

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 79
июнь
2013

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ПЛУТЕНКО Т.А., В'ЮНОВ О.І., БЕЛОУС А.Г. Вплив температури окиснення на електрофізичні властивості в системі твердих розчинів $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 75
- ЯНКО О.Г. Хімічні перетворення у системі $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$ 79
- ДАВИДЕНКО Ю.М., ДІХЕРТ С., ДЕМЕШКО С.О., МАЙЕР Ф., ПАВЛЕНКО В.О., ФРИЦЬКИЙ І.О. Синтез, будова та магнітні властивості координаційного полімеру міді (II) з 1*H*-піразолом 85
- ТЕСЛЮК О.І., ДОГА П.Г., КОНДРАТЬЄВА Р.В., НОВІКОВА Н.С., МСІШКОВА С.Б. Фотолюмінесцентні властивості комплексів Eu(III) і Tb(III) з похідними оксибензойної кислоти 92
- БРИЧКА С.Я., КОТЕЛ Л.Ю., ОРАНЬСКА О.І., БРИЧКА А.В., ЧЕРНЯВСЬКА Т.В. Модифікування алюмосилікатних нанотрубок діоксидом церію 97
- КУРТА С.А., ТАТАРЧУК Т.Р., МИКИТИН І.М. Кристалоквазіхімічний механізм каталізу окисного хлорування етену 101

Електрохімія

- КРУПЕННИКОВА О.С., ПІРСЬКИЙ Ю.К., ГАЙДІН А.В., ІВАНЕНКО І.М., ДОНЦОВА Т.А. Електрокаталізатори відновлення кисню на основі багатошарових вуглецевих нанотрубок, модифікованих оксидами кобальту та нікелю 107
- КОЛОМИЦЕВ Д.В. Електрохімічне окиснення фенолу на допованому діоксиді олова 111
- НАКОНЕШНА Є.П., НОВОСЕЛОВА І.А., БИКОВ В.М. Електрохімічний синтез нановолокон карбиду вольфраму 115

Органічна хімія

- ІВАНЧЕНКО Д.Г., НАЗАРЕНКО М.В., РОМАНЕНКО М.І., ПАХОМОВА О.О. Синтез та фізико-хімічні властивості 1,8-дизаміщених теоброміну — потенційних біоактивних сполук 117
- БІЛА Н.І., БІЛИЙ О.В. Кінетика реакції моно- і дигідроксибензойних кислот з азотцентованими радикалами в системі вода—диметилсульфоксид 124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ПЛУТЕНКО Т.А., В'ЮНОВ О.І., БЕЛОУС А.Г. Влияние температуры окисления на электрофизические свойства в системе твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 75
- ЯНКО О.Г. Химические превращения в системе $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$ 79

ДАВИДЕНКО Ю.М., ДИХЕРТ С., ДЕМЕШКО С.О., МАЙЕР Ф., ПАВЛЕНКО В.А., ФРИЦКИЙ И.О. Синтез, строение и магнитные свойства координационного полимера меди (II) с 1 <i>H</i> -пиразолом	85
ТЕСЛЮК О.И., ДОГА П.Г., КОНДРАТЬЕВА Р.В., НОВИКОВА Н.С., МЕШКОВА С.Б. Фотолюминесцентные свойства комплексов Eu(III) и Tb(III) с производными оксибензойной кислоты	92
БРИЧКА С.Я., КОТЕЛ Л.Ю., ОРАНСКАЯ Е.И., БРИЧКА А.В., ЧЕРНЯВСКАЯ Т.В. Модифицирование алюмосиликатных нанотрубок диоксидом церия	97
КУРТА С.А., ТАТАРЧУК Т.Р., МИКИТИН И.М. Кристаллоквазихимический механизм катализа окислительного хлорирования этена	101

Электрохимия

КРУПЕННИКОВА О.С., ПИРСКИЙ Ю.К., ГАЙДИН А.В., ИВАНЕНКО И.Н., ДОНЦОВА Т.А. Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных оксидами кобальта и никеля	107
КОЛОМЫЦЕВ Д.В. Электрохимическое окисление фенола на допированном диоксиде олова	111
НАКОНЕШНАЯ Е.П., НОВОСЕЛОВА И.А., БЫКОВ В.Н. Электрохимический синтез нановолокон карбида вольфрама	115

Органическая химия

ИВАНЧЕНКО Д.Г., НАЗАРЕНКО М.В., РОМАНЕНКО Н.И., ПАХОМОВА О.А. Синтез и физико-химические свойства 1,8-дизамещенных теобромона — потенциальных биоактивных соединений	117
БЕЛАЯ Н.И., БЕЛЫЙ А.В. Кинетика реакции моно- и дигидроксibenзойных кислот с азот-центрированными радикалами в системе вода—диметилсульфоксид	124

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

PLUTENKO T.A., VYUNOV O.I., BELOUS A.G. Effect of oxidation temperature on the electrophysical properties in the solid solution system $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	75
JANKO O.G. Chemical transformations in the system $\text{OsO}_4-\text{S}_2\text{Cl}_2-\text{Se}-\text{KCN}-4\text{-CNPY}$	79
DAVYDENKO Y.M., DIECHERT S., DEMESHKO S.O., MEYER F., PAVLENKO V.A., FRITSKII I.O. Synthesis, structure and magnetic properties of copper(II) coordination polymer with 1 <i>H</i> -pyrazole	85
TESLYUK O.I., DOGA P.G., KONDRAT'YEVA R.V., NOVIKOVA N.S., MESHKOVA S.B. Photoluminescent properties of Eu(III) and Tb(III) complexes with oxybenzoic acid derivatives	92
BRICHKA S.Ya., KOTEL L.Yu., ORANSKAYA Ye.I., BRICHKA A.V., CHERNYAVSKAYA T.V. Aluminosilicate nanotubes modification with cerium dioxide	97
KURTA S.A., TATARCHUK T.R., MYKITYN I.M. Crystalquasichemical mechanism of catalysis oxidative chlorination of ethene	101

Electrochemistry

KRUPENNIKOVA O.S., PIRSKII Yu.K., GAYDIN A.V., IVANENKO I.N., DONTSOVA T.A. Oxygen reduction electrocatalysts based on multilayer carbon nanotubes modified with cobalt and nickel oxide	107
KOLOMYTSEV D.V. Electrochemical oxidation of phenol on doped tin oxide	111
NAKONESHNAYA Ye.P., NOVOSELOVA I.A., BYKOV V.N. Electrochemical synthesis of nanofibers of tungsten carbide	115

Organic Chemistry

IVANCHENKO D.G., NAZARENKO M.V., ROMANENKO N.I., PAKHOMOVA O.A. Synthesis and physico-chemical properties of 1,8-disubstituted theobromine — the potential of bioactive compounds	117
BELAYA N.I., BELYI A.V. The reaction kinetics of mono- and dihydroxybenzoic acid with nitrogen-centered radicals in the water—dimethyl sulfoxide system	124

УДК 546.82'87'43'32/621.316.723.2:[621.316.825.2]

Т.А.Плутенко, О.И.Вьюнов, А.Г.Белоус

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$**

Твердые растворы системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ синтезированы методом твердофазных реакций. Спекание керамических образцов проведено в восстановительной атмосфере N_2/H_2 с последующим окислением на воздухе. Исследовано влияние температуры окисления на эффект ПТКС керамических образцов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. С помощью метода электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии найдено распределение основных элементов керамики в объеме и на границе зерен. Установлено, что с увеличением температуры окисления керамики в интервале 600—1000 °С значения величин минимального и максимального сопротивлений возрастают. Показано, что с увеличением температуры окисления твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ потенциальный барьер на границах зерен растет.

ВВЕДЕНИЕ. Материалы на основе сегнетоэлектрического титаната бария, обладающие эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), широко применяются в качестве пьезоэлектрических преобразователей, датчиков температуры, саморегулируемых нагревателей и т.д. [1]. Титанат бария при комнатной температуре является сегнетоэлектриком с тетрагональной структурой перовскита. При температуре Кюри ($T_C = 120^\circ\text{C}$) он переходит в кубическую параэлектрическую фазу. Для повышения температуры Кюри BaTiO_3 обычно добавляют небольшое количество титаната свинца PbTiO_3 . Однако свинецсодержащие материалы характеризуются высокой токсичностью и запрещены для использования в электронной технике [2]. Поэтому на сегодняшний день важным является синтез и исследование бессвинцовых материалов, характеризующихся высокой температурой сегнетоэлектрического перехода T_C . Одной из таких перспективных систем является твердый раствор $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [3]. Было показано [4], что полупроводниковые свойства в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ обусловлены частичным восстановлением ионов титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) при спекании керамики в восстановительной атмосфере. Отмечено, что при дополнительном отжиге керамики в воздушной атмосфере в системе возникает эффект ПТКС. Хейвангом предложена мо-

дель для описания эффекта ПТКС в полупроводниковом титанате бария [5]. Согласно данной модели, на границах зерен керамики находятся акцепторы электронов, состоящие из сорбированных атомов кислорода. Акцепторы захватывают электроны проводимости с образованием потенциального барьера на границах зерен, приводящего к появлению эффекта ПТКС. Исходя из сказанного выше можно сделать вывод, что ПТКС-эффект в твердых растворах на основе титаната бария чувствителен к режимам окисления керамики. В литературе ограничены данные о влиянии окисления на электрофизические свойства керамики в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Цель данной работы — синтез и исследование влияния температуры окисления в интервале 600—1000 °С на ПТКС-эффект в твердых растворах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

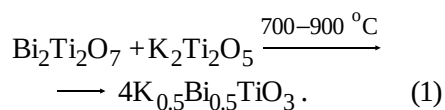
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ проводили методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали K_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 и TiO_2 квалификации ос.ч. Порошки перемешивали в течение 4 ч в присутствии этанола в шаровой мельнице. Высушенные при 100—120 °С порошки были просеяны через капроновое сито. Образцы обжигали в температурном интервале 950—1000 °С в течение 4 ч. Обожженные порошки прессовали с использованием 10%-го поливинилово-

го спирта в таблетки (10 мм в диаметре и 2 мм толщиной) при давлении 150 МПа. Таблетки спекали в потоке смеси газов N_2/H_2 (99.5:0.5) в температурном диапазоне 1100—1200 °С с последующим окислением при охлаждении в интервале температур 600—1000 °С. Алюминиевые электроды наносили на поверхности образцов методом вжигания алюминиевой пасты. Скорости нагрева и охлаждения для всех образцов составляли 300 °С/ч.

Полученные фазы исследовали в интервале температур 20—1100 °С методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DRON-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). Дифрактограммы были получены в диапазоне $2\Theta = 10$ —150° с размером шага $\Delta 2\Theta = 0.02^\circ$ и временем съемки 10 с на точку. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (для 2Θ) и Al_2O_3 NIST SRM 1976 (для интенсивности).

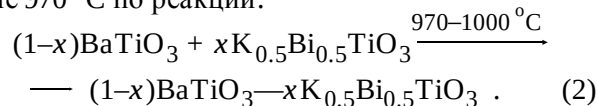
Температурная зависимость электрического сопротивления образцов измерена в диапазоне температур 20—400 °С. Данные импедансометрических исследований получены с помощью 1260 Impedance / Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 1 Гц до 1 МГц. Микроструктуру керамики исследовали, применяя сканирующий электронный микроскоп JSM 6510 JEOL (Япония) с системой энергодисперсионного рентгеновского анализа EDX JED-2201.

Методом рентгенофазового анализа показано, что образование однофазного продукта твердого раствора системы $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ происходит в температурном интервале 970—1000 °С. Нами было показано ранее, что промежуточными фазами при синтезе твердых растворов $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ являются полтитанаты $BaTi_4O_9$, Ba_2TiO_4 , $Bi_{12}Ti_{20}O_{70}$, $Bi_2Ti_2O_7$, K_2TiO_3 , $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_2O_5$ [6]. В системе $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ при синтезе происходит параллельное образование титаната бария и титаната калия-висмута. Фаза $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ формируется в температурном интервале 700—900 °С по реакции:

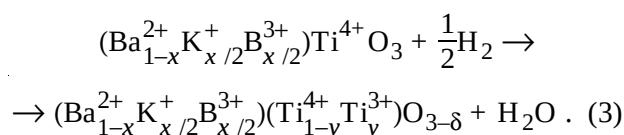


Образование конечного продукта твердого раствора $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ происходит при температуре выше 970 °С по реакции:

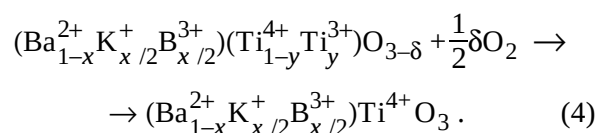
$xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ происходит при температуре выше 970 °С по реакции:



Эффект ПТКС в данной системе материалов обусловлен наличием полупроводниковых свойств в объеме зерна и диэлектрических — на границе. Для придания полупроводниковых свойств проводят спекание материалов в восстановительной атмосфере. При этом происходит частичное восстановление титана и материал приобретает полупроводниковые свойства:



Для придания диэлектрических свойств на границах зерен проводят последующее окисление восстановленных образцов в атмосфере воздуха:



С помощью метода электронной микроскопии с применением энергодисперсионного анализа исследована поверхность керамических образцов системы $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (рис. 1). Установлено, что с увеличением концентрации титаната калия-висмута размер зерен уменьшается. Карты распределения основных элементов показали отсутствие существенной разницы в концентрации их на границе и в объеме керамических зерен. В то время как для кислорода наблюдается увеличение его концентрации на

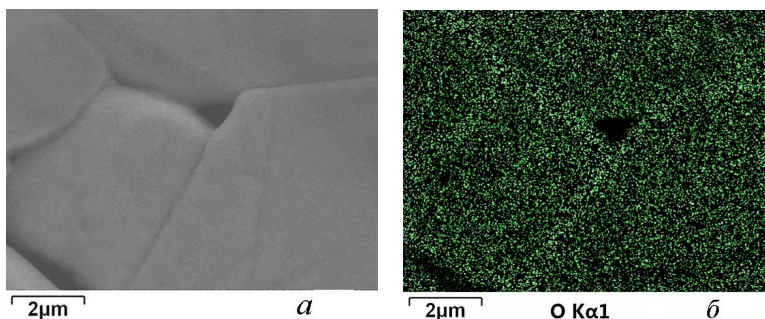


Рис. 1. Микрофотография (а) и карты распределения кислорода (б) керамического образца $Ba_{0.9}K_{0.05}Bi_{0.05}TiO_3$.

границах зерен, что подтверждается наличием более светлых областей на рис. 1, б. Такое распределение кислорода согласуется с предложенным механизмом образования эффекта ПТКС в данной системе материалов (уравнения (3), (4)).

На рис. 2 представлена температурная зависимость сопротивления для твердого раствора $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$, окисленного при разных температурах в интервале 600—1000 °С. При окислении на воздухе кислород концентрируется на границах зерен керамики, образуя диэлектрическую оболочку зерна (уравнение (4)), что приводит к появлению потенциального барьера на

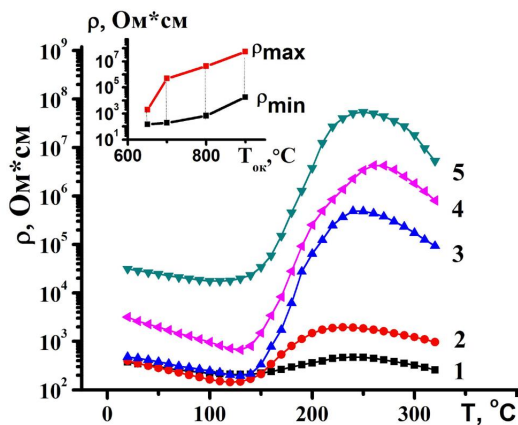


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления керамических образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$, окисленных при 600 (1); 650 (2); 700 (3); 900 (4) и 1000 °С (5). Вставка: зависимость максимальных $\rho_{\max}$ и минимальных $\rho_{\min}$ значений сопротивления от температуры окисления.

границах зерен. Установлено, что удельное сопротивление возрастает с увеличением температуры окисления керамики. Показано, что минимальное значение соотношения $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ характерно для керамики, окисленной при 600 °С. На рис. 2 видно, что наибольшая величина $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ при наименьшем начальном сопротивлении наблюдается у материалов, окисленных при 700 °С. Увеличение сопротивления с ростом температуры окисления объясняется увеличением плотности акцепторных состояний кислорода на границе зерен.

С использованием модели Хэйванга проведен расчет потенциального барьера на границах зерен (Φ_0) по методике [5, 7]. На рис. 3 приведено изменение величины потенциального барье-

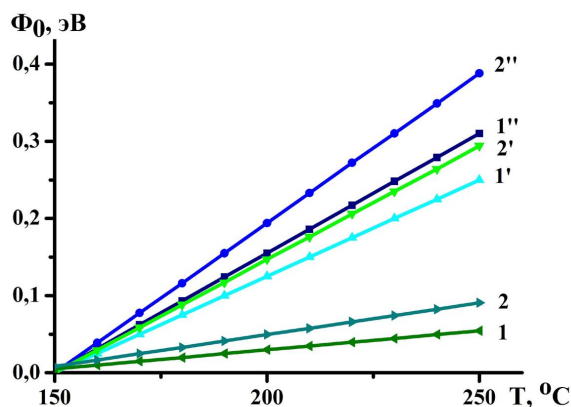


Рис. 3. Температурная зависимость величины потенциального барьера керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0.1$ (1), 0.2 (2)), окисленной при 600 (1', 2'); 700 (1'', 2'') и 900 °С (1''', 2''').

ра на границе зерен ПТКС-керамики, окисленной при различных температурах, в зависимости от содержания калий-висмут титаната. С увеличением концентрации калий-висмут титаната и температуры окисления величина потенциального барьера повышается (рис. 3), что является причиной роста удельного сопротивления керамики (рис. 2). Такую зависимость можно объяснить увеличением количества сорбированного кислорода на границах зерен и, как следствие, увеличением толщины окисленного диэлектрического слоя на поверхности зерен с ростом температуры окисления.

ВЫВОДЫ. Таким образом, проведенные исследования показали, что эффект ПТКС в системе твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ образуется за счет полупроводникового ядра и окисленного диэлектрического слоя на границе керамических зерен. Обнаружено, что с увеличением температуры окисления в интервале 600—1000 °С удельное сопротивление материалов возрастает. Было определено, что величина потенциальных барьеров на границах зерен увеличивается с повышением температуры окисления, что связано с увеличением толщины окисленного слоя на поверхности зерен. Показано, что оптимальное соотношение $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ наблюдается у материалов, окисленных при температуре 700 °С.

РЕЗЮМЕ. Тверді розчини системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ синтезовано методом твердофазних реакцій. Спінання керамічних зразків проведено у від-

новній атмосфері N_2/H_2 з наступним окисненням на повітрі. Досліджено вплив температури окиснення на ефект ПТКО керамічних зразків системи $(1-x) \cdot BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$. За допомогою методів електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії знайдено розподіл основних елементів кераміки в ядрі та на границі зерен. Встановлено, що зі збільшенням температури окиснення кераміки в інтервалі 600—1000 °C значення величин мінімального та максимального опорів зростає. Показано, що із збільшенням температури окиснення твердих розчинів $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ потенційний бар'єр на границях зерен зростає.

SUMMARY. Solid solutions of $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ system were synthesized by solid state reaction technique. Sintering of ceramic samples were carried out in a reducing atmosphere of N_2/H_2 with subsequent oxidation in air. The influence of oxidation temperature on PTCR effect in ceramic samples of $(1-x) \cdot BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ was investigated. The electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy show the distribution of the main elements of ceramics in bulk and at the grain boundary. It was found that with

increasing in oxidation temperature in the range of 600—1000 °C the values of the minimum and maximum resistance of ceramics increase. It was shown that with increasing in oxidation temperature of $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ potential barrier at the grain boundaries increases.

ЛИТЕРАТУРА

1. Okazaki K. Ceramic Engineering for Dielectrics. - Tokyo: Gakken-Sha Publ. Co., 1983.
2. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. Europ. Union. -2003. -L 37. -P. 19—23.
3. Leng S., Li G., Zheng L. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2009. -92, № 11. -P. 2772—2775.
4. Xiang P.H., Harinaka H., Takeda H. et al. // J. Appl. Phys. -2008. -104, № 9. -P. 094108.
5. Heywang W. // J. Amer. Ceram. Soc. -1964. -47. -P. 484—490.
6. Плутенко Т.А., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 11 -P. 20—24.
7. Heywang W. // Solid-State Electronics. -1961. -3, № 1. -P. 51—58.

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

Поступила 10.12.2012

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$

Рассмотрены химические превращения в системе $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$ и получены родственные комплексные соединения — тиоселенохлориды составов $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I) и $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (II), из которых методами цианирования синтезированы цианопроизводные $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ (III) и $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$ (IV) соответственно. Комплекс I является “прекурсором”, формирующим общий для всех соединений ряда кластерный остов $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$. Химические взаимодействия рассмотрены с учетом состава реакционной среды и донорных свойств лигандов, усиливающих в ряду $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Расчет структур и эффективных зарядов на атомах позволил объяснить особенности координации лигандов и установить степень окисления центрального атома в ряду комплексов I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

ВВЕДЕНИЕ. Систематические исследования комплексообразования металлов в молекулярных растворах и/или расплавах систем Chal—Hal (где $\text{Chal} = \text{S, Se}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) позволили установить закономерности изменений в них состава халькогенгалогенидных соединений, которые могут являться потенциальными лигандами в образующихся комплексах. Металл в таких превращениях в зависимости от исходного состояния может либо сохранять имеющуюся степень окисления, либо восстанавливаться ($\text{Os}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Os}^{\text{IV}}$, $\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}$), либо окисляться ($\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{\text{III}}$, $\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{\text{IV}}$, $\text{Mo(W)}^0 \rightarrow \text{Mo(W)}^{\text{V}}$), как продемонстрировано в работах [1—6]. В свою очередь, получающиеся халькогенгалогенидные соединения отличаются разнообразием. В средах моногалогенидов халькогенов с избытком халькогена при температурах до 100°C возможна фиксация галогенид-ионов Hal^- , халькогенид-ионов Chal^{2-} , полихалькогенид-ионов Chal_n^{2-} в качестве потенциальных лигандов, а также сольватоконформационное с участием молекул $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$ и ChalHal_2 . При температурах порядка 200°C наблюдается термораспад галогенидов халькогенов $\text{Chal}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}_n^0 + \text{Chal}_n\text{Hal}_m$ и образование кластерных халькогенгалогенидов металлов, в формировании которых наиболее существенную роль играют полидентатные лиганды: одноатомные ($\mu\text{-Chal}^{2-}$, $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$), двухатомные гантели ($\mu\text{-Chal}_2^{2-}$), полимерные цепочки ($\mu\text{-Chal}_n^{2-}$). В присутствии избытка галогенов образуются ди- и тетрагалогениды (ChalHal_2 , ChalHal_4), хорошо известные как лиганды в комплексах ме-

таллов III–VIII групп Периодической системы [7, 8]. Таким образом, состав реакционной среды и формирование в ней определенных потенциальных лигандов определяют два фактора — соотношение Chal и Hal в исходных средах и температура синтеза.

Сложные химические взаимодействия в системе $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}$ относятся к типичному случаю синтеза по методу “возникающих” реагентов, где лиганды формируются в процессе синтеза. В этой системе были получены тиоселенохлориды составов $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ и $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$. Методами цианирования из них получены цианопроизводные соответственно $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ и $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$. Известны структуры всех четырех комплексов, однако ни методом РСА поликристалла (для тиоселенохлоридов), ни РСА на монокристаллах (для цианопроизводных) не удалось полностью охарактеризовать эти соединения. В настоящей работе поставлена задача рассмотреть превращения в ряду этих близких по структуре комплексов с целью получения данных об электронном состоянии центрального атома осмия и природе лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I). При 100°C тетраоксид осмия реагирует с 22 %-м раствором Se в S_2Cl_2 с выделением газообразного SO_2 и образованием темно-коричневого мелкокристаллического диамагнитного порошка комплекса I, не содержащего кислорода. Соединение I имеет биядерную кластерную структуру (рисунок) [9], в которой атомы осмия связаны мостиковыми фраг-

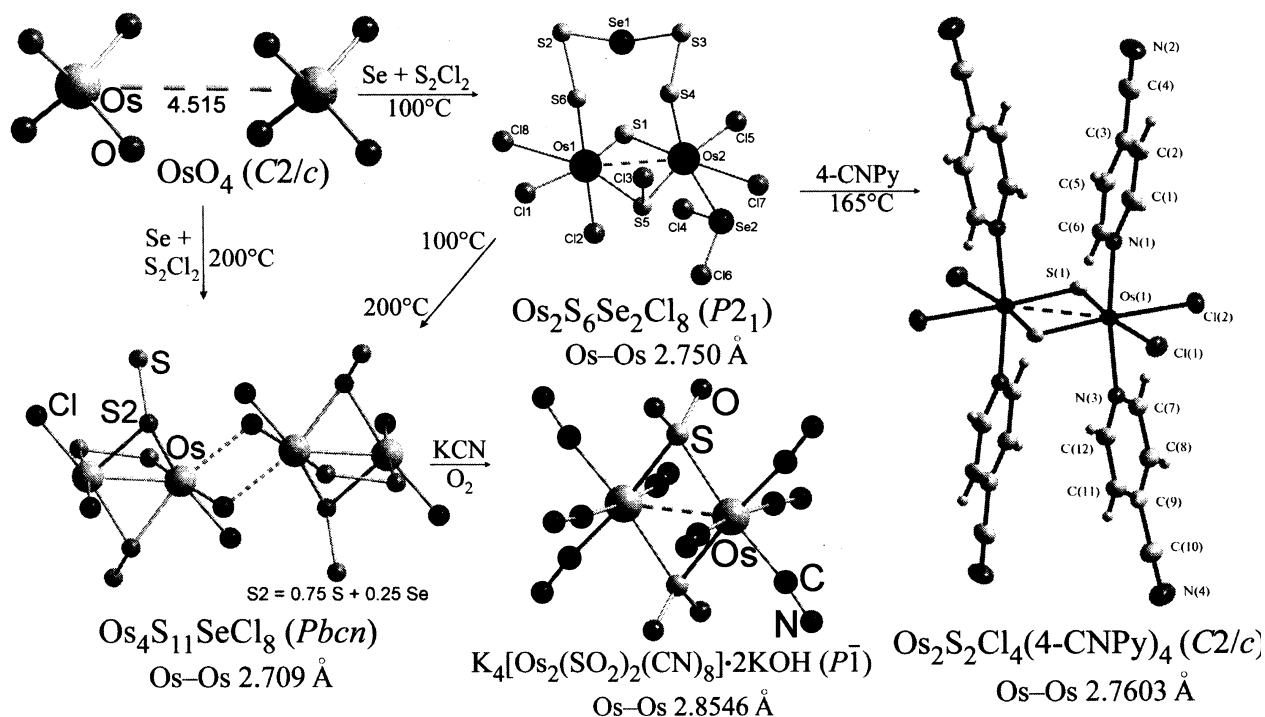


Схема химических превращений в системе OsO₄—S₂Cl₂—Se—KCN—4-CNPy.

ментами $\mu\text{-S}$ и $\mu\text{-SCl}$, лежащими в экваториальной плоскости, там же расположены и четыре иона хлора. Шестикоординационное окружение атомов осмия дополняют находящиеся в аксиальном положении ион хлора, нейтральный лиганд SeCl₂ и своеобразное “коромысло” — пятичленная цепочка $\mu\text{-S}_4\text{Se}$. Расстояние между атомами осмия равно 2.75 Å, что свидетельствует о наличии связи Os—Os.

Реакция образования комплекса I сопровождается снижением степени окисления осмия, установить которую не позволяет сложный состав соединения. Ранее в халькогенгалогенидных средах с избытком галогена были получены комплексы [ChalHal₃]₂[OsHal₆], где Os(IV) [1, 10]. Однако известны и соединения с промежуточными степенями окисления осмия, полученные в реакциях OsO₄ с хлорсодержащими реагентами [1]. При синтезе соединения I сера и селен претерпевают следующие процессы: окисления — $\text{S}^{+1}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}^{+4}\text{O}_2$, $\text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{+2}\text{Cl}_2$, восстановления — $\text{S}^{+1}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}^{2-}$, $\text{S}^{+1}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}^0$ и полимеризации — $\text{S}^{2-} + \text{S}(\text{Se}) \rightarrow \text{S}_n(\text{Se})^{2-}$.

ИК-спектр многоатомного несимметричного соединения I сложен, однако, используя фраг-

ментарный подход, удастся: вычленив набор частот, характерный для координированного лиганда SeCl₂ ($\nu_s(\text{Se-Cl})$ — 407 см⁻¹, $\nu_{as}(\text{Se-Cl})$ — 389 см⁻¹, $\delta(\text{Cl-Se-Cl})$ — 147 см⁻¹) в комплексах PdCl₂(SeCl₂)₂ и PtCl₄(SeCl₂)₂ [11]; отнести частоты 465, 438 см⁻¹ к мостиковому фрагменту $\mu\text{-S}^{2-}$ [1]; слабые частоты 358, 345 см⁻¹ лежат в области колебаний S—Se в молекуле S₄Se₄ [12] и их можно отнести к фрагменту $\mu\text{-S}_4\text{Se}$. Частота 321 см⁻¹ характерна для валентных колебаний Os—Cl в комплексах осмия [13], а 227 см⁻¹ — для валентных колебаний Os—Se [14].

Os₄S₁₁SeCl₈ (II). При нагревании тетраоксида осмия в 22 %-м растворе Se в S₂Cl₂ до 200 °C с выделением газообразного SO₂ образуется черный диамагнитный порошок комплекса II. Он является линейным полимером (рисунок) [15], состоящим из биядерных кластерных молекул, в которых атомы осмия связаны посредством двух мостиков $\mu\text{-(} > \text{S}(\text{Se}) = \text{S)}$ в экваториальной плоскости и фрагментом $\mu\text{-(}-\text{S}-\text{S}-)$, находящемся в аксиальном положении. Шестикоординационное окружение атома осмия дополняется двумя ионами хлора (Os—Cl 2.385 и 2.469 Å). За счет связи с третьим ионом хлора из соседней моле-

кулы (Os–Cl 2.541 Å) формируется полимерная структура комплекса II. Расстояние Os–Os 2.708 Å свидетельствует о наличии одинарной связи металл–металл.

Несмотря на сложность ИК-спектра комплекса II сходная с комплексом I структура остова позволяет сравнивать спектры этих соединений и облегчает отнесение колебаний. Так, полосы поглощения 547 и 583 см⁻¹, отсутствующие в ИК-спектре соединения I и близкие по значению к колебаниям S–S в дисульфидном анионе $\mu\text{-S}_2^{2-}$, можно отнести к фрагментам $\mu\text{-(–S–)}$ и $\mu\text{-(>S=S)}$. Вместе с тем отсутствие в спектре набора частот для фрагмента SeCl₂ подтверждает правильность такого отнесения. Полосы 400 и 380 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям связи Os–S, близким по значению к хромофору OsS₆ [14]; 327, 275 см⁻¹ — к валентным колебаниям связи Os–Cl в хлорокомплексах осмия [13].

С повышением температуры синтеза со 100 до 200 °C в среде S₂Cl₂–Se происходят превращения комплекса I: в нем увеличивается содержание халькогена (в соединении II соотношение Chal : Cl = 1.5, в I — 1.0), что связано с появлением элементарной серы в реакционном расплаве за счет термораспада монохлорида серы и образования полисульфидов. Изменяется также лигандное окружение: пятичленный халькогенидный цепочечный лиганд распадается $\mu\text{-S}_4\text{Se} \rightarrow \mu\text{-(–S–)}$, относительно слабосвязанный нейтральный лиганд SeCl₂ отщепляется, мостиковые сульфидные фрагменты $\mu\text{-S}$ и $\mu\text{-S–Cl}$ превращаются в дисульфидные $\mu\text{-(>S=S)}$ или тиоселенидные $\mu\text{-(>Se=S)}$. При этом в соединении II остается кластерный остов [Os($\mu\text{-S}$)₂Os]. Таким образом, в реакционной среде S₂Cl₂–Se при 100 °C формируется своеобразный “прекурсор” — Os₂Chal₈Cl₈, который при дальнейшем нагревании до 200 °C образует продукт Os₄Chal₁₂Cl₈, сохраняющий основную кластерную структуру [Os($\mu\text{-S}$)₂Os] с длиной связи Os–Os 2.7 Å.

Os₂S₂Cl₄(4-CNPy)₄ (III). При взаимодействии с 4-цианопиридином (4-CNPy) при 165 °C порошок комплекса I превращается в темно-зеленые кристаллы комплекса III (рисунок). Соединение III имеет биядерную структуру [9], в которой два атома осмия связаны двумя $\mu\text{-S}_2^{2-}$ мостиками, лежащими в экваториальной плоскости. Около каждого атома осмия имеются также: в

цис-положении два иона хлора и в транс-положении две молекулы 4-CNPy, которые координируются к атому осмия через атомы азота пиридинового кольца. Расстояние между атомами осмия равно 2.76 Å, что свидетельствует о наличии одинарной связи Os–Os и сохранении целостности кластерного остова [Os($\mu\text{-S}$)₂Os]. Это химическое превращение сопровождается вытеснением молекулами 4-CNPy из координационной сферы атомов осмия комплекса I халькогенсодержащих лигандов: молекулы SeCl₂ и “кормысла” $\mu\text{-S}_4\text{Se}$, а также одного иона хлора. Последнее противоречит правилу замены, к тому же в соединении I длина связи Os–Cl_{транс} 2.343 Å, то есть короче, чем Os–Cl_{цис} — 2.493 и 2.543 Å.

K₆Os₂S₂O₆(CN)₈ (IV). Нагревание порошка комплекса II в растворе KCN превращает его в коричневые кристаллы комплекса IV. Последний имеет биядерное молекулярное строение с двумя мостиковыми SO₂-группами [16]. Расстояние между атомами осмия (2.85 Å) длиннее связи Os–Os в металле, что свидетельствует об отсутствии этой связи в комплексе IV. По четыре CN-группы связаны с каждым из атомов осмия через атомы углерода (Os–C 2.0 Å). Два атома серы дополняют координационное окружение осмия до шести. Четыре атома кислорода (из шести) расположены около атомов серы в пределах длины связи S–O (1.43 Å); остальные два атома не входят во внутреннюю сферу комплекса и могут принадлежать сольватированным молекулам воды или гидроксида калия. Исследования замещения ионов калия (O–K) определили, что четыре атома калия являются внешнесферными катионами, а остальные два, которые не входят в сферу комплекса IV, принадлежат молекулам KOH. При таком распределении ионов калия заряд аниона [Os₂(SO₂)₂(CN)₈]⁷⁻ равен четырем и комплекс IV имеет вид K₄[Os₂(SO₂)₂(CN)₈]·2KOH.

Химическое превращение комплекса II в комплекс IV происходит путем замещения мостиковых лигандов $\mu\text{-(–S–)}$ и ионов хлора на ионы цианида, а также окисления мостиковых лигандов $\mu\text{-(>S=S)}$ и $\mu\text{-(>Se=S)}$ до $\mu\text{-SO}_2$. Здесь также сохраняется центральный металлхалькогенидный фрагмент [Os($\mu\text{-S}$)₂Os], с той лишь разницей, что условия способствуют окислению мостиковых атомов серы до SO₂ без сохранения связи металл–металл.

Как было сказано выше, с помощью РСА в ряду этих близких по структуре комплексов I–IV, за исключением соединения III, не удалось полностью охарактеризовать электронное состояние центрального атома осмия, заряды лигандов и характер их координации, а ведь они взаимозависимы. Для получения дополнительной информации, характеризующей природу лигандов в комплексах I–IV, расчетными методами B3LYP, B3PW91 и MP2 [17] были рассчитаны структуры и эффективные заряды на атомах соединений.

В комплексе I, где атомы осмия находятся в шестикООрдинационном неравноценном окружении, есть неопределенность со степенью окисления осмия и установлением природы лигандов. Так, если около атома Os1 (рисунок) находится шесть отрицательно заряженных лигандов, то это однозначно определяет его состояние как Os^{VI}. Около атома Os2 — пять отрицательно заряженных лигандов, что формально соответствует состоянию Os^V. Трудно объяснить разновалентность двух атомов осмия в этом соединении, имеющем связь Os–Os. Необычным, неизвестным ранее для комплексов является фрагмент μ -SCl, в котором расстояние S–Cl превышает длину связи 2.0–2.07 Å в соединениях серы с хлором, а также сумму ковалентных радиусов серы и хлора. Вместе с тем известны комплексы Re₃S₇Hal₇ (где Hal — Cl, Br) [2, 18], в которых ионы галогенидов расположены в углублении, образованном тремя атомами серы. Подобную “удобную” позицию для размещения иона Cl[–] образуют атомы S6, Se1 и S4 из пятичленной цепи лиганда S₄Se (рисунок), где атомы халькогенов расположены под углами ~90° и образуют “углубление” над экваториальной плоскостью, в котором и располагается Cl[–], по-видимому, слабосвязанный с атомом серы из мостика. Если это предположение верно, то тогда оба атома осмия находятся в состоянии Os^{VI}. Не совсем ясно также и состояние “кормысла” μ -S₄Se. Если этот фрагмент — нейтральный лиганд, то имеем Os^V и Os^{IV} соответственно.

Для комплекса I были рассчитаны несколько вариантов структур с различным размещением атомов хлора. Оптимальным оказался вариант экспериментальной структуры (рисунок), для которой рассчитали эффективные заряды на атомах. Для осмия они близки (–0.95 и –1.09 e),

что свидетельствует об однотипности атомов металла. Положительные заряды на атомах селена вызваны переносом электронной плотности на соседние атомы серы (фрагмент S₄Se) или хлора и осмия (фрагмент SeCl₂). В последнем случае перенос Se → Cl особенно ощутим и на селене имеется положительный заряд +0.75 e, тогда как перенос Se → S повышает заряд на селене всего до +0.25 e.

Величина эффективного заряда на атомах хлора для фрагмента SeCl₂ составляет –0.16 и –0.17 e и превышает таковую (–0.12 и –0.14 e) в связях Os–Cl. Эффективные заряды в свободной молекуле SeCl₂ равны +0.36 e для селена и –0.18 e для хлора. При координации заряд на селене резко возрастает, так как электронная плотность переносится с этого атома, а состояние атомов хлора изменяется мало.

Эффективные заряды на атомах серы во фрагментах μ -S и μ -SCl высоки — +0.61 и +0.62 e соответственно. И если фрагмент μ -S^{2–} однозначно характеризуется как сульфидный анион, то практически равный ему по эффективному заряду атом серы во фрагменте μ -SCl также, предположительно, позволяет рассматривать его как сульфидный, а атом Cl3 — как анион Cl[–]. Хотя эффективные заряды на атомах серы во фрагменте S₄Se почти в два раза ниже — +0.36 e, вряд ли его следует рассматривать как нейтральный, так как в комплексе III заряд на однозначно сульфидных атомах серы равен +0.31 e. Таким образом, оба атома осмия находятся в этом соединении в состоянии Os^{VI} и комплекс можно представить в виде [Os₂S₆Se₂Cl₇]⁺Cl[–].

Нет полной определенности со степенью окисления осмия и в комплексе II, где по два отрицательных заряда несут ионы хлора и анионы μ -(>S=S)^{2–} (или μ -(>S=S)^{2–} и μ -(>Se=S)^{2–}) (рисунок). При нулевом заряде гантели μ -(–S–S–) имеем Os^{IV}, если же это дисульфидный анион μ -S₂^{2–}, то Os^V. К сожалению, расчетов структуры и эффективных зарядов на атомах для комплекса II провести не удалось, поэтому состояние осмия в этом комплексе принято условно как Os^V.

При обработке металл-халькогенидных кластеров I и II цианидсодержащими реагентами происходит замена лигандов с сохранением кластерной структуры комплекса. При этом, как известно, цианид-ион замещает все лиганды, а циано-

пиридин действует избирательно, вытесняя только халькогенсодержащие лиганды и сохраняя галогениды в составе комплекса.

Однако при синтезе соединения III молекула 4-цианопиридина вытеснила ион хлора (Cl^-) из внутренней сферы комплекса I, при сохранении кластерного остова $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$ с длиной связи Os–Os 2.70 Å. Степень окисления осмия в комплексе III, где оба атома металла находятся в равноценном окружении двух ионов хлора, двух анионов $\mu\text{-S}^{2-}$ и двух нейтральных лигандов 4-CNPy, однозначно устанавливается как Os^{IV} . Такая замена может быть результатом внутрисферных превращений, вызванных изменением электронного состояния атома осмия ($\text{Os}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Os}^{\text{IV}}$), и *транс*-влиянием молекулы 4-CNPy. Расчеты показали участие дисперсионного взаимодействия пиридиновых колец в формировании структуры комплекса III. Заряд на атомах осмия $-0.21 e$, что немного ниже, чем в комплексе I ($-1.09 e$), где Os^{VI} . Заряд на однозначно сульфидных атомах серы равен $+0.31 e$.

В комплексе IV при Os^{II} заряд лиганда SO_2 должен быть равен нулю, а при Os^{IV} — это фрагмент SO_2^{2-} . Рассчитаны структуры и эффективные заряды атомов для вариантов соединения IV с анионами $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{2-}$, $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{4-}$ и $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{6-}$. Вариант аниона $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{4-}$ с расстоянием Os–Os 3.00 Å, с учетом того, что метод B3LYP переоценивает межатомные расстояния, дает наилучшее совпадение с экспериментальной структурой. Высокий положительный заряд $+0.88 e$ на атомах серы является результатом влияния атомов кислорода, так как окисление комплекса II в реакции синтеза произошло за счет атомов серы, не изменивших все же своего мостикового положения. Расстояние Os–S равно 2.26 Å, что существенно ниже суммы ковалентных радиусов атомов (2.49 Å). Заряд на атомах осмия составляет $-0.37 e$, что близко к величине заряда $-0.21 e$ на атомах осмия в комплексе III при Os^{IV} .

Таким образом, рассмотрен ряд родственных соединений — комплексов I–IV, где комплекс I является “прекурсором”, формирующим кластерный остов $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$, общий для всех соединений ряда. Химические взаимодействия рассмотрены с учетом состава реакционной среды и донорных свойств лигандов, усиливающих-

ся в ряду $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Расчет структур и эффективных зарядов на атомах позволил пролить свет на особенности координации лигандов и установить степень окисления центрального атома в ряду комплексов I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

Автор благодарит З.А.Фокину, А.А.Фокина, П.Ю.Демченко, Ю.В.Миронову, Л.Б.Харькову за помощь в работе.

РЕЗЮМЕ. Вивчено хімічні перетворення у системі $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$ та одержано споріднені комплексні сполуки — тіоселенохлориди складів $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I) та $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (II), з яких методами ціанування синтезовано ціанопохідні $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4\text{-(4-CNPy)}_4$ (III) та $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$ (IV) відповідно. Комплекс I є “прекурсором”, який формує загальний для всіх сполук ряду кластерний остов $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$. Хімічні взаємодії розглянуто з урахуванням складу реакційного середовища та донорних властивостей лігандів, що посилюються у ряду $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Розрахунок структур та ефективних зарядів на атомах дозволив пояснити особливості координації лігандів та встановити ступінь окиснення центрального атома у ряду комплексів I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

SUMMARY. The paper considers chemical transformations in the system $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$, were a number of related complex compounds: thioselenochlorides of the compositions $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I) and $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (II) have been obtained, and the cyano derivatives $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4\text{-(4-CNPy)}_4$ (III) and $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$ (IV), respectively, have been obtained from them by cyanation methods. The complex I is a “precursor” which forms a cluster skeleton $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$, which is common to all compounds of the series. Chemical interactions have been considered with allowance for the composition of the reaction medium and the donor properties of ligands, which are enhanced in the order $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Calculations of structures and effective atomic charges allowed us to shed light on the peculiarities of the coordination of ligands and to determine the degree of oxidation of the central atom in the series of complexes I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пехньо В.И., Фокина З.А., Волков С.В. // Журн. неорганич. химии. -1988. -33, № 5. -С. 1214—1219.
2. Асланов Л.А., Волков С.В., Колесниченко В.Л. и др. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 7. -С. 675—677.
3. Рыбаков В.Б., Янко О.Г., Асланов Л.А. и др. // Координац. химия. -2000. -26, № 7. -С. 516—520.

4. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2534—2535.
5. Рыбаков В.Б., Волков С.В., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 1. -С. 12—16.
6. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -P. 1—19.
7. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2541—2548.
8. Троянов С.И., Рыбаков В.Б., Фокина З.А. // Там же. -1994. -**39**, № 3. -С. 370—373.
9. Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др. // Кординац. химия. -2012. -**38**, № 3. -С. 179—184.
10. Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 15—18.
11. Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoschenko N.I. // Rev. chim. miner. -1983. -**20**, № 4-5. -P. 776—785.
12. Giolando D.M., Papavassiliou M., Pickardt J. et al. // Inorg. Chem. -1988. -**27**, № 15. -P. 2596—2600.
13. Kelly D.A., Good M.L. // Spectrochim. acta. -1972. -**28A**, № 8. -P. 1529—1536.
14. Cristiani F., Devillanova F.A., Diaz A., Verani G. // Spectrochim. acta. -1983. -**39A**, №11. -P. 955—957.
15. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**. -P. 191—196.
16. Yanko O.G., Kharkova L.B., Pekhnyo V.I. et al. // Acta Cryst. -2005. -**E61**. -P. i211—i212.
17. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**. -P. 4520—4522.
18. Тимоценко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1990. -**16**, № 8. -С. 1062—1066.

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

Поступила 04.03.2013

Ю.М.Давиденко, С.Діхерт, С.О.Демешко, Ф.Майєр, В.О.Павленко, І.О.Фрицький

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ
КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ МІДІ(II) З 1H-ПІРАЗОЛОМ**

Встановлено, що при електрохімічному розчиненні нульвалентної міді в диметилформамідному розчині 1H-піразолу (PZ) утворюється координаційний полімер $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ азаметалокраунової будови на основі інвертованих тримідних фрагментів $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$, про що свідчать дані рентгеноструктурного аналізу. Вимірювання магнітної сприйнятливості отриманого комплексу вище 95 К показали наявність ізотропного антиферомагнітного обміну з $J = -117 \text{ см}^{-1}$ ($\hat{H} = -2JS_iS_j$), при пониженні температури спостерігається значний вплив антисиметричного обміну і міжмолекулярної антиферомагнітної взаємодії.

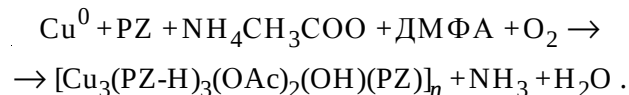
ВСТУП. В останні роки піразоли привертають значну увагу у зв'язку із своєю здатністю виступати містковими лігандами та утворювати поліядерні сполуки із специфічною молекулярною будовою і оригінальними властивостями [1—5]. Окрім того, в останні роки координаційні сполуки на основі піразолів знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі, оскільки виявляють цікаві магнітні властивості [6—10]; у супрамолекулярній хімії — як конструкційні блоки для одержання поліядерних сполук та координаційних полімерів [11, 12]. При цьому одночасне застосування додаткових місткових лігандів може призводити до утворення сполук з більш складною топологією [13—16]. Координаційні сполуки на основі піразолів можуть слугувати прекурсорами для отримання ефективних електрокаталізаторів, створення паливних елементів, хімічних джерел струму та електрохімічних сенсорів [17].

Слід зазначити, що всі повідомлені до цього часу високоядерні комплекси на основі піразолів були отримані в результаті традиційного синтезу виходячи із солей металів. В останні роки продемонстровано великий потенціал методу окисного розчинення металу для отримання поліядерних сполук [18], тому розробка цих методів є досить перспективною задачею для отримання високоядерних піразоловмісних сполук, координаційних полімерів та дискретних супрамолекулярних архітектур з метою одержання нових функціональних матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У ході наших досліджень взаємодії нуль-

валентної міді з піразольними лігандами у неводних розчинах при застосуванні електрохімічного методу синтезу нам вдалося отримати координаційний полімер $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ (PZ — 1H-піразол) азаметалокраунової будови та дослідити його магнітні властивості. Слід відмітити, що хоча структура отриманого комплексу є відомою і повідомлялася раніше [19], авторами зазначеної роботи не було проведено детальної характеристики сполуки з урахуванням її азаметалокраунової будови, а відтак, і повного магнетохімічного дослідження та аналізу даних із зазначенням особливостей будови сполуки. Також слід відмітити, що нами сполука була отримана альтернативним (електрохімічним) методом синтезу, що дозволило наблизитися до пояснення механізму формування досить розповсюдженого класу сполук азаметалокраунової будови [20], до якого входить і отримана нами та авторами роботи [19] сполука.

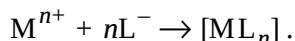
Реакція, що приводить до утворення зазначеного комплексу, може бути представлена наступною схемою:



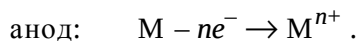
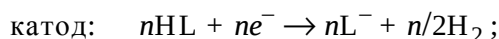
Сполука $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ була синтезована електрохімічним способом, суть якого полягає в анодному розчиненні пластинки металічної міді у неводному розчиннику (диметилформамід (ДМФА)) за присутності ліганду (1H-піразол) та солі амонію ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), де катодом слугували пластинки з неіржавіючої сталі.

Вибір ДМФА як розчинника обумовлений тим, що він сприяє перебігу анодних реакцій, є стійким до відновлення і здатний лише незначною мірою реагувати з аніонами. В умовах електрохімічного синтезу для досягнення більшої електропровідності використовують фоновий електроліт. В нашому випадку застосовували ацетат амонію, який водночас входить до складу вихідних реагентів, адже завдяки наявності катіону амонію збільшується швидкість депротонації ліганду (що неодноразово було відмічено в ході наших досліджень), а карбоксильна група сприяє формуванню багатоядерних сполук із супрамолекулярною будовою.

У ході процесу електрохімічного синтезу йони міді, що виникають при анодному розчиненні, зв'язуються з аніонами 1*H*-піразолу з утворенням зв'язків Cu–N:



У свою чергу депротонація ліганду 1*H*-піразолу при електросинтезі значно підвищується і заміщення протону NH-групи на метал відбувається досить легко. При цьому процеси, що відбуваються на електродах, можна представити наступними схемами:



Синтез сполуки $[Cu_3(PZ-H)_3(OAc)_2(OH)(PZ)]_n$ проводили в плоскодонному циліндричному реакторі на 50 мл. У реактор вносили ацетат амонію (0.79 г, 0.01 моль), 1*H*-піразол (0.68 г, 0.01 моль), приливали ДМФА у кількості 15 мл. У розчин занурювали катод із неіржавіючої сталі (пластина 1×5 см) та мідний анод (площа зануреної у розчин частини за масою відповідала 0.64 г, 0.01 моль). Відстань між електродами становила 2.5 см. Напруга між електродами 4 В. Електроліз продовжували до повного розчинення мідної пластинки в розчині (17 діб). У результаті синтезу було отримано темно-синій розчин, який залишали на повільну кристалізацію за кімнатної температури при вільному доступі повітря. Придатні для рентгеноструктурного аналізу сині кристали було одержано через 7 діб. Вихід 0.448 г (70 %). Розраховано, %: С 32.27, Н 3.36, N 18.82. $C_{16}H_{20}Cu_3N_8O_5$. Знайдено, %: С 32.25, Н 3.35, N 18.80.

Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню про-

водили з використанням аналізатора Perkin–Elmer 2400 CHN, на вміст міді визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) полікристалічних зразків в УФ та видимому діапазоні були записані на спектрометрі Varian 5000. Інтенси́вність вимірювали відносно MgO. Електронні спектри поглинання (ЕСП) диметилформамідного розчину синтезованої сполуки отримували за допомогою приладу Varian Cary 50 в діапазоні 200–1000 нм при температурі 293 К. ІЧ-спектри записували на Фур'є ІЧ-спектрометрі Perkin–Elmer BX в області 400–4000 cm^{-1} із використанням таблеток KBr.

Магнітну сприйнятливість вимірювали в інтервалі температур 2–295 К на автоматичному магнетометрі Quantum-Design MPMS-5 SQUID при напруженості зовнішнього поля 0.2 та 0.5 Тл. Перед вимірюванням зразок ретельно розтирали у порошок, після чого вміщували у пластикову капсулу. При перерахунку масових на молекулярні сприйнятливості зроблено поправки на діамagnetизм (константи Паскаля [21]) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3*d*-металів [21], також урахувалися сприйнятливості капсули та утримувача зразка.

Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі Карра CCD AD4 методом Ψ -сканування на MoK_{α} -випромінюванні. Структура була розшифрована прямим методом з використанням програми SHELXS-97 [22] та уточнена в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [23]. Атоми водню визначено об'єктивно за результатами диференційних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термічні параметри враховувалися на подальших стадіях уточнення кристалічної структури комплексу.

Методом РСтА встановлено, що сполука $[Cu_3(PZ-H)_3(OAc)_2(OH)(PZ)]_n$ має полімерну будову. Структурними блоками комплексу виступають азаметалокраунові (azaMC) фрагменти $[Cu_3(\mu_3-OH)(\kappa_2-PZ)_3]^{2+}$, які асиметрично зв'язуються в зигзагоподібний полімерний ланцюг вздовж осі *u* за допомогою бідентатно-містково 2-син-анти (до одного атома кисню докоординовані два атоми металу з різним просторовим розташуванням по відношенню до атомів кисню ацетатної групи) та тридентатно-містково

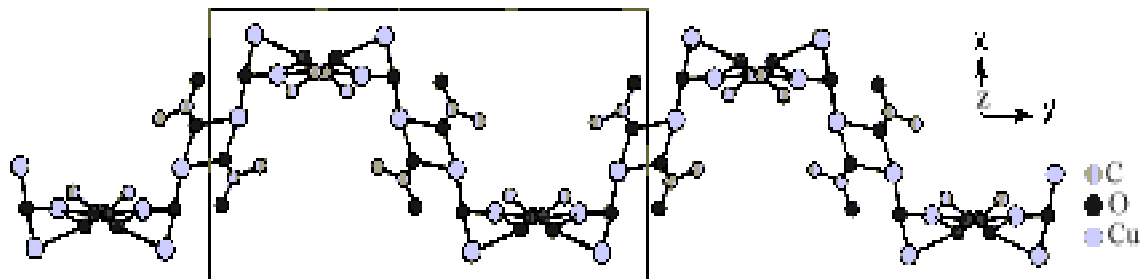


Рис. 1. Інтеграція триядерних фрагментів $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ комплексу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ у зигзагоподібний полімерний ланцюг вздовж осі y (i : $1-x$, $1-y$, $1-z$; ii : x , $-y+1/2$, $z-1/2$).

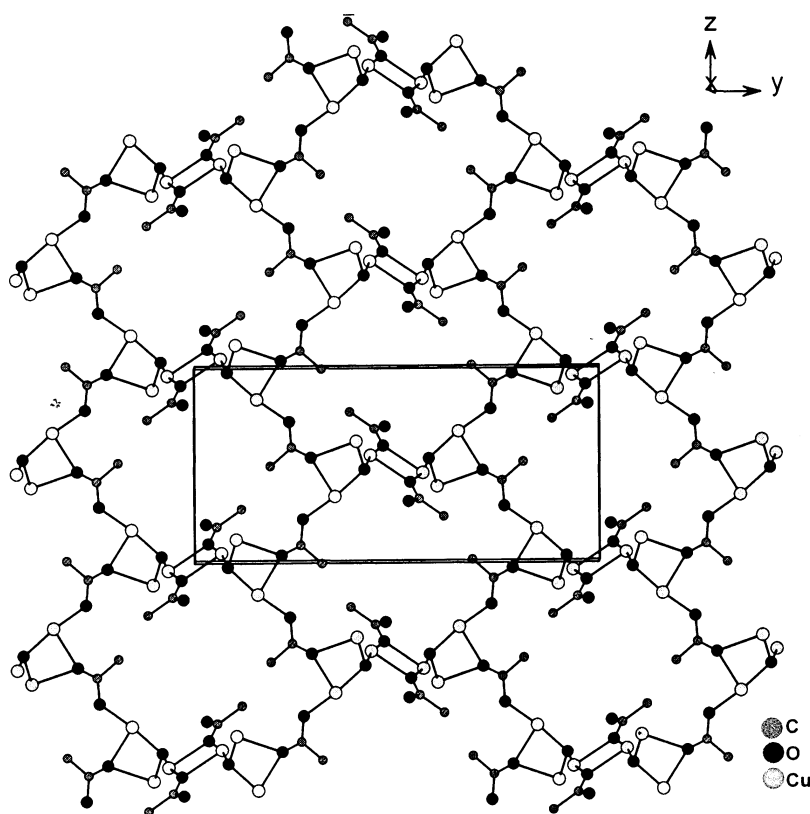


Рис. 2. Формування 2D каркасу в структурі $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ за рахунок поєднання зигзагоподібних полімерних ланцюгів ацетатними містками (i : $1-x$, $1-y$, $1-z$; ii : x , $-y+1/2$, $z-1/2$).

анти-3-син-анти (до одного атома кисню приєднаний один атом металу з конформацією зв'язку Me-O *анти*, до іншого — два, з конформацією зв'язків Me-O *син-анти*) координованих ацетатних груп (рис. 1). Останні, в свою чергу, забезпечують подальшу інтеграцію зигзагоподібних полімерних ланцюгів у двовимірну сітку (рис. 2).

Кожен фрагмент $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ яв-

ляє собою дев'ятичленний 9-азаMC-3 цикл Cu_3N_6 , в якому атоми міді (II) послідовно зв'язані бідентатно-містково координованими молекулами 1H-піразолу, формуючи площину Cu1-Cu2-Cu3 (рис. 3). Додаткове зв'язування трьох атомів міді в тримісний кластер забезпечується тридентатно-містково координованою гідроксогрупою. Величина виходу атома кисню $\mu_3\text{-OH}$ групи з середньоквадратичної площини, визначеної трьома йонами міді, становить $0.567 \text{ \AA}$. У площині розміщення циклу Cu_3N_6 можна помітити вихід одного піразольного кільця (N4-N3) з площини в бік $\mu_3\text{-OH}$ групи, в той час як інші два (N1-N2 та N5-N6) чітко розміщені в її межах.

Геометрія координаційного поліедру для всіх атомів міді характеризується як квадратна піраміда. Так, в екваторіальній площині атома Cu1 знаходяться два атоми нітрогену від бідентатно-містково координованого 1H-піразолу ($\text{Cu1-N1 } 1.954(6) \text{ \AA}$, $\text{Cu1-N6 } 1.957(5) \text{ \AA}$) та два атома кисню: один від $\mu_3\text{-OH}$ групи ($\text{Cu1-O1 } 1.953(5) \text{ \AA}$), інший від бідентатно-містково 2-син-анти координованої ацетатної групи ($\text{Cu1-O2 } 1.969(4) \text{ \AA}$).

Аналогічно координований ацетатний аніон, що умовно належить іншому триядерному циклу $\text{Cu1}^i\text{-Cu2}^i\text{-Cu3}^i$, забезпечує завдяки координації атома кисню O2^i аксіальну позицію піраміди атома Cu1 (Cu1-O2^i $2.354(3) \text{ \AA}$). Таким чином, дві асиметрично координовані ацетатні

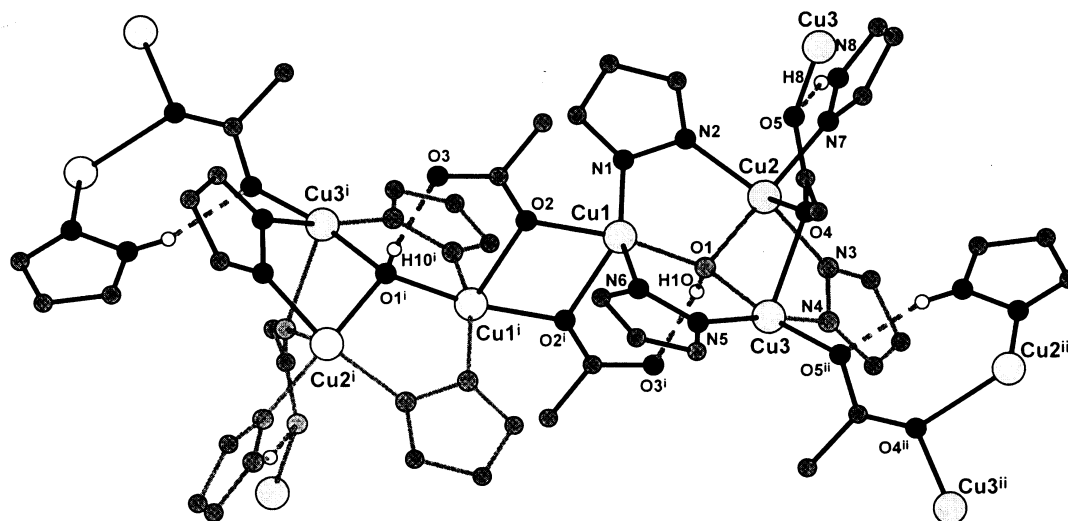


Рис. 3. Будова триядерних фрагментів $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ комплексу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ (i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: x, -y+1/2, z-1/2).

групи (одна за допомогою атома кисню O2, інша — O2ⁱ) забезпечують подвійне поєднання двох атомів міді Cu1 та Cu1ⁱ, що належать двом різним тримідним циклам. Кожна бідентатно-містково 2-син-анти координувана ацетатна група за допомогою атома кисню (O3 чи O3ⁱ), що не задіяний у зв'язуванні металів між тримідними циклами, бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом гідрогену $\mu_3\text{-OH}$ групи (O1ⁱ-H10ⁱ...O3 1.915(17) Å). Водневий зв'язок даного типу утворює шестичленний цикл з атомів міді, кисню, гідрогену та вуглецю.

Аксіальні позиції квадратних пірамід атомів Cu2 і Cu3 забезпечує зв'язками (Cu2-O4 2.474(4) Å, Cu3-O4 2.266(4) Å) тридентатно-містково анти-3-син-анти координувана ацетатна група. В екваторіальній площині атома Cu2 знаходяться два атоми нітрогену від бідентатно-містково координованого 1*H*-піразолу (Cu2-N2 1.956(5) Å, Cu2-N3 1.960(6) Å), один атом нітрогену від монодентатно координованого ліганду (Cu2-N7 1.992(6) Å) та атом кисню від $\mu_3\text{-OH}$ групи (Cu2-O1 1.984(6) Å). Екваторіальна площина атома Cu3 зайнята двома нітрогенами від бідентатно-містково координованого 1*H*-піразолу (Cu3-N4 1.967(4) Å, Cu3-N5 1.957(4) Å) та двома киснями: один від $\mu_3\text{-OH}$ групи (Cu3-O1 1.981(3) Å), інший від тридентатно-містково анти-3-син-анти координованої ацетатної групи (Cu3-O5ⁱ 1.966(3) Å), яка формально належить іншому тримідному фрагменту.

У сполуці тридентатно-містково анти-3-син-анти координувана ацетатна група одним атомом кисню (O4) поєднує два атоми міді Cu2 і Cu3 одного тримідного циклу, а іншим (O5) — зв'язує тримідні цикли між собою та бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом гідрогену від протонованої монодентатно координованої до атома міді Cu2 молекули ліганду (N8-H8...O5 1.973(5) Å). Водневий зв'язок даного типу утворює семичленний цикл з атомів міді, кисню, нітрогену, гідрогену та вуглецю.

Основні довжини зв'язків та валентні кути в структурі $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ наведені в таблиці.

Міжметальні відстані в тримідних кластерах становлять Cu1...Cu2 3.328(8) Å, Cu2...Cu3 3.083(8) Å, Cu1...Cu3 3.376(8) Å. Зв'язки Cu...Cu між тримідними циклами дорівнюють 3–6 Å.

Як зазначалося вище, незважаючи на той факт, що структура $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ була відома раніше [19], криомагнетохімічне дослідження цієї сполуки не проводили. В роботі [19] повідомляли лише значення магнітного моменту даної сполуки (2.156 М.Б.), отримане при кімнатній температурі.

Інтерес до вивчення магнітних властивостей піразолів зумовлений як можливістю поєднання парамагнітних катіонів *d*-металів (Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Cu(II)) на відносно коротких відстанях у різноманітні оліго- та поліядерні ан-

Основні довжини зв'язків та величини кутів у структурі $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ *

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Зв'язок	Величина кута, °
Cu(1)–O(1)	1.953(3)	O(1)–Cu(1)–N(1)	89.10(15)
Cu(1)–N(1)	1.955(4)	O(1)–Cu(1)–N(6)	89.39(14)
Cu(1)–N(6)	1.956(4)	N(1)–Cu(1)–N(6)	156.72(17)
Cu(1)–O(2)	1.969(3)	O(1)–Cu(1)–O(2)	168.19(13)
Cu(1)–O(2) ⁱ	2.354(3)	N(1)–Cu(1)–O(2)	93.93(15)
Cu(2)–N(2)	1.956(4)	N(6)–Cu(1)–O(2)	92.26(15)
Cu(2)–N(3)	1.960(4)	O(1)–Cu(1)–O(2) ⁱ	88.45(11)
Cu(2)–O(1)	1.983(3)	N(1)–Cu(1)–O(2) ⁱ	105.49(15)
Cu(2)–N(7)	1.991(4)	N(6)–Cu(1)–O(2) ⁱ	97.69(15)
Cu(2)–O(4)	2.474(4)	O(2)–Cu(1)–O(2) ⁱ	79.74(12)
Cu(3)–N(5)	1.956(4)	N(2)–Cu(2)–N(3)	158.70(17)
Cu(3)–O(5) ⁱⁱ	1.966(3)	N(2)–Cu(2)–O(1)	89.08(14)
Cu(3)–N(4)	1.967(4)	N(3)–Cu(2)–O(1)	87.22(14)
Cu(3)–O(1)	1.981(3)	N(2)–Cu(2)–N(7)	91.98(16)
Cu(3)–O(4)	2.266(3)	N(3)–Cu(2)–N(7)	97.17(16)
		O(1)–Cu(2)–N(7)	164.41(15)
Cu(1)–Cu(2)	3.3288(8)	N(5)–Cu(3)–O(5) ⁱⁱ	94.48(15)
Cu(1)–Cu(3)	3.3766(8)	N(5)–Cu(3)–N(4)	169.01(17)
Cu(2)–Cu(3)	3.0834(8)	O(5) ⁱⁱ –Cu(3)–N(4)	91.00(15)
Cu(1)–Cu(1) ⁱ	3.3276(12)	N(5)–Cu(3)–O(1)	89.56(14)
Cu(3)–Cu(3) ⁱⁱ	6.1553(8)	O(5) ⁱⁱ –Cu(3)–O(1)	172.08(14)
		N(4)–Cu(3)–O(1)	86.19(14)
O(1)–H(10)••O(3) ⁱ	2.662(5)	N(5)–Cu(3)–O(4)	99.69(15)
N(8)–H(8N)••O(5)	2.813(5)	O(5) ⁱⁱ –Cu(3)–O(4)	91.68(13)
∠O(1)–H(10)••O(3) ⁱ	155.8(15)	N(4)–Cu(3)–O(4)	89.64(14)
∠N(8)–H(8N)••O(5)	164.9(15)	O(1)–Cu(3)–O(4)	80.90(12)

* *i* — Операція симетрії для генерування еквівалентних атомів: (*i*: 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*; *ii*: *x*, –*y*+1/2, *z*–1/2).

самблі, а також властивостями самого піразольного циклу (виступає в ролі ефективного містка –N–N–, який сприяє опосередкуванню обмінних взаємодій між зв'язаними ним металами).

У зв'язку з тим, що $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ за своєю будовою є полімером, який побудований з інвертованих $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3$ азаметалокраунових фрагментів, цікаво було дослідити кріомагнетохімічну поведінку отриманого комплексу, оскільки такі дані є цінними в плані їх порівняння з магнітними властивостями ін-

ших нещодавно опублікованих комплексів на основі таких фрагментів та з'ясувати неоднозначні причини виникнення розбіжностей між експериментально виміряними та теоретично розрахованими даними.

Вивчення магнітної сприйнятливості комплексу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ проводили в температурному діапазоні 2.0–295 К. Температурна залежність $\chi_{\text{M}}T$ розрахована для одного триядерного фрагменту полімерного комплексу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$. Його магнітна поведінка продемонстрована на рис. 4 у вигляді графіку залежності $\chi_{\text{M}}T$ від *T*. При кімнатній температурі добуток $\chi_{\text{M}}T$ рівний $0.78 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$, що значно нижче за очікувану величину для трьох неспарених електронів Cu(II) (*S* = 1/2) (розрахований $\chi_{\text{M}}T$ = $1.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$ для *g* = 2.05), та поступово зменшується при охолодженні (досить інтенсивно при високих температурах і більш плавно — в діапазоні 100–50 К) і при 2 К досягає величини $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Магнітна поведінка $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ у діапазоні високих температур свідчить про антиферромагнітний обмін для триядерних $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-PZ})_3$ фрагментів комплексу. У випадку лише ізотропного обміну при низьких температурах величина $\chi_{\text{M}}T$ повинна дорівнювати $0.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$ для одного неспареного електрона триядерного фрагменту (*g* = 2.07).

Така розбіжність спостерігається в багатьох магнетохімічних дослідженнях $[\text{Cu}_3$ -

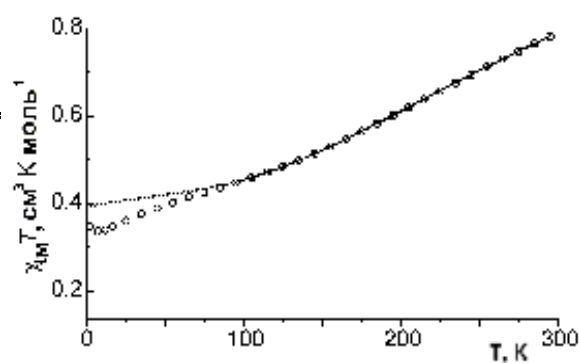


Рис. 4. Графік залежності $\chi_{\text{M}}T$ від *T* для комплексу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$. Експериментальні точки позначені кружечками, розраховані величини представлені пунктирною лінією.

$(\mu_3\text{-O/OH})]^{4+/5+}$ комплексів [7, 24—27] та походить від внутрішньомолекулярного антисиметричного обміну між двома виродженими $S = 1/2$ станами [28].

Для визначення величини ізотропної обмінної взаємодії експериментальні дані комплексу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ було апроксимовано в діапазоні 295—95 К [29], з урахуванням Зеємановського розщеплення, базуючись на гамільтоніані Гейзенберга–Дірака–Ван-Флека:

$$\hat{H} = -2J \left(\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \hat{S}_3 \right) + g \mu_B \sum_{i=1}^3 \hat{S}_{zi},$$

де J — внутрішньомолекулярний обмін між йонами міді. Параметр TIP (температурно незалежний парамагнетизм) був включений у відповідності з $\chi_{\text{calc}} = \chi + TIP$. Теоретична крива найліпше наближається до експериментальної за наступних значень параметрів: $g = 2.05$, $J = -117 \text{ см}^{-1}$, $TIP = 500 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Отже, вимірювання магнітної сприйнятливості комплексу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ вище 95 К показали наявність ізотропного антиферромагнітного обміну з $J = -117 \text{ см}^{-1}$ ($\hat{H} = -2JS_i S_j$), при пониженні температури спостерігається значний вплив антисиметричного обміну і міжмолекулярної антиферромагнітної взаємодії.

У роботі [30] досліджено вплив місткових лігандів з $\mu_3\text{-O}$ фрагментами на величину константи антиферромагнітного обміну між трьома Cu(II) магнітними центрами і знайдено лінійну залежність між константою обмінної взаємодії J та відстанню $\mu_3\text{-O}$ ліганду від Cu_3 трикутного тримітного центру. Для інвертованих дев'ятичленних 9-азаМС-3 циклів $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$, з яких побудована отримана сполука, ця відстань становить 0.567 Å, а величина $J_1 = -117 \text{ см}^{-1}$. Порівняння даних магнітних вимірювань сполуки $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ з іншими нещодавно опублікованими комплексами з інвертованими $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3$ [31—32] показали, що отриманий нами результат лежить у верхньому діапазоні повідомлених значень J від -67 до -141 см^{-1} .

РЕЗЮМЕ. Установлено, що при взаємодії металічної міді з 1*H*-піразолом в диметилформамидном розстворі в умовах електрохімічного синтезу утворюється координаційний полімер

$[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ по типу азаметаллокраунов, в основі якого лежать інвертовані фрагменти $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$, о чому свідчать дані рентгеноструктурного аналізу. Вимірювання магнітної восприимчивості отриманого комплексу показали наявність ізотропного антиферромагнітного обміну з $J = -117 \text{ см}^{-1}$ ($\hat{H} = -2JS_i S_j$) вище 95 К, при пониженні температури спостерігається значительное влияние антисиметричного обміну і міжмолекулярного антиферромагнітного взаємодії.

SUMMARY. Reaction of copper metal with 1*H*-pyrazole in dymethylformamid solution by electrochemical synthesis formed copper (II) coordination polymer $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ azametallacrown structural types based on inverted fragments $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$, which is evident from the complete X-ray analysis. According to cryomagnetochemical measurements results the magnetic susceptibility of the complex above 95 K showed isotropic antiferromagnetic exchange with $J = -117 \text{ см}^{-1}$ ($\hat{H} = -2JS_i S_j$) and at low temperatures there is a significant impact antisymmetric exchange and intermolecular antiferromagnetic interactions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // Chem. Rev. -2007. -**107**, №11. -P. 4933—5003.
2. Ferrer S., Lloret F., Bertomeu I. et al. // Inorg. Chem. -2002. -**41**, № 22. -P. 5821—5830.
3. Malinkin S.O., Moroz Y.S., Penkova L. et al. // Polyhedron. -2012. -**37**, № 1. -P. 77—84.
4. Penkova L., Demeshko S., Pavlenko V.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2010. -**363**, № 12. -P. 3036—3040.
5. Casarin M., Corvaja C., Di Nicola C. et al. // Inorg. Chem. -2005. -**44**, № 18. -P. 6265—6276.
6. Boca R., Dlhán L., Mezei G. et al. // Ibid. -2003. -**42**, № 19. -P. 5801—5803.
7. Angaridis P.A., Baran P., Boca R. et al. // Ibid. -2002. -**41**, № 8. -P. 2219—2228.
8. Hulsbergen F.B., Tenhoedt R.W.M., Verschoor G.C. et al. // J.Chem.Soc., Dalton Trans. -1983. -P. 539—545.
9. Liu X.M., De Miranda M.P., McInnes E.J. L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 59—64.
10. Kramer R. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**182**. -P. 243.
11. Kramer R., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kowbasyuk L.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -№ 7. -P. 1307—1314.
12. Seredyuk M., Haukka M., Fritsky I.O. et al. // Dalton Trans. -2007. -P. 3183—3194.
13. Halcrow M.A. // Angew Chem., Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 346—349.
14. Jain S.L., Bhattacharyya P., Milton H.L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 862—871.
15. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицький І.О. // Докл.

- АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
16. *Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A.* // Acta. Cryst. -1993. -№ 6. -P. 1041—1044.
17. *Пирский Ю.К., Давиденко Ю.М., Ткаченко А.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 11—12. -С. 50—53.
18. *Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Кокозей В.Н.* Прямой синтез координационных соединений. - Киев: Вентури, 1997.
19. *Casarin M., Corvaja C., Nicola C. et al.* // Inorg. Chem. -2004. -**43**, № 19. -P. 5865—5876.
20. *Давиденко Ю., Павленко В., Фрицкий И., Искендеров И.* // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Сер. Хімія. -2010. -**48**. -С. 9—11.
21. *Kahn O.* Molecular Magnetism. -New York: VCH, 1994.-P. 403.
22. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. -University of Gottingen, Germany, 1997.
23. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
24. *Sakai K., Yamada Y., Tsubomura T. et al.* // Inorg. Chem. -1996. -**35**, № 2. -P. 542—544.
25. *Mezei G., Raptis R.G.* // Inorg. Chim. Acta. -2004. -**357**, № 11. -P. 3279—3288.
26. *Nicola C., Karabach Y.Y., Kirillov A.M. et al.* // Inorg. Chem. -2007. -**46**, № 1. -P. 221—230.
27. *Pinero D., Baran P., Boca R. et al.* // Ibid. -2007. -**46**. -P. 10981—10989.
28. *Boca R., Herchel R.* // Coord.Chem.Rev. -2010. -**254**. -P. 2973—3025.
29. *Azuah R.T., Kneller L.R., Qiu Y.M. et al.* // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. -2009. -**114**. -P. 341—358.
30. *Escuer A., Vlahopoulou G., Perlepes S. P. et al.* // Inorg.Chem. -2011. -**50**. -P. 2468—2478.
31. *Zhou Q.-J., Liu Y.-Z., Wang R.-L. et al.* // J.Coord.Chem. -2009. -**62**. -P. 311—318.
32. *Zheng L.-L., Leng J.-D., Zheng S.-L. et al.* // Cryst Eng Comm. -2008.-**10**. -P. 1467—1473.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 06.02.2013

УДК: 535.37 + 546.661 + 546.663

О.И.Теслюк, П.Г.Дога, Р.В.Кондратьева, Н.С.Новикова, С.Б.Мешкова

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Tb(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Получены новые комплексные соединения европия и тербия с производными 4-гидроксibenзойной кислоты. Установлены оптимальные условия комплексообразования ионов лантанидов. Оценено влияние кислотности среды, природы растворителя, а также донорно- и поверхностно-активных веществ на интенсивность люминесценции комплексов. Изучен состав и основные спектрально-люминесцентные характеристики полученных соединений.

ВВЕДЕНИЕ. Неослабевающий интерес к соединениям лантанидов обусловлен разнообразием их свойств и расширением сфер практического применения в химической и оптической промышленности, медицине, атомной, полупроводниковой, лазерной и люминофорной технике. Высокие темпы развития современной микроэлектроники и фотоники вызывают потребность создания новых органических электролюминесцентных устройств (ОЭЛУ- OLED-organic light-emitting device), используемых для изготовления матриц нового поколения плоских экранов [1]. На данном этапе наибольшее применение нашли ОЭЛУ двух типов: низкомолекулярные, у которых в качестве основы используют хелатные комплексы цинка, алюминия, бериллия с гетероциклическими лигандами, производными гидроксифенола [2] и на основе полимеров с сопряженными двойными связями в основной цепи. Как правило, в этом случае применяют полифениленвинил или его производные [3].

Материал эмиссионного слоя устройства с заданными характеристиками должен обладать высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью, низкой стоимостью и простотой синтеза.

Поиск новых эффективных светоизлучающих материалов, а также разработка научных основ их получения являются одними из приоритетных направлений координационной химии и отечественной технологии создания современных источников излучения.

Известны два основных класса комплексных соединений (КС), применяющихся в ОЭЛУ: КС *s*-, *p*-, *d*-элементов, в которых источником эмиссии являются органические лиганды, и КС

лантанидов, люминесценция которых обусловлена переходами между *f-f*-уровнями иона редкоземельного элемента [4, 5]. Представлялось целесообразным исследовать условия получения КС ионов лантанидов с производными 4-гидроксibenзойной кислоты (ОБК) — 4-гексил-окси- (ГКОБК) и 4-гептилоксибензойной кислотами (ГПОБК), а также оценить возможность их использования в качестве ОЭЛУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Хлориды редкоземельных элементов (РЗЭ) готовили растворением высокочистых оксидов (99.988 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию РЗЭ устанавливали комплексонометрическим титрованием. Растворы ГКОБК и ГПОБК получали растворением точных навесок веществ в этиловом спирте. Поверхностно-активные вещества очищали перекристаллизацией из этанола, а затем точные навески растворяли в бидистиллированной воде. Раствор 1,10-фенантролина готовили растворением точной навески вещества в бидистиллированной воде с подкислением соляной кислотой до pH 5.

Спектры люминесценции ионов Eu(III) и Tb(III) регистрировали в области 560—650 и 450—650 нм с помощью спектрометра Cary Eclipse Varian (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W сплошного спектра и импульсная лампа).

Значения энергии триплетных уровней органических реагентов определяли регистрацией спектров фосфоресценции их комплексов с иттрием при 77 К. Спектры поглощения растворов реагентов регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC Shimadzu (Япония). Значения pH

растворов измеряли с помощью рН-метра ОР-211/1 (Radelkis, Венгрия) со стеклянным электродом и регулировали добавлением уротропина к смеси растворов соли металла и лиганда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Были определены основные спектральные характеристики производных ОБК. Спектры поглощения кислот характеризуются наличием полос в ультрафиолетовой области спектра с максимумами при λ 249 (ГКОБК) и 253 нм (ГПОБК) (рис. 1). Довольно высокие значения молярных коэффициентов поглощения составляют соответственно 31650 и 32200 л·см⁻¹·моль⁻¹. Величина энергии триплетных уровней ГКОБК (20850 см⁻¹) и ГПОБК (20540 см⁻¹) выше энергии уровней возбужденных состояний ионов Eu(III) (17300 см⁻¹) и Tb(III) (20500 см⁻¹) и при комплексообразовании возможен эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда на резонансные уровни этих ионов лантанидов.

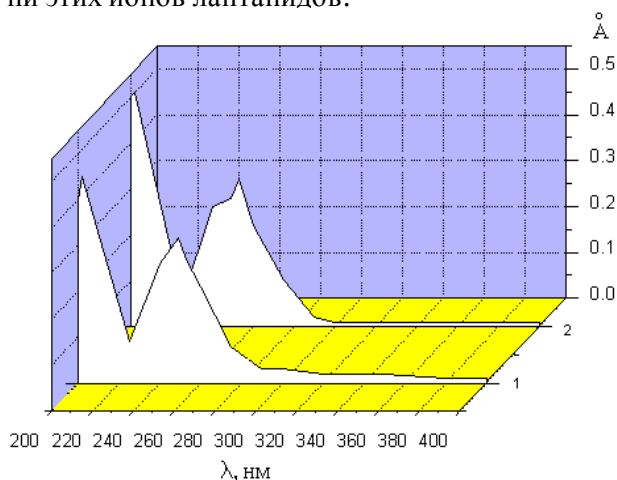


Рис. 1. Спектры поглощения ГПОБК (1) и ГКОБК (2). $C_R = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Установлено, что производные ОБК образуют комплексы соединения с ионами Eu(III) и Tb(III), обладающие интенсивной люминесценцией. Наибольшая интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) отмечена для Tb(III) (рис. 2). Резонансный уровень иона Tb(III) расположен ближе к триплетному уровню лигандов, поэтому в процессе передачи энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида снижается степень безызлучательных потерь.

Комплексообразование тербия с производными ОБК наблюдается в широком интервале

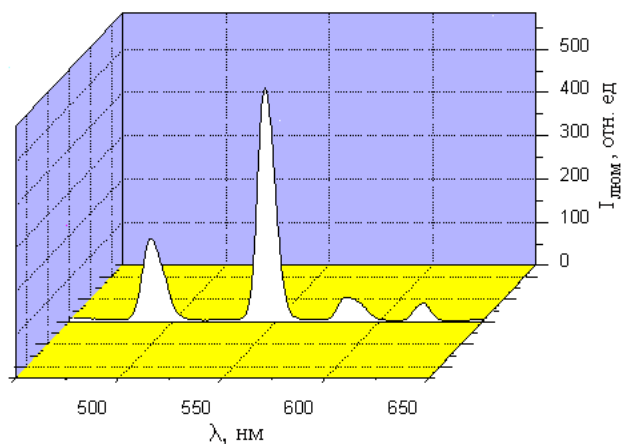


Рис. 2. Спектр люминесценции комплекса Tb(III)—ГПОБК. $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм. $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_R = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

значений рН (4–9) с максимумом люминесценции при рН 5.7–5.9, который достигается в присутствии 4 %-го уротропина. При рН < 4 степень образования комплексов резко снижается, а при рН > 9, вероятно, происходит разрушение комплексов с образованием гидроксидов лантанидов. Установлено, что $I_{\text{люм}}$ исследуемых соединений значительно зависит от природы растворителя. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ достигается при комплексообразовании в водных растворах. Введение органических растворителей (метанола, этанола, изопропанола, ацетонитрила, диметилформамида, диметилсульфоксида) вызывает значительное ослабление люминесценции.

Изучена зависимость $I_{\text{люм}}$ комплексов от концентрации Tb(III) и лигандов. Оптимальное содержание Tb составило $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, лигандов — $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Максимальная $I_{\text{люм}}$ комплексов наблюдается сразу после сливания компонентов и остается постоянной 72 ч. Методом ограниченного логарифмирования определено молярное соотношение металл—лиганд в комплексах, которое составляет 1:3.

Для оптимизации условий комплексообразования представлялось целесообразным изучить влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) и донорно-активных добавок (ДАД) на $I_{\text{люм}}$ комплексов. Известно, что в комплексных соединениях ПАВ и ДАД могут принимать участие в процессах передачи энергии возбуждения от лиганда к иону Ln(III) [6]. Вследствие этих процессов возможно снижение безызлучательных потерь энергии, а также увеличение интен-

сивности и квантового выхода люминесценции. Было исследовано влияние катионных, анионных, неионогенных ПАВ и ДАД, содержащих в своей структуре донорные атомы азота, кислорода, фосфора и др. Наибольшее увеличение $I_{\text{люм}}$ наблюдали при добавлении высокомолекулярных неионогенных ПАВ — Твин 80 и поливинилового спирта (ПВС) (для соединения Tb(III) — ГПОБК в 2 и 3 раза соответственно). Оптимальное содержание ПАВ составляет $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ($1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). В этом случае комплексообразование протекает в мицеллярной среде и образующиеся комплексы фиксированы на мицеллах ПАВ за счет поверхностной сольubilизации. Кроме того, поглощая электромагнитное излучение, ПАВ могут участвовать в процессах передачи энергии и сообщать дополнительную энергию иону лантанида [6]. Величина энергии триплетного уровня Твин 80 составляет 20580 см^{-1} , что выше энергии резонансного уровня иона Tb(III).

Таким образом, увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в соединениях с производными ОБК в присутствии неионных поверхностно-активных веществ достигается за счет стабилизации комплекса на мицеллах ПАВ и, как следствие, снижения безызлучательных потерь энергии возбуждения, а также в результате дополнительной передачи энергии возбуждения от молекул ПАВ к иону лантанида.

Комплексообразование иона Eu(III) с производными ОБК протекает в интервале pH от 3 до 10. Максимальную люминесценцию наблюдали при pH 6.6–6.8, что достигается добавлением 40 %-го раствора уротропина. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ комплексов наблюдали при концентрации лигандов $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Методом ограниченного логарифмирования было определено молярное соотношение компонентов в комплексе, равное 1:2.

Поскольку Eu(III) с ОБК образует координационно-ненасыщенные соединения, представлялось целесообразным изучить влияние на $I_{\text{люм}}$ комплексов ПАВ и ДАД, потенциальных вторых лигандов. Установлено, что наибольшее увеличение измеряемого сигнала достигается при добавлении 1,10-фенантролина (Фен) (табл. 1). При образовании разнолигандных (РЛК) комплексов Eu(III)—ГКОБК(ГПОБК)—Фен наблю-

Т а б л и ц а 1

Влияние ДАД и ПАВ на $I_{\text{люм}}$ комплексных соединений Eu(III) с производными ОБК

ДАД (ПАВ)	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.	
	Eu–ГКОБК	Eu–ГПОБК
В отсутствие ДАД (ПАВ)	5	10
1,10-Фенантролин	265	470
2,2'-Дипиридил	20	34
Триоктилфосфиноксид	15	38
Поливиниловый спирт	8	10
Цетилтриметиламмоний хлорид	6	16
Цетилпиридиний хлорид	7	20
Этоний	6	10
Додецилсульфат натрия	4	8
Тетрадецилсульфат натрия	5	7
Твин 80	7	11
Тритон X-100	11	24
Неонол 9-12	10	18

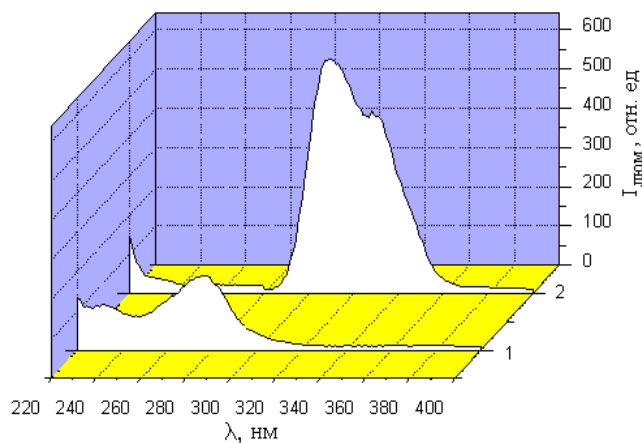


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции комплексов Eu(III)—ГПОБК (1) и Eu(III)—ГПОБК—Фен (2). Здесь и на рис. 4 $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{R}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

дали изменение характера спектров возбуждения люминесценции (рис. 3). В спектрах возбуждения люминесценции соединений Eu(III) с производными ОБК имеется широкая полоса в области 200–300 нм с максимумами при 230 и 275 нм (для ГПОБК), а также 240 и 290 нм (для ГКОБК). Аналогичный характер спектров наблюдали для комплексных соединений с ионом Tb(III).

В случае разнолигандных комплексов Eu

(III)—ГКОБК(ГПОБК)—Фен полосы в области 200—300 нм не наблюдается, однако появляется полоса в области 290—360 нм с максимумом при $\lambda = 310$ нм и плечом при $\lambda = 328$ нм.

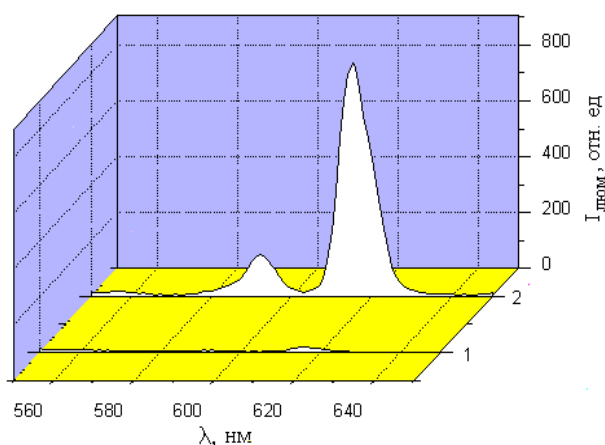


Рис. 4. Спектры люминесценции комплексов Eu(III)—ГПОБК (1), $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм; Eu(III)—ГПОБК—Фен (2), $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм.

$I_{\text{люм}}$ Eu(III) в комплексе с ГКОБК(ГПОБК) в присутствии Фен возрастает в 53 и 47 раз соответственно (рис. 4). Значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ происходит в результате вытеснения молекул воды из внутренней координационной сферы и образования разнолигандных комплексов, что способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения. Методом ограниченного логарифмирования установлено, что во внутреннюю координационную сферу комплексов входит одна молекула Фен и молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах Eu(III)—ГКОБК(ГПОБК)—Фен составляет 1:2:1. Кроме того, в случае образования разнолигандных комплексов Eu(III) с производными ОБК возможен дополнительный эффективный перенос энергии возбуждения от молекул органического основания, величина энергии триплетного уровня которого составляет 20650 см^{-1} , на уровень 5D_1 (19000 см^{-1}) иона Eu(III) с последующей безызлучательной дезактивацией до первого возбужденного состояния 5D_0 (17300 см^{-1}), с которого происходит излучение.

В целом следует отметить, что вхождение молекул органических оснований во внутреннюю координационную сферу комплексов способствует более эффективной трансформации по-

глощенного УФ-излучения в видимое.

Одной из основных характеристик люминесценции является ее длительность, которая определяется временем жизни возбужденного состояния (τ). Была изучена кинетика затухания люминесценции ионов Tb(III) и Eu(III) в комплексах с производными ОБК (табл. 2). Как видно из таблицы, время жизни возбужденного состояния комплекса Eu(III)—ГПОБК составляет 277 мкс. В соединении ГПОБК с ионом тербия оно увеличивается в 3.15 раза. Однако при образовании разнолигандного соединения Eu(III) с ГПОБК и 1,10-фенантролином время жизни возбужденного состояния значительно увеличивается (991 мкс). Для комплексного соединения Eu(III)—ГКОБК в присутствии Фен также наблюдали увеличение времени жизни возбужденного состояния (в 2.3 раза), что является подтверждением эффективной передачи энергии от лигандов к иону лантанида.

Т а б л и ц а 2

Кинетика затухания люминесценции ионов Tb(III) и Eu(III) в комплексных соединениях с производными ОБК

Соединение	τ , мкс	
	Tb(III)	Eu(III)
ГКОБК	849	385
ГКОБК—Фен	854	873
ГКОБК—ПВС	978	388
ГПОБК	871	277
ГПОБК—Фен	875	991
ГПОБК—ПВС	995	280

Для оценки перспективности использования исследуемых комплексов в качестве ОЭЛУ изучена термическая устойчивость соединений. Установлено, что при повышении температуры до 100°C отмечается термическая стабильность комплексов. При дальнейшем повышении температуры до 230°C наблюдается десольватация соединений. После удаления кристаллизационных молекул этанола достигается термическая стабильность комплексов до температуры $330\text{—}350^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры происходит термическая деструкция органической части комплекса.

Таким образом, сочетание хороших люминесцентных характеристик с высокой термической стабильностью позволяет рекомендовать изученные комплексные соединения в качестве ОЭЛУ.

РЕЗЮМЕ. Отримані нові комплексні сполуки з похідними 4-гідроксibenзойної кислоти (ОБК). Встановлено оптимальні умови комплексоутворення іонів лантанідів. Оцінено вплив кислотності середовища, природи розчинника, а також донорно- і поверхнево-активних речовин на інтенсивність люмінесценції комплексів. Вивчено склад і основні спектрально-люмінесцентні характеристики отриманих сполук.

SUMMARY. New complex compounds terbium and europium with 4-hydroxybenzoic acid derivatives was obtained. The optimal complexation conditions of lanthanide ions have been found. The dependence of the luminescence

intensity (I_{lum}) complexes on pH value, on types of solvents and surfactants has been established. Spectral and luminescent characteristics of ligands and formed complexes have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tang C.W., Van-Slyke S.A. // Appl. Phys. Lett. -1987. -**51**. -Р. 913—915.
2. Каплунов М.Г., Якущенко И.К., Красникова С.С. // Хим. высок. энергий. -2008. -**42**, № 4. -С. 64—66.
3. Ванников А.В. // Рос. хим. журн. -2001. -**XL45V**, № 5-6. -С. 41—51.
4. Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. -2002. -**102**. -Р. 2357.
5. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. химии. -2005. -**74**, № 12. - С. 1231—1256.
6. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.

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

Поступила 21.01.2013

С.Я.Бричка, Л.Ю.Котел, Е.И.Оранская, А.В.Бричка, Т.В.Чернявская

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ДИОКСИДОМ ЦЕРИЯ

Галлоизитные алюмосиликатные нанотрубки модифицированы наночастицами оксида церия по реакции химического осаждения из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Размер частиц оксида церия в нанокompозитах составляет 4—15 нм. Морфологические и структурные характеристики нанокompозитов получены с помощью методов электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

ВВЕДЕНИЕ. Галлоизитные алюмосиликатные нанотрубки (ГНТ) представляют собой уникальный природный трубчатый наноразмерный материал, обладающий рядом свойств, выделяющих его из семейства слоистых алюмосиликатов. Данные о составе, структуре, физических свойствах и применении галлоизитных нанотрубок, в частности в качестве адсорбентов, катализаторов, структурообразующих агентов, наполнителей полимеров проанализированы в обзоре [1]. Модифицирование нанотрубок приводит к изменению их функциональных свойств. Так, например, нанесением никеля на нанотрубки получают контейнеры, защищающие инкапсулированные в них вещества от электромагнитного излучения [2]. Нанотрубки, модифицированные γ -аминопропилтриэтоксисиланом, служат основой композиционных материалов [3], а модифицированные порфиринами железа (III) — высокоселективные катализаторы в реакции окисления циклооктена [4].

Галлоизитные нанотрубки не подвергаются биodeградации, их биосовместимость продемонстрирована при использовании в качестве субстрата для размножения стволовых клеток [1]. Изучен ряд физико-химических параметров нанотрубок, важных для внедрения их в медицине, ветеринарии, косметологии и агрохимии [5]. В работе [6] описано выделение в раствор из нанотрубок инкапсулированных лекарственных препаратов, скорость выделения которых была в 50—100 раз ниже, чем для микро- и наночастиц других носителей.

Оксид церия традиционно применяется в качестве абразивов, полирующих веществ, катализаторов. Биологическая активность нанокристаллического диоксида церия открывает новые перспективные области его использования [7, 8].

Его уникальные антиоксидантные свойства наряду с низкой токсичностью могут привести к созданию новых типов лекарств.

Цель работы — синтез нанокompозитов галлоизитные нанотрубки/наноразмерный оксид церия как перспективных биоактивных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Галлоизитные нанотрубки (NaturalNano, Inc.) модифицировали оксидом церия по реакции осаждения из раствора нитрата церия гидроксидом натрия в суспензии ГНТ до достижения значений pH 8–9. Полученный осадок нанокompозитов высушивали при 383 К. Образцы нанотрубок ГНТ/ CeO_2 с содержанием оксида церия 5.2 и 31 % мас. получены исходя из стехиометрического соотношения реагентов. Образцы характеризовали с помощью сканирующего (MIRA3 LMU, TESCAN) и трансмиссионного (Hitachi H-800) электронных микроскопов, методами электронной дифракции в выбранной области и рентгенографического анализа (дифрактометр ДРОН-4-07 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением). Для получения изображений на сканирующем электронном микроскопе на образцы галлоизитов напыляли проводящий слой углерода толщиной около 3 нм. Удельную поверхность материалов после их прокаливания при 150 °С определяли с помощью метода термодесорбции аргона с погрешностью экспериментальных значений ± 10 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Трубчатый галлоизит [1] описывают химической формулой $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0\text{--}2$. Электронные изображения исходных галлоизитов представлены на рис. 1,а, из которых следует, что массив материала состоит из беспорядочно размещенных нанотрубок. В противоположность углеродным аналогам они не формируют прочных агрегатов и агломератов, что облегчает выделение

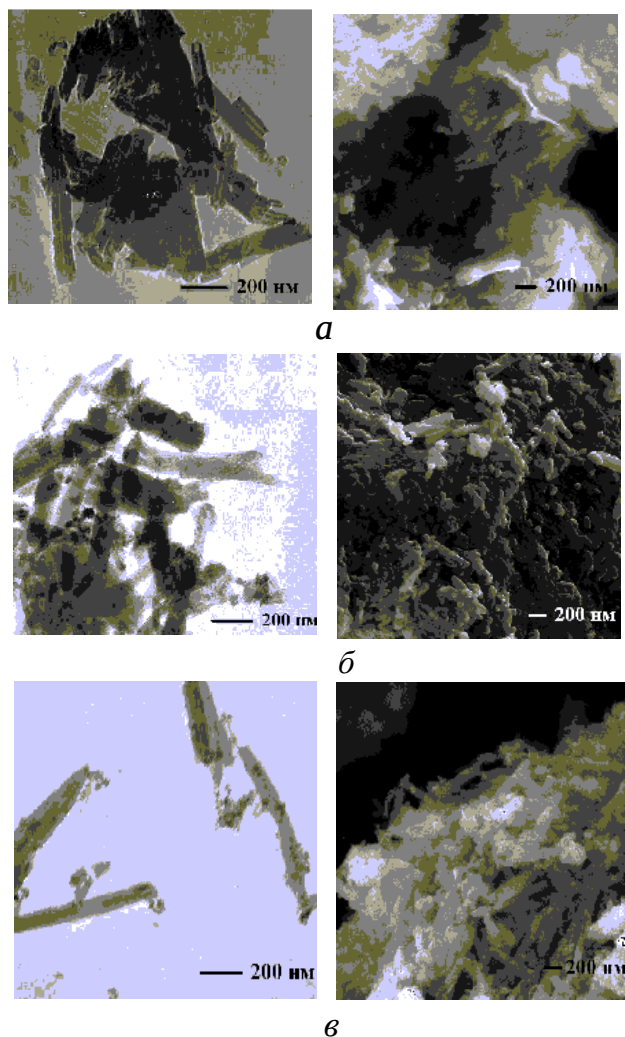


Рис. 1. ТЭМ- и СЭМ-изображения исходных галлоизитов (а) и модифицированных диоксидом церия с содержанием 5,2 (б) и 31 % (в).

индивидуальных трубок. По данным ТЭМ в образцах наряду с нанотрубками наблюдаются частицы, не имеющие трубчатой морфологии и полостей. Диапазон распределения нанотрубок по внешним диаметрам составляет 5—140 нм с максимумом при 50 нм (рис. 2,а), а максимум распределения по внутренним диаметрам наблюдается около 14 нм (рис. 2,б), что указывает на значительную толщину стенок 18 нм. Галлоизитные нанотрубки являются многослойными.

Структура галлоизита описывается в рамках гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.11\text{--}5.13 \text{ \AA}$ и параметром c , величина которого зависит от степени

гидратации данного алюмосиликата. В ряду известных минералов параметр c имеет значения 10.03 и 7.14—7.3 $\text{\AA}$ соответственно для гидратированных и негидратированных форм галлоизита (галлоизит-10 $\text{\AA}$ и галлоизит-7 $\text{\AA}$). Для простоты идентификации форм галлоизита используют рефлекс (001) на соответствующих рентгенограм-

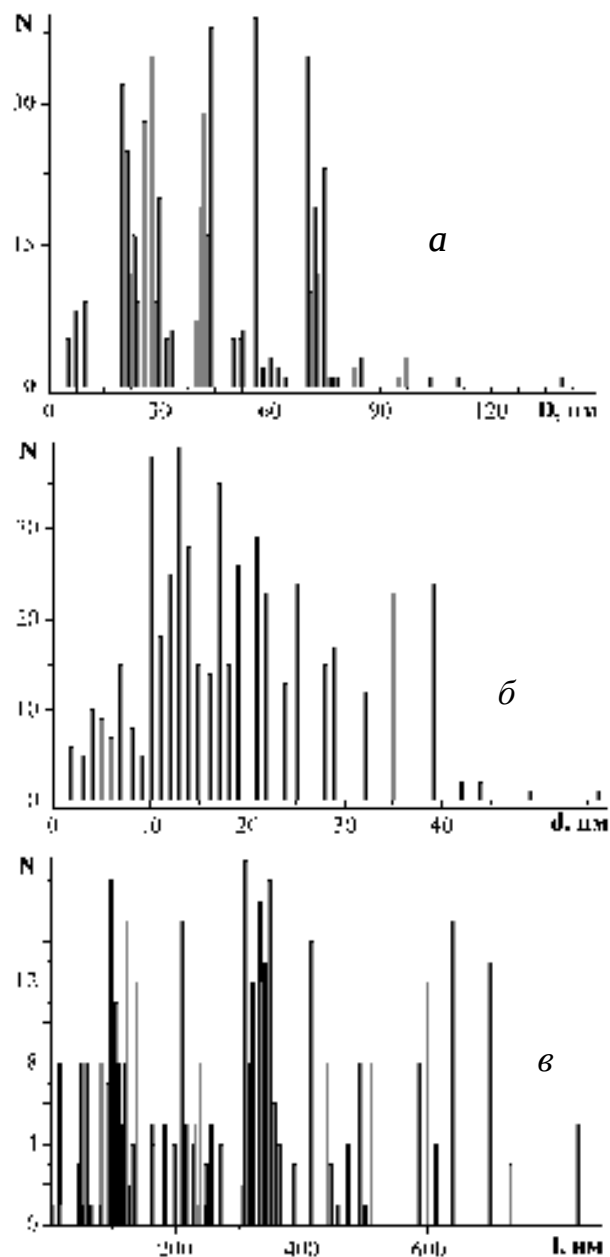


Рис. 2. Распределение по размерам внешних D (а), внутренних d (б) диаметров и длины l (в) галлоизитов. N — количество нанотрубок.

мах. Величина межплоскостного расстояния d_{001} определяет величину параметра c гексагональной решетки галлоизита. С химической точки зрения он соответствует сумме толщин единичного слоя, состоящего из двух секток — кремнекислородной тетраэдрической и алюмогидроксилкислородной октаэдрической (7.14 Å) и монослоя воды (3 Å). Дегидратация галлоизита-10Å приводит к формированию галлоизита-7Å с $d_{001}=7.14$ Å.

Исходя из вышеизложенного в зависимости от степени гидратации исследуемых нанотрубок количество слоев из кремнекислородной и алюмогидроксилкислородной секток в их стенках может варьировать от 18 до 25 при толщине стенки 18 нм. Длина алюмосиликатных нанотрубок изменяется от десятков до сотен нанометров со средними значениями в пределах 100—600 нм (рис. 2, в).

Образцы модифицированных оксидом церия алюмосиликатных нанотрубок на электронных изображениях на просвет (рис. 1, б, в) имеют ряд отличительных черт. На ТЭМ-изображениях появляются наночастицы, расположенные вблизи нанотрубок. СЭМ-изображения исходного и модифицированных оксидом церия образцов галлоизита практически не отличаются, что обусловлено наличием углеродной пленки толщиной 2–5 нм, соизмеримой с размером наблюдаемых в модифицированном галлоизите наночастиц. Наблюдаемые на электронограммах частиц модификатора рефлексы с межплоскостными расстояниями $d_{100}=3.12$, $d_{200}=2.7$, $d_{220}=1.89$ и $d_{311}=1.64$ Å относятся к фазе диоксида церия [9, 10].

Представленная на рис. 3, кривая 1 дифрактограмма исходного галлоизита свидетельствует о присутствии в нанотрубках гидратированной — 10Å и негидратированной — 7Å форм галлоизита.

В результате модифицирования нанотрубок по предложенной схеме происходит образование диоксида церия кубической сингонии CeO_2 , обнаруживаемое по характерным рефлексам на дифрактограммах (рис. 3, кривые 2, 3), что согласуется с данными электронографии. Наблюдаемое уширение рефлексов CeO_2 указывает на формирование кристаллитов наноразмерного масштаба. Исчезновение рефлекса (001) гидратированного галлоизита на дифрактограммах моди-

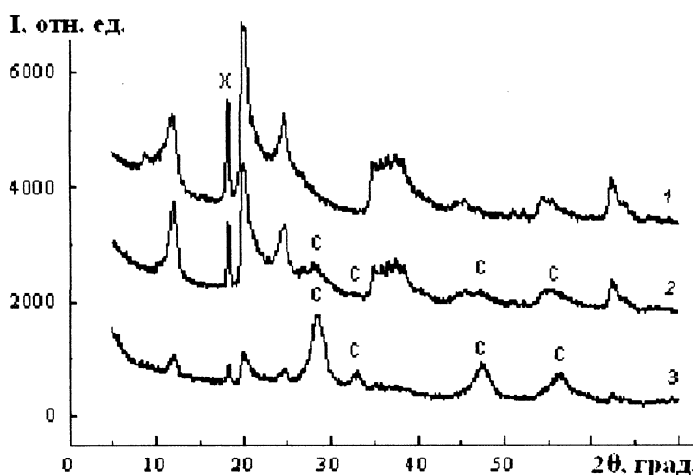


Рис. 3. Дифрактограммы галлоизитов: исходного (1), модифицированных диоксидом церия с содержанием 5.2 (2) и 31 % (3); c — фаза диоксида церия, x — примесь.

фицированных образцов, очевидно, связано с десорбцией воды из межслоевого пространства стенок трубчатого галлоизита.

По данным электронной микроскопии размер частиц диоксида церия для образца ГНТ/ CeO_2 (5.2 %) составляет 4–11 нм, а для ГНТ/ CeO_2 (31 %) — 6–15 нм. Очевидно, что увеличение концентрации модификатора ведет к образованию частиц большего размера. На наш взгляд, наноразмерный носитель имеет темплатирующее действие. Так, в работе [11] было показано, что при модифицировании углеродных нанотрубок (УНТ) диоксидом церия (31 %) в условиях, близких к условиям модифицирования галлоизитных нанотрубок, образуются частицы CeO_2 диаметром 6–10 нм. Образование наноразмерного диоксида церия может быть объяснено также присутствием значительного количества гетерогенных контактов между галлоизитными нанотрубками, что препятствует кристаллизации CeO_2 . Размеры синтезированных частиц диоксида церия 4–15 нм сопоставимы с литературными данными [12, 13]. Следует отметить, что предложенная методика безтемплатного синтеза позволяет значительно уменьшить размер частиц CeO_2 и стоимость получения наноразмерного CeO_2 .

ВЫВОДЫ. Предложена методика модифицирования галлоизитных нанотрубок наноразмерным оксидом церия по реакции между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH в водном растворе при отсутствии стабилизаторов и комнатной температуре для сни-

жения стоимости их производства. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа установлена структура и размер частиц модификатора. Частицы модификатора представляют собой диоксид церия CeO_2 кубической модификации с размером 4–15 нм.

РЕЗЮМЕ. Галлозитні алюмосилікатні нанотрубки модифіковано наночастками оксиду церію за реакцією хімічного осадження з розчину $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Розмір часток оксиду церію в нанокompозитах становить 4–15 нм. Морфологічні та структурні характеристики нанокompозитів отримано за допомогою методів електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу.

SUMMARY. Halloysite aluminosilicate nanotubes containing nanoparticles of cerium oxide by the reaction of chemical precipitation from a solution of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. The particle size of the cerium oxide nanocomposites is 4–15 nm. Morphological and structural characteristics of nanocomposites obtained by electron microscopy and X-ray analysis.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Бричка С.Я. // Наноструктурное материаловедение. -2009. -№ 2. -С. 40—53.
2. Baral S., Brandow S., Gaber B.P. // Chem. Mater. -1993. -5, № 9. -P. 1227—1232.
3. Yuan P., Southon P.D., Liu Z. et al. // J. Phys. Chem. C. -2008. -112, № 40. -P. 15742—15751.
4. Machado G.S., Castro K.A.D.F., Wypych F. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. -2008. -283, № 1–2. -P. 99—107.
5. Levis S.R., Deasy P.B. // Int. J. Pharm. -2002. -243, № 1–2. -P. 125—134.
6. Lvov Yu.M., Shchukin D.G., Mohwald H. et al. // ACS Nano. -2008. -2, № 5. -P. 814—820.
7. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. // Успехи химии. -2009. -78, № 9. -С. 924—941.
8. Karakoti A.S., Monteiro-Riviere N.A., Aggarwal R. et al. // J. Minerals, Metals and Materials Soc. -2008. -60, № 3. -P. 33—37.
9. Ковальская Е.А., Бричка С.Я., Карпель Н.Т. и др. // Поверхность. -2010. -Вып. 2(17). -С. 205—213.
10. Brichka S.Ya., Yanchuk I.B., Konchits A.A. et al. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2011. -2, № 1. -С. 34—40.
11. Бричка А.В., Янчук И.Б., Комел Л.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 3. -С. 17—20.
12. Yuan Q., Duan H.-H., Li L.-L. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -335, № 2. -P. 151—167.
13. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. // Phys. Rev. B. -1993. -48, № 1. -P. 178—185.

Поступила 14.11.2012

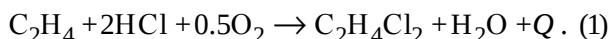
С.А.Курта, Т.Р.Татарчук, І.М.Микитин

КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ
КАТАЛІЗУ ОКИСНОГО ХЛОРУВАННЯ ЕТЕНУ

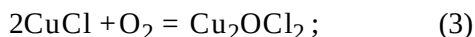
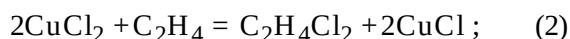
На основі квантово-механічної теорії кристалічного поля для кристалічних комплексів виявлено наявність стехіометрії CuCl_2 за катіоном і запропоновано кристалоквазіхімічну модель будови каталізатора просоченого типу МЕДС-В (фірма Sud-Chemie Catalysts, Німеччина) для окисного хлорування етену (ОХЕ). Можливість кристалоквазіхімічного механізму каталізу реакції ОХЕ для каталізаторів просоченого типу підтверджено даними мас-спектрометричного аналізу активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) та частково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ каталізатора ОХЕ. Показано утворення молекулярного хлору за реакцією Дікона, який реагує з етеном з утворенням 1,2-дихлоретану. Для каталізатора нанесеного типу (фірма Harshaw, США) (Х1) з більш слабкою взаємодією між носієм і хлоридами купруму наведено металокомплексний механізм окисного хлорування етену за участю фази $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ($\text{H}[\text{CuCl}_2]$).

ВСТУП. У промислових масштабах 1,2-дихлоретан (1,2-ДХЕ) одержують у процесі окисного хлорування етену (ОХЕ) з використанням каталізаторів на основі хлоридів купруму [1], іммобілізованих (нанесених або просочених) на поверхні носія — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процес ОХЕ проводять у киплячому шарі дисперсного каталізатора при температурі в зоні реакції 205—232 °С і тиску 0.25—0.4 МПа [2]. При використанні різних марок носіїв $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та способу іммобілізації каталізаторів нанесеного або просоченого типу на поверхні носія $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ може змінюватися якісний і кількісний склад продуктів реакції ОХЕ, а також механізм процесу каталізу.

З літературних джерел відомо [3], що реакція окисного хлорування етену (ОХЕ) в 1,2-ДХЕ відбувається за сумарним рівнянням:



На думку авторів [4] з участю каталізаторів можуть протікати наступні процеси:

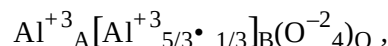


Проте в літературі не описано сам механізм реакції з участю носія, а також вид зв'язку поверхні носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з хлоридами купруму. Хоча відомо [3], що самі хлориди купруму (без носія) неефективно каталізують реакцію окисного хло-

рування етену. Описаний у роботі [4] механізм реакцій (1)–(4) не враховує участь поверхневих груп носія — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і тому не є достатнім і точним.

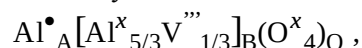
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі запропоновано новий підхід до опису активних центрів $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ на поверхні промислового каталізатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для процесу ОХЕ. На основі кристалоквазіхімічної моделі [5] зроблено спробу пояснити процеси, які відбуваються на поверхні каталізатора $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у промислових умовах ОХЕ в 1,2-ДХЕ.

γ -Модифікація Al_2O_3 має шпінельну структуру. Відомо, що в октаедричних позиціях присутні катіонні вакансії, тому кристалохімічна формула $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ записується так:



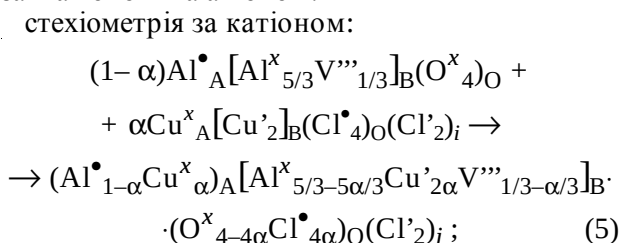
де А — тетраедричні позиції; В — октаедричні позиції; $\bullet$ — кристалохімічна вакансія; О — позиція оксигену.

Але кристалохімічний склад не дає інформації про так звані активні центри на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6], натомість кристалоквазіхімічна модель враховує присутність донорних та акцепторних активних центрів на поверхні каталізатора. Кристалоквазіхімічний склад $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можна записати наступним чином:

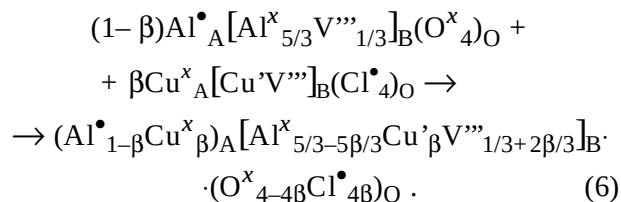


де • — надлишковий позитивний заряд; ′′ — потрійний надлишковий негативний заряд; x — ефективний нульовий заряд; V — вакансія алюмінію в октаедричній підґратці.

Оскільки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ є носієм каталізатора ОХЕ із нанесеним на його поверхню CuCl_2 або Cu_2Cl_2 , природу активних центрів даного каталітичного комплексу каталізатора доцільно пояснити на основі кристалоквазіхімічної моделі. За нею механізм каталізу процесу ОХЕ розглядається з урахуванням утворення катіонних та аніонних вакансій при адсорбції та хемосорбції HCl , O_2 , C_2H_4 на активних центрах поверхні каталізатора, якими виступають точкові дефекти кристалічної ґратки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ входить в структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, створюючи в ній дефекти. Зокрема, для CuCl_2 хімічну взаємодію можна записати, враховуючи стехіометрію за катіоном та аніоном:



стехіометрія за аніоном:

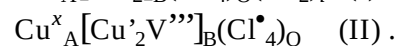


Таким чином, керуючись кристалоквазіхімічною моделлю, можна встановити природу активних центрів каталізатора ОХЕ: хімічна взаємодія CuCl_2 з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ супроводжується утворенням вкорінених йонів $\text{Cl}^{\bullet}$ або збільшенням вакансій в октаедричній підґратці, а також входженням йонів Cu^{2+} у тетра- та октаедричні позиції шпінельної ґратки.

За літературними даними [7], визначальний вплив здійснюватимуть саме хлориди купруму $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, які знаходяться в кристалічній структурі шпінельної ґратки на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, після їх нанесення та механохімічної активації з хлоридами купруму [8].

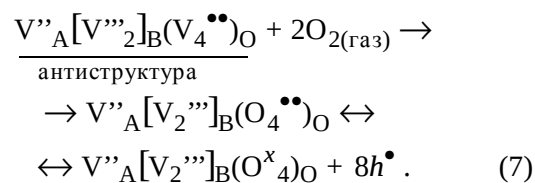
Кристалоквазіхімічна модель передбачає

два шляхи зображення CuCl_2 у шпінельній структурі, враховуючи стехіометрію за катіоном та аніоном:

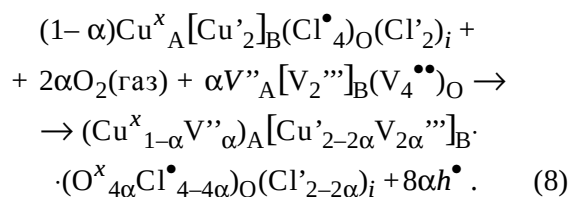


Присутність вакансій чи дефектів вкорінення у кристалічній структурі підтверджується визначенням пікнометричної густини зразка CuCl_2 . У даному дослідженні теоретична рентгенівська густина CuCl_2 ($\rho_{\text{теор}} = 3438.39 \text{ кг/м}^3$) є меншою за практично визначену нами густину пікнометричним методом CuCl_2 ($\rho_{\text{практ}} = 3773.61 \text{ кг/м}^3$), що свідчить про наявність дефектів вкорінення у структурі CuCl_2 (формула I).

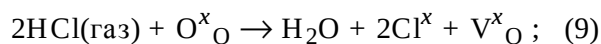
Відповідно до кристалоквазіхімічного механізму, на нашу думку, першим етапом процесу буде адсорбція газоподібних O_2 та HCl на активних центрах поверхні каталізатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з нанесеним CuCl_2 . Кисень, як акцептор електронів, адсорбуючись на поверхні шпінельного каталізатора, зумовлює виникнення діркової провідності:

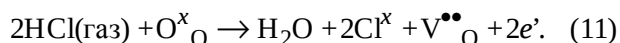
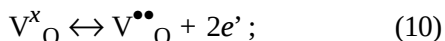


У структурі шпінелі при цьому виникають катіонні вакансії у тетраедричній (А) та октаедричній (В) підґратках:

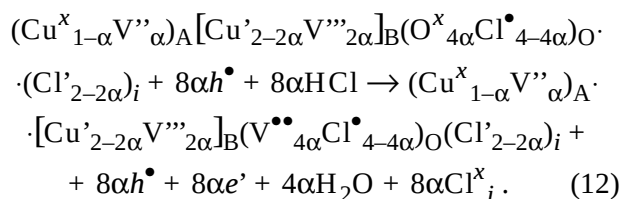


Молекули газоподібного HCl , виступаючи донорами негативного заряду, адсорбуються на акцепторних дефектах (атомах хлору у позиції оксигену $\text{Cl}^{\bullet}_{\text{O}}$). Молекула HCl є полярною і утримується на поверхні каталізатора за рахунок водневих та ван-дер-вальсових сил взаємодії. Гідроген HCl взаємодіє з киснем шпінельної ґратки з утворенням молекул H_2O по реакції Дікона з виділенням атомарного хлору:

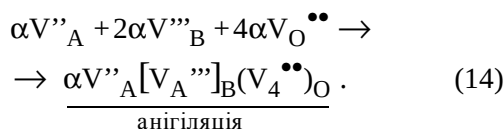
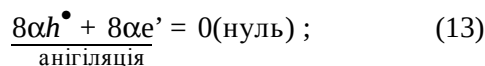




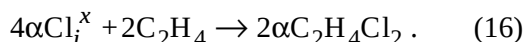
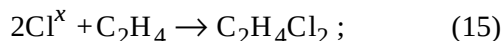
У результаті такої взаємодії виникає електронна провідність та з'являються вакансії в аніонній підгратці $V_O^{\bullet\bullet}$ (кисень із гратки бере участь у реакції окиснення). При цьому катализатор переходить у дефектний стан:



Наступною стадією механізму каталізу є анігіляція (зникнення) антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар, яка повертає катализатор у вихідний стан:

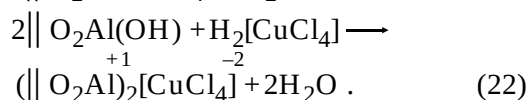
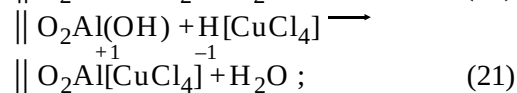
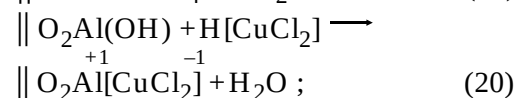
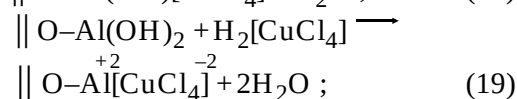
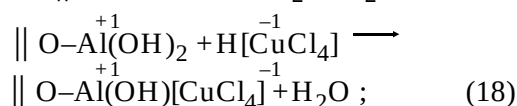
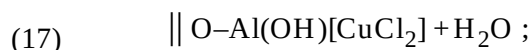
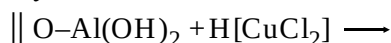


Реакційноздатні атоми хлору, що утворилися в результаті наведених вище процесів за реакціями (7)–(10), тут же реагують із молекулами адсорбованого етену з утворенням 1,2-ДХЕ:



Отже, кристалоквазіхімічна модель каталізу враховує утворення та анігіляцію в ході реакції електронно-діркових пар та антиструктури катализатора, що є принципово новим. Адсорбційно-хімічні процеси при каталітичному ОХЕ проходять шляхом утворення катіонних та аніонних вакансій у шпінельній структурі катализатора, що більш характерно для катализатора просоченого типу МЕДС-В.

З іншого боку, в попередніх своїх публікаціях ми показали [9], що між поверхневими групами носія й катализатора можуть відбуватися наступні реакції утворення металокомплексних сполук:



На поверхні катализатора окисного хлорування етену йде утворення трьох видів комплексів між гідратованим Al_2O_3 і комплексними сполуками купруму $[CuCl_4]^{2-}$, $[CuCl_2]^-$ і $[CuCl_4]^-$, які можуть бути ідентифіковані за допомогою широких смуг поглинання в ІЧ-області спектру — 1250–1277 см^{-1} . При цьому в інфрачервоному спектрі носія катализатора зникають частоти поглинання для поверхневих груп $Al(OH)_2^+$ — 1377 і $AlOH^{2+}$ — 1578 см^{-1} , що більш характерно для катализатора на носіях типу Х1.

Згідно з результатами проведеного нами інфрачервоного спектрального аналізу можна сказати [9], що ефективність взаємодії між $CuCl_2/Cu_2Cl_2$ і носієм $\gamma-Al_2O_3$ зростає при переході від катализатора нанесеного типу — Х1 до катализатора просоченого типу — МЕДС-В, що обумовлено, мабуть, технологією їхнього приготування. Виходячи із цього, можна зробити наступний висновок, що технологія приготування катализатора МЕДС-В шляхом співсаджень аморфного $\gamma-Al_2O_3$ і кристалічного $CuCl_2/Cu_2Cl_2$ та за допомогою механохімічної активації [8] відрізняється від простого нанесення їх на поверхню $\gamma-Al_2O_3$ з розчинів хлоридів купруму. При використанні останнього способу співсаджень синтез мікрочастинок катализатора $[CuCl_2]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$ і носія $\gamma-Al_2O_3$, розміром 20–120 мкм, приводить до більш інтенсивної взаємодії між ними та утворення активних центрів адсорбції на поверхні, у порах і структурі катализатора (реакції (19)–(22)). У той же час при нанесенні $CuCl_2/Cu_2Cl_2$ із хлоридного розчину на поверхню твер-

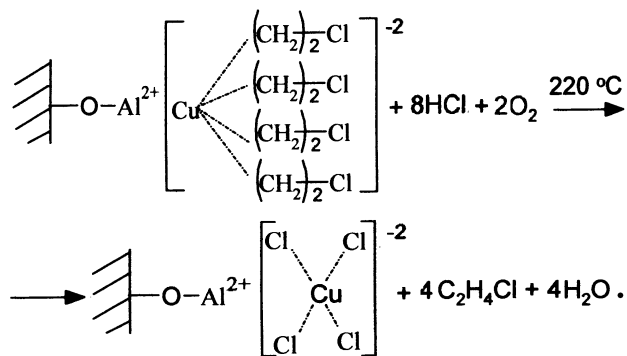
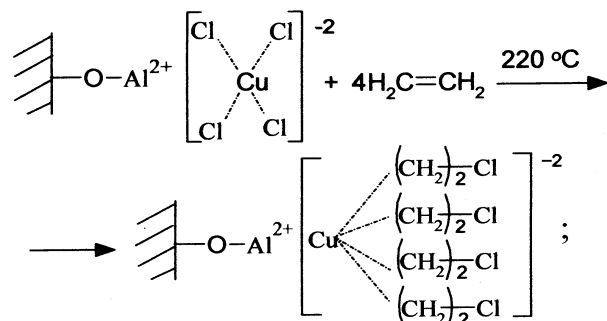
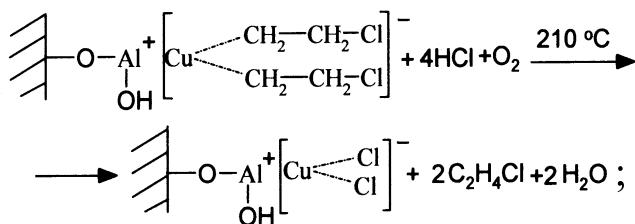
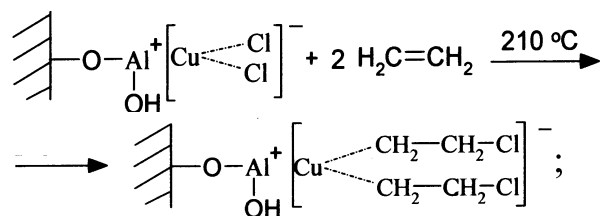
дих часток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марка Х1) відбувається здебільшого звичайною адсорбція $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^-$ тільки поверхнею $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. У результаті їхньої взаємодії утворюються лише частково поверхневі координаційні зв'язки між носієм і катализатором (реакції (17), (18)).

Нами було помічено [10], що при експлуатації каталізаторів нанесеного типу — X1 із часом (через 1—2 роки) відбувається значна (до 50 %) втрата каталізатора $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]$ з поверхні носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при його механічному руйнуванні (стиранні), що значно знижує ефективність каталізатора окисного хлорування етену в 1,2-дихлоретан. На відміну від цього, каталізатор просоченого типу — МЕДС-В працює 3–4 роки практично без втрати активності, причому його можна забирати з процесу, зберігати до кількох років і знову запускати в процес без втрати ним ефективності [10].

Однак каталізатори просоченого типу MEDC-B мають один недолік. Рівномірний розподіл хлориду купруму як каталізатора в структурі носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ під час спільного співосадження або механохімічної активації приводить до підвищення їх твердості за рахунок утворення спільних кристалоквазіхімічних структур, що зумовлює збільшення стійкості до стирання. Ця характеристика каталізаторів такого типу є надзвичайно важливою — вони довше працюють (3–4 роки) у промислових процесах окисного хлорування етену і менше стираються та виносяться з реактора (тобто менші втрати за вагою під час експлуатації). Хоча, з іншого боку, це приводить до непередбачуваних наслідків у процесі промислової експлуатації цього каталізатора в промислових сталевих реакторах. Стійка до стирання поверхня каталізатора MEDC-B руйнує (протирає) металеві стінки промислових реакторів, змієвоків і циклонів [11].

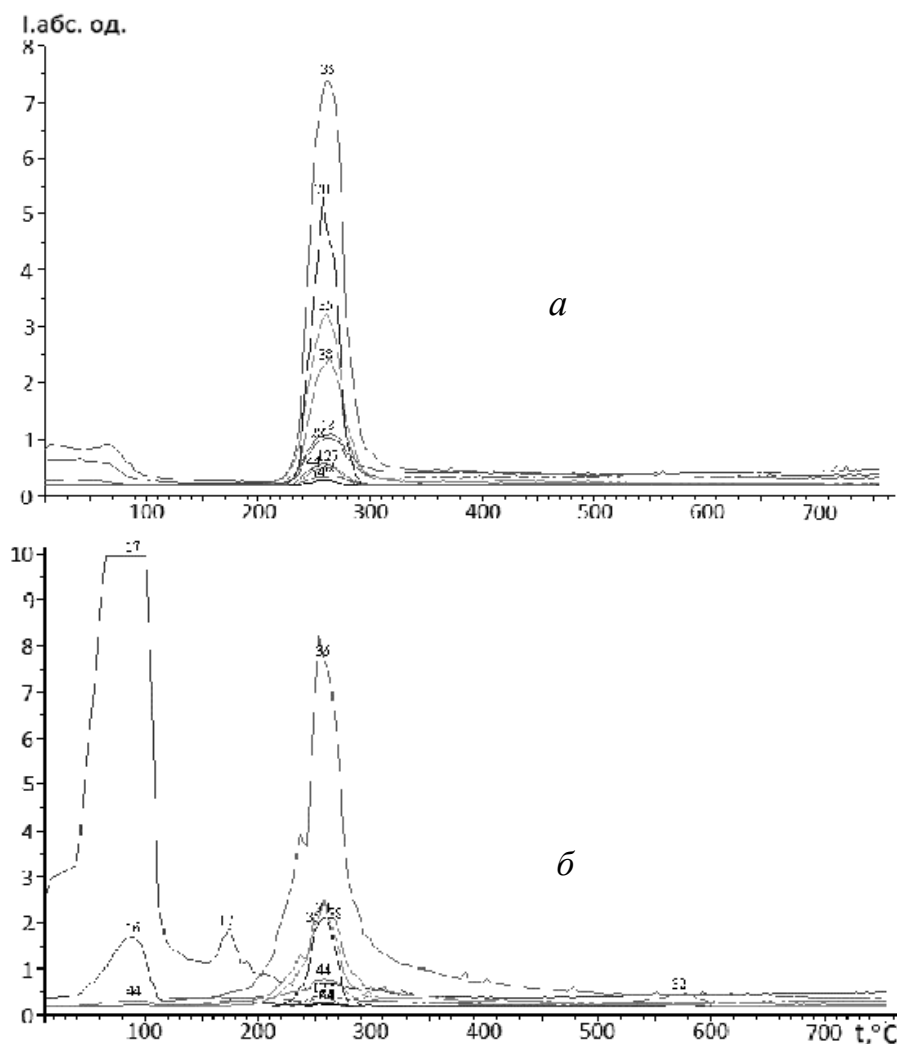
Таким чином, виходячи з даних рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії, а також даних ІЧ-спектроскопії та ДТА-аналізу зразків носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і каталізаторів типу X1 та MEDC-B, нами раніше був запропонований і описаний [12] металокомплексний механізм каталізу процесу ОХЕ на поверхні названих каталізаторів (схема).

Підтвердженням запропонованого в даній статті нового кристалоквазіхімічного механізму



ОХЕ в 1,2-ДХЕ для каталізаторів просоченого типу марки МЕДС-В є одержані нами експериментальні дані по мас-спектроскопічному аналізу активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ та частково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ промислових зразків каталізаторів [12].

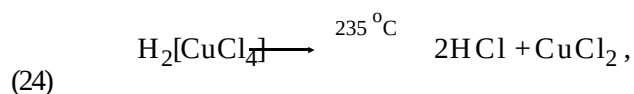
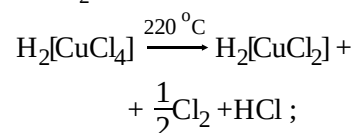
Аналіз десорбційних мас-спектрометричних кривих активної фази каталізатора ОХЕ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ (рисунк, *a*) та час-



Термодесорбційні криві розкладу активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) (2.3 мг) (а) і частково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.0 мг) (б) за даними мас-спектроскопії.

тково гідролізованої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунки, б) показав наступне. Частково гідролізована активна фаза $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в області температур від 100 до 200 °С втрачає величезну кількість адсорбованої та внутрішньої кристалізаційної води, причому кристалізаційна вода починає виділятися при температурі вище 170 °С, а адсорбційна вода — при температурі вище 50 °С, що не спостерігається для чистої активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$. Інтенсивні процеси дегідрохлорування активної фази $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відбуваються в областях 200—300 °С та ідентифікуються максимальними піками десорбції HCl

при температурі 260 °С для обох видів активної фази. Але для чистої негідролізованої фази $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ або $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ активність процесів дегідрохлорування більш висока і вона поділяється на три піки, в той час як для частково гідролізованого $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фаза має тільки два десорбційні піки по HCl ($M=35-38$). Але найбільш цікавим (мас-спектри, рисунок, а) для процесів десорбції продуктів розкладу активних фаз є те, що в області робочих температур каталізу ОХЕ, а саме при 210—260 °С, з'являється інтенсивний пік десорбції молекулярного хлору Cl_2 ($M=70$), який в свою чергу в 2 рази інтенсивніший для чистої активної фази $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ (рисунки, а) ніж для частково гідролізованої (рисунки, б). Таке явище, що раніше не спостерігалось при інших методах аналізу, може бути підтвердженням реакції розкладу активної фази з виділенням Cl_2 :



який може брати участь в реакціях прямого хлорування етену в 1,2-ДХЕ згідно із запропонованим нами новим квазіхімічним механізмом реакції ОХЕ (реакції (15)–(16)).

Таким чином, можна зробити висновок, що новий кристалоквазіхімічний механізм ОХЕ в 1,2-ДХЕ можна застосувати для пояснення каталізу на поверхні промислового каталізатора просоченого типу — МЕДС-В (фірма Sud-Chemie Catalysts, Germany), що підтверджується експеримен-

тальними даними. В той же час механізм каталізу ОХЕ в 1,2-ДХЕ на промислових каталізаторах нанесеного типу — Х1 (фірма Harshow, United States) добре пояснює металокомплексний підхід, запропонований та описаний нами раніше [12].

РЕЗЮМЕ. На основе квантово-механической теории кристаллического поля для кристаллических комплексов выявлено наличие стехиометрии CuCl_2 по катиону и предложена кристаллоквахимическая модель строения катализатора пропитанного типа МЕДС-В (фирма Sud-Chemie Catalysts, Германия) для окислительного хлорирования этена (ОХЭ). Возможность кристаллоквахимического механизма катализа реакции ОХЭ для катализаторов пропитанного типа подтверждена данными масс-спектрометрического анализа активной фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) катализатора ОХЭ и частично гидролизованной активной фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ катализатора ОХЭ. Показано образование молекулярного хлора по реакции Дикона, который реагирует с этеном с образованием 1,2-дихлорэтана. Для катализатора нанесенного типа (фирма Harshow, США) (Х1), с более слабым взаимодействием между носителем и хлоридами меди, предложен металокомплексный механизм окислительного хлорирования этена при участии фазы $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ($\text{H}[\text{CuCl}_2]$).

SUMMARY. On the basis of quantum-mechanical theory of the crystal field for crystalline complexes was found the existence of stoichiometry CuCl_2 for cation and invited crystalquasichemical model of structure of a catalyst soaked type MEDS-B (firm Sud-Chemie Catalysts, Germany) for oxidative chlorination ethene (OCE). The opportunity to crystalquasichemical mechanism of catalysis of the reaction OCE to the catalyst soaked type confirmed by the data of mass-spectrometer analysis of the active phase of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$) catalyst OCE and partially hydrolyzed active phase of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

catalyst OCE. It is shown formation of molecular chlorine for the reaction of Deacon, which reacts with the ethene and leads to the formation of 1,2-dichloroethane. For catalyst caused by applied type (firm Harshow, USA) (Х1), which is characterized by a weak interaction between the media and chlorides of copper, it is proposed to metallcomplex mechanism of oxidative chlorination of ethene with the participation of the phase of $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ($\text{H}[\text{CuCl}_2]$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1975. -С. 175—184.
2. Постійний технологічний регламент цеху по виробництву вінілхлориду. Виконання "Фрідріх Уде" і АТ "Хіміінтерінженірінг" В-35 / 95. -Калуш, 1991—1995.
3. Флид М.Р. Автореф. дис. ... докт. хим. наук, 2002.
4. Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид. Химия и технология. В 2-х кн. -М.: Калвис, 2008. -С. 214—337. -Т. 1.
5. Татарчук Т.Р., Лісняк С.С. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 12. -С. 87—91.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н. Строения вещества: Уч. пособ. для вузов. 3-е изд. -М.: Высш. шк., 1978.
7. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Под ред. А.И.Ермакова. -М.: Интеграл-Пресс, 2003.
8. Золотовский Б.П. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Новосибирск, 1992.
9. Курта С.А., Микитин І.М., Курта О.С. // Фізика і хімія тв. тіла. -2008. -9, № 3. -С. 577—582.
10. Курта С.А., Хабер М.В., Микитин І.М. // Хімічна промисловість України. -2003. -№ 3. -С. 9—14.
11. Курта С.А., Микитин І.М., Хабер М.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -76, № 7. -С. 1110—1113.
12. Kurta S. // Chemistry and Chemical Technology. -2012. -6, № 1. -Р. 1—8.

Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 13.11.2012

УДК 541.138.3

О.С.Крупенникова, Ю.К.Пирский, А.В.Гайдин, И.Н.Иваненко, Т.А.Донцова**ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ**

Синтезированы композиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе окисленных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), модифицированных оксидами кобальта и никеля. Установлено, что во время синтеза с УНТ образуется углеродсодержащая фаза с наночастицами Co_3O_4 , при этом наблюдается разрушение УНТ. Показано, что композиционный материал, содержащий УНТ и наночастицы NiO , образует наноразмерные гетероструктуры, связанные между собой. Кобальтсодержащие композиционные электрокатализаторы проявляют более высокую активность по сравнению с никельсодержащими.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из условий широкого использования топливных элементов является наличие недорогих электрокатализаторов. В качестве электрокатализаторов восстановления кислорода в основном применяются металлы платиновой группы, которые имеют высокую стоимость [1, 2]. Использование в качестве подложек-носителей углеродных материалов [3], таких как активированные угли, углеродные сажи, графит, углеродные нанотрубки [4, 5], графитизированные материалы может уменьшить стоимость электрокатализаторов, но не решить вопрос широкого применения. Поэтому разработки в области создания новых электрокатализаторов, которые не будут содержать платину, перспективны и актуальны.

Развитие нанотехнологий способствует получению высокоэффективных электрокатализаторов на основе углеродных нанотрубок (УНТ), промотированных наночастицами некоторых переходных металлов или их оксидов [6]. Оксиды $3d$ -металлов со структурой шпинели являются эффективными электрокатализаторами процесса восстановления молекулярного кислорода [7–10]. Катоды, в состав которых входят шпинели, в химических источниках тока с воздушным (кислородным) электродом, топливных элементах и сенсорах со щелочным электролитом, могут обеспечить высокие электрохимические характеристики. Однако низкая электрическая проводимость шпинелей не позволяет эффекти-

вно их использовать в электрохимических устройствах. Нанесение шпинели на углеродную матрицу и создание на их основе активных наноструктурных центров на углеродной поверхности позволит улучшить электрохимические характеристики и решить некоторые проблемы с их проводимостью.

В данной работе синтезированы наногетероструктурные композиционные электрокатализаторы на основе окисленных многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных оксидами кобальта и никеля, исследована их природа и каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для получения электрокатализаторов в качестве углеродного носителя использовали порошок многослойных углеродных нанотрубок. Синтез наноконпозиционных электрокатализаторов восстановления кислорода на основе УНТ, оксидов кобальта и никеля проводили по двум методикам.

По первой методике растворяли 0.3 мг поверхностно-активного вещества (SLES) в дистиллированной воде. В полученный раствор вносили 0.3 г предварительно окисленных азотной кислотой УНТ и обрабатывали полученную суспензию ультразвуком в течение 1 ч. Затем в суспензию добавляли 0.3 г хлорида кобальта или хлорида никеля с карбамидом, перемешивали и нагревали до 100°C . Далее суспензию отфильт-

ровывали, сушили и термообработывали при 105 °С в течение 4 ч и 1 ч при 400 °С на воздухе. Полученные образцы нанокмпозиций по этой методике обозначали с кобальтом {Co₃O₄+УНТ} (1) и с никелем {NiO+УНТ} (1).

По второй методике в дистиллированную воду добавляли 1 г предварительно окисленных азотной кислотой углеродных нанотрубок и 0.5 г ацетатов металлов с последующей обработкой полученной суспензии в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Затем в суспензию добавляли аммиачный раствор, которым доводили pH до 9.5, и перемешивали в течение 20 мин. Затем суспензию фильтровали, а полученный осадок сушили при 105 °С в течение 4 ч и прокаливали при 400 °С 1 ч на воздухе. По второй методике синтезированные нанокмпозиции обозначали с кобальтом {Co₃O₄+УНТ} (2) и с никелем {NiO+УНТ} (2).

Для определения фазового состава нанокмпозиций проводили рентгенофазовый анализ с помощью рентгеновской дифракции с диапазоном угла 2θ=10—80° при длине волны 1.54148 Å. Морфологию и структурные характеристики исследуемых образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50 VP при увеличенном напряжении 5 кВ, путем анализа ПЭМ-изображений.

Дифрактограммы электрокатализаторов с кобальтом и никелем приведены на рис. 1. Их анализ показал, что электрокатализатор, содержащий кобальт, представляет собой аморфный углеродсодержащий порошок с включениями фазы (Co₃O₄) кобальтовой шпинели 2θ=36.9 (100 %), 31.3 (35 %), 59.4 (30 %), 65.3 (34 %) и параметром кубической решетки *a*=8.083 нм, причем дифракций УНТ не наблюдалось. Электрокатализатор, содержащий никель, представляет собой углеродсодержащий порошок с фазой углеродных нанотрубок и величиной 2θ=26.62 град и фазой (NiO) оксида никеля с 2θ=43.32 (100 %), 37.28 (60 %), 62.91 (30 %) и параметрами гексагональной решетки *a*=2.955, *c*=7.227 нм.

На ПЭМ-изображениях электрокатализаторов и углеродных нанотру-

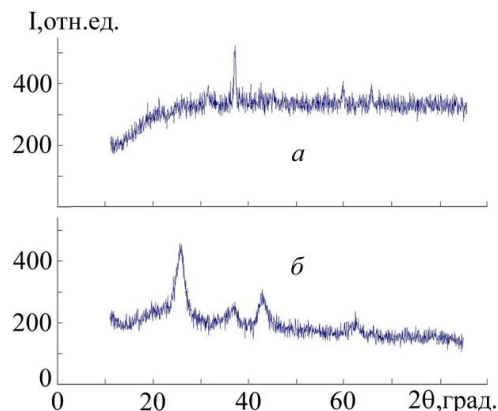


Рис. 1. Дифрактограммы композиционных электрокатализаторов, полученных на многослойных УНТ: *a* — с кобальтом {Co₃O₄+УНТ}(1); *б* — с никелем {NiO+УНТ}(1).

бок, которые представлены на рис. 2, видно, что кобальтовая шпинель (рис. 2, *a*) образует наночастицы размером порядка 10 нм, при этом УНТ на этом изображении отсутствуют. Наночастицы оксида никеля в отличие от кобальтовой шпинели осаждаются на окисленных нанотрубках в виде наночастиц размером 10—20 нм (рис. 2, *б*). Немодифицированные многостенные углеродные нанотрубки на рис. 2, *в* имеют внешний диаметр 20—30 нм. Таким образом, на основании

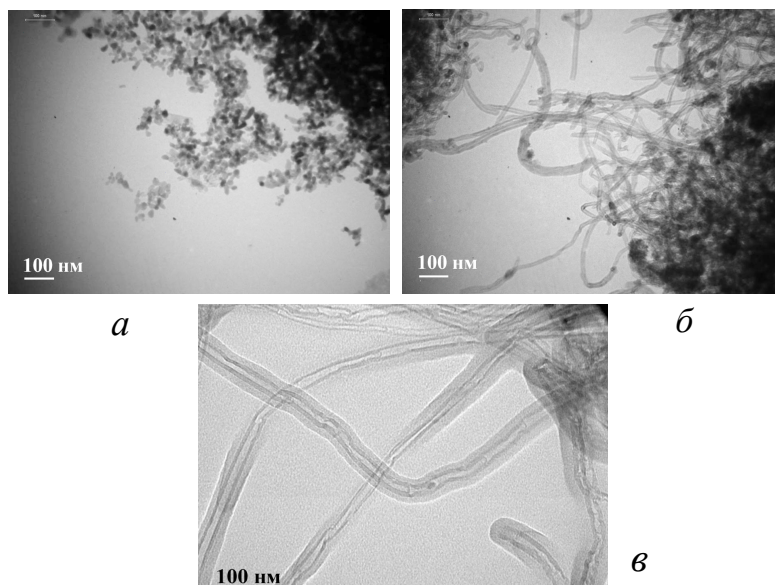


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов нанокмпозиционных электрокатализаторов: *a* — {Co₃O₄+УНТ}(1); *б* — {NiO+УНТ}(1); *в* — УНТ.

этих данных можно предположить, что во время синтеза кобальтсодержащей наноконпозиции при повышенных температурах происходит разрушение УНТ из-за кобальта, который при образовании Co_3O_4 участвует в процессе этого разрушения с образованием углеродсодержащей наноконпозиции $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов сопоставляли с активностью немодифицированных углеродных нанотрубок. Электрохимические свойства полученных наноконпозитов исследовали на "плавающем" газодиффузионном электроде [11] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ–50–1.1 в растворе 1 М КОН. Ток регистрировали милливольтмиллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку, спрессованную под давлением 5–7 МПа, из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом (ПТФЭ) сажи {П-803+ПТФЭ} массой 300 мг, диаметром 10 мм, плотностью 0.95 г·см⁻³ и толщиной 2 мм. В таблетку впрессовывали никелевый токоотвод. Сажу использовали марки П-803 (ГОСТ 7885-86) и фторопластовую эмульсию ФП-4Д (ТУ 6-05-12-46-76). На поверхность газодиффузионного электрода наносили тонкий слой (монослой частиц) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более 1 мг·см⁻², который подпрессовывали давлением 5–6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученных электрокатализаторах приведены в таблице, из которой видны некоторые зависимости. Наиболее высокие величины токов обмена ($j_0 = 2.50 \cdot 10^{-3}$ А/г) наблюдаются для катализаторов с кобальтовой шпинелью, полученных по первому методу. Для катализаторов с оксидом никеля, полученных по этому же методу, токи обмена ниже ($j_0 = 1.58 \cdot 10^{-3}$ А/г), однако они выше, чем токи обмена у катализаторов, по-

Кинетические параметры электрокатализаторов реакции восстановления кислорода на плавающем газодиффузионном электроде в 1 М КОН

Исследуемая система	$-E_{\text{ст}}$	b_1	b_2	j_0 , А/г
	В			
{П-803 + ПТФЭ}	0.120	0.060	0.120	$1.00 \cdot 10^{-4}$
УНТ неоокисленные	0.125	0.035	0.080	$1.0 \cdot 10^{-3}$
УНТ окисленные	0.135	0.035	0.075	$7.9 \cdot 10^{-4}$
{Co ₃ O ₄ + УНТ}(1)	0.060	0.045	0.120	$2.50 \cdot 10^{-3}$
{Co ₃ O ₄ + УНТ}(2)	0.020	0.050	0.120	$7.90 \cdot 10^{-4}$
{NiO + УНТ}(1)	0.110	0.050	0.110	$1.58 \cdot 10^{-3}$
{NiO + УНТ}(2)	0.070	0.050	0.110	$3.98 \cdot 10^{-4}$

лученных по второму методу. Из таблицы также видно, что токи обмена для неоокисленных нанотрубок выше по сравнению с их окисленной формой. В электрокатализаторах, полученных на окисленных многослойных УНТ, могут образовываться фазы металлов или оксидов на их поверхности, тогда как на неоокисленных УНТ каталитически активные фазы на поверхности не образуются. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых на электрокатализаторах с УНТ лежат в пределах: $b_1 = 0.035$ – 0.050 В, $b_2 = 0.080$ – 0.120 В.

На рис. 3. представлены стационарные поляризационные кривые скорости электровосста-

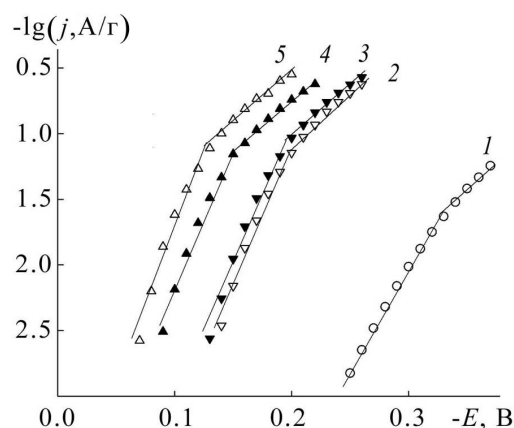


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20 °С на подложке {П-803+ПТФЭ} (1) для катализаторов: {NiO + УНТ}(1) (2); {NiO + УНТ}(2) (3); { Co_3O_4 + УНТ}(2) (4); { Co_3O_4 + УНТ}(1) (5).

новления кислорода композиционных электрокатализаторов на основе УНТ и оксидов никеля и кобальта. Как видно из рисунка, наиболее активны электрокатализаторы с кобальтовой шпинелью, причем характеристики образца, полученного по первому методу, выше, чем характеристики нанокompозита по второму методу. Стационарная поляризационная кривая для кобальтовой шпинели сдвинута в положительную сторону относительно углеродных нанотрубок на 0.09 В. Из рис. 3. следует, что электрокатализаторы, полученные с оксидом никеля на УНТ, показывают активность, сравнимую с углеродными нанотрубками.

Таким образом, из проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что электрокатализаторы с кобальтом и никелем на УНТ образуют нанокompозиционный материал, активный в реакции восстановления кислорода. Электрокатализаторы, полученные с кобальтом, содержат наноразмерные фазы кобальтовой шпинели с углеродом ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$), а с никелем — фазу нанокластеров оксида никеля (II), закрепленных на УНТ ($\text{NiO}/\text{УНТ}$). Электрокатализаторы, содержащие кобальтовую шпинель, как и предполагалось, имеют более высокую активность по сравнению с катализатором, содержащим оксид никеля. Каталитически активные центры в таком катализаторе образуются на поверхности углеродного носителя благодаря дефектным структурам шпинели, которые способствуют образованию катионных вакансий, повышению электрической проводимости и, как следствие, приводят к улучшению электрохимических характеристик. Проведенное исследование показало перспективность работ по получению электрокатализаторов, содержащих в качестве матрицы-носителя окисленные многослойные углеродные нанотрубки, модифицированные оксидными соединениями переходных металлов.

Синтезированные электрокатализаторы могут быть использованы в топливных элементах, металловоздушных химических источниках тока и сенсорах со щелочным электролитом.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано композиційні електрокаталізатори відновлення кисню на основі окислених багатопарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ), модифікованих оксидами кобальту та нікелю. Встановлено, що під час синтезу з ВНТ утворюється вуглецьвмісна фаза з наночастинками Co_3O_4 , при цьому спостерігається руйнування ВНТ. Показано, що композиційний матеріал, що містить ВНТ і наночастки NiO , утворює нанорозмірні гетероструктури, що пов'язані між собою. Кобальтвмісні композиційні електрокаталізатори проявляють більш високу активність у порівнянні з нікельвмісними.

SUMMARY. Composite electrocatalysts for oxygen reduction based on oxidized multi-walled carbon nanotubes (CNT) modified with oxides of cobalt and nickel have been synthesized. It has been found that during the synthesis with CNTs a carbon phase with Co_3O_4 nanoparticles, destruction of CNTs being observed. It has been shown that the composite material containing carbon nanotubes and nanoparticles of NiO forms nanoscale heterostructures bonded to one another. Cobalt-containing composite electrocatalysts exhibit higher activity than the nickel-containing ones.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ye S. // J. Power Sourc. -2007. -**172**. -P. 133—144.
2. Yu X., Ye S. // Ibid. -2007. -**172**. -P. 145—154.
3. Rodriguez-Reinoso F. // Carbon. -1998, -**36**, № 3. -P. 159—175.
4. Lee J.Y., Liang K., Hyeok K. // Synth. Metals. -2005. -**150**, № 2. -P. 153—157.
5. Fang H.T., Sun X., Qian L. et al. // J. Phys. Chem. C. -2008. -**112**, № 15. -P. 5790—5794.
6. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 3. -С. 191—220.
7. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р. Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. - Киев: Наук. думка. -1986. -С. 44—71.
8. Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 5. -С. 46—49.
9. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Колесникова И.П. и др. // Там же. -2005. -**71**, №5. -С. 57—60
10. А.с. 458324 СССР. // Открытия. Изобрет. -1975. -№ 4.
11. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.

Институт общей и неорганической химии
НАН Украины им. В.И.Вернадского, Киев
Национальный технический университет Украины
“КПИ”, Киев

Поступила 10.12.2012

Д.В. Коломицев

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСЛЕННЯ ФЕНОЛУ НА ДОПОВАНОМУ ДІОКСИДІ ОЛОВА

Встановлено механізм та розраховано кінетичні параметри окислення фенолу на товстих плівках SnO_2 . Показано, що фенол електрохімічно окислюється в адсорбованому стані через феноксі-радикал до гідрокінону, який далі окислюється до хінону — на вольтамперограмі проявляються відповідні анодні та катодні піки. Залежність потенціалу окислення від об'ємної концентрації фенолу пов'язана зі зміною адсорбційної орієнтації фенолу. Проаналізовано вплив природи фонового електроду на процес окислення.

ВСТУП. Початковий інтерес до тонких плівок допованого діоксиду олова, отриманого, в основному, CVD та спреї-піроліз техніками, зумовлювався їх оптичними властивостями — можливістю використовувати ці електроди в поєднанні електрохімічних досліджень з оптичними методами [1—3].

З 1991 року головна увага до цих електродів зумовлена роботами Kotz та Stucki [4, 5], які вперше встановили вищу активність плівок допованого діоксиду олова до окислення фенолів (90 % зниження загального органічного вуглецю), ніж платини (38 %) та за реакцією Фентона (30 %).

Як показали попередні дослідження [6—8], товсті плівки на основі нанопорошку допованого діоксиду олова характеризуються механічною стійкістю та електрохімічною активністю.

Загальноприйнятими є три механізми реалізації електрохімічного окислення органічних сполук [9]: пряме анодне окислення на електроді; непряме електрохімічне окислення з використанням медіаторів — окисно-відновних пар (Ce(III)/Ce(IV) або Co(II)/Co(III)), мінералізація сильними окисниками, наприклад ClO^- , H_2O_2 або гідроксил-радикалами, які генеруються електрохімічно.

МЕТОДИКА ДОСЛІДУ. Всі досліджувані електроди на основі SnO_2 отримані по технології товстих плівок з нанопорошку допованого діоксиду олова. Електрохімічні дослідження проводили в стандартній триелектродній комірці з розділеними катодним та анодним простором. Площа робочого електрода 1 cm^2 . Електрод порівняння (насичений Ag/AgCl) підводили до робочого електрода з допомогою капіляра Лугіна. В якості допоміжного електрода використовували

ли платинову пластину площею 2 cm^2 . Електрохімічні дослідження здійснювали з використанням потенціостата-гальваностата ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Реєстрацію даних вели з допомогою двокоординатного самописного приладу ПДА-1.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Характерною ознакою SnO_2 -електродів у фоновому електроліті (рис. 1), в порівнянні з металевими (Pt, Au) електродами, є: ширша область заряду (I); явні адсорбційні явища в катодній області (II); відсутність фарадєївського струму формування оксиду та низька активність виділення кисню (III).

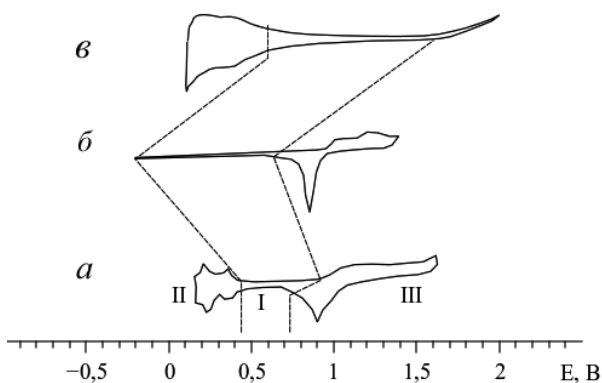


Рис. 1. ЦВА-криві в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: а – Pt, б – Au та в – плівкового $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електродів; $v = 100 \text{ mV/s}$.

Анодний пік, який починається зі стаціонарного потенціалу, на допованому SnO_2 є струмом десорбції $\text{H}^+_{\text{адс}}$, як це було показано раніше [8].

Окислення фенолу в адсорбованому стані доведено дір-методикою, яка описана в роботі [10] (занурення та витримка електрода в розчині з фе-

нолом, промивка та ЦВА-дослідження в фоновому електроліті). Результат наведено на рис. 2. Перший цикл вольтамперограми проявляє характерні ознаки. Присутність фенолу зсуває рівновагу сорбції-десорбції водню (збільшення струму десорбції) та змінює стаціонарний потенціал на 200 мВ, що свідчить про адсорбційну активність фенолу. На прямому ході потенціодинамічних кривих, починаючи приблизно з 0.7 В, спостерігається зростання анодного струму, який переходить в чіткий пік — незворотний процес електрохімічного окислення. При потенціалах більше 1.2 В збільшується анодний струм

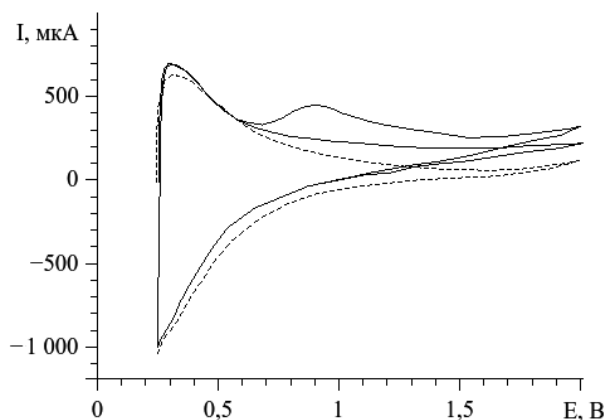


Рис. 2. ЦВА-криві $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електрода в 0.5 М KNO_3 до (переривчаста лінія) та після (суцільна лінія, перший та другий цикли) контакту з 10^{-2} М розчином фенолу (з наступною промивкою). $\nu = 10$ мВ/с; $A = 1$ см².

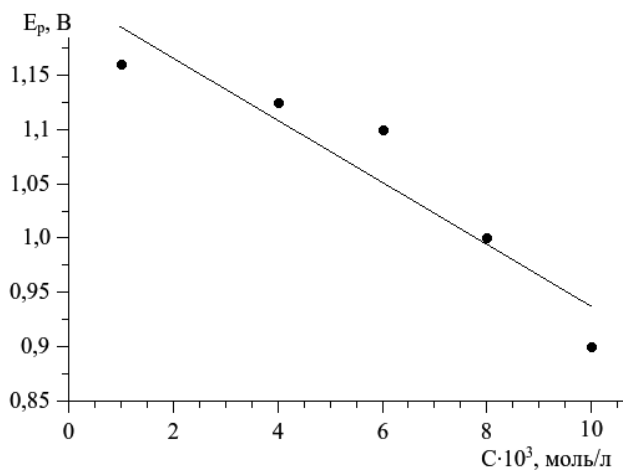


Рис. 3. Залежність потенціалу піку окислення на $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електроді в 0.5 М KNO_3 від об'ємної концентрації фенолу. $\nu = 5$ мВ/с.

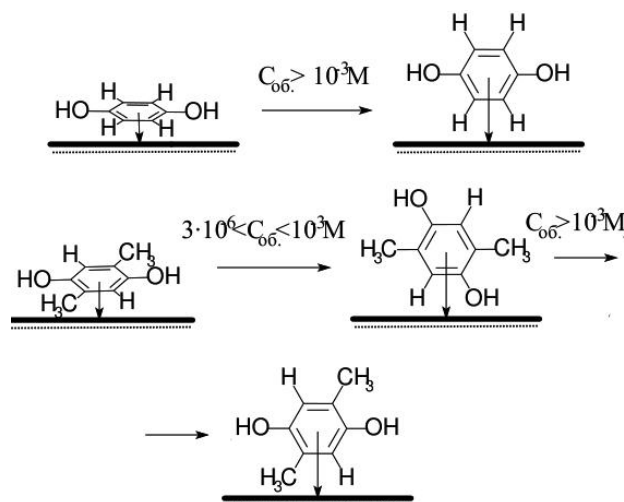


Рис. 4. Залежність адсорбційної орієнтації похідних фенолу на поверхні платинового електрода від їх об'ємної концентрації в розчині (запозичено з роботи [13]).

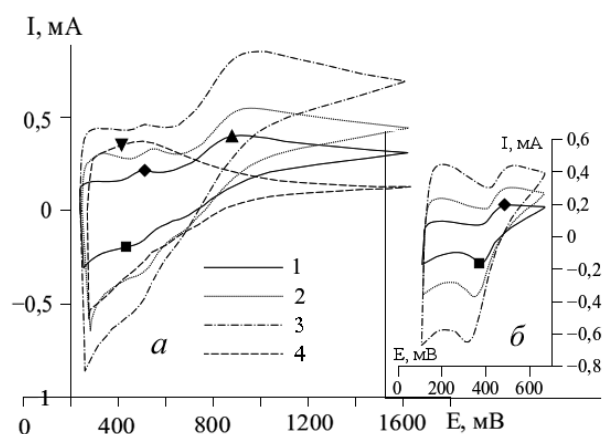


Рис. 5. ЦВА-криві (2-й цикл розгортки) $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електрода в 0.5 М KNO_3 з додаванням: а — 10^{-2} М фенолу (1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – фон, 10 мВ/с); б — 10^{-2} М хінон/гідрохінону. $\nu = 5$ мВ/с.

(у порівнянні з фоном), що свідчить про паралельні процеси непрямого окислення фенолу та продуктів. У другому циклі анодний пік зникає, але зберігається зростання фонового струму в області потенціалів більше 1.2 В, який наближується до значень “фонового” в подальших циклах — відбувається поступова мінералізація органічних речовин до CO_2 активними формами кисню.

Зменшення потенціалу піку окислення фенолу при зростанні концентрації (рис. 3) згадується в літературних джерелах для платинового

[11] та графітового електродів [12], проте пояснення такій поведінці не дається. Втім, якщо врахувати, що потенціал окислення залежить від форми електроактивної частки, а також результати Hubbard та Soriaga [13], які показали залежність орієнтації молекул ароматичних речовин на поверхні електрода від їх об'ємної концентрації (рис. 4), то можна припустити, що зміна орієнтації фенолу до поверхні електрода рівнозначна зміні електроактивної частки, чим і пояснюється залежність піка окислення від концентрації фенолу.

Починаючи з другого циклу розгортки потенціалу в фоновому розчині, який містить фенол (рис. 5, а), спостерігається проявлення анодного (прямий хід ЦВА-кривої) та катодного (зворотний хід ЦВА-кривої) пікових струмів окислення-відновлення (позначені ♦ та • відповідно), які по положенню потенціалів пікового струму відповідають відгуку редокс-пари (рис. 5, б) хінон-гідрохінон (Х/ГХ). Така поведінка свідчить про електрохімічне окислення фенолу до гідрохінону, який накопичується та окислюється до бензохінону. З іншого боку, окислення фенолу до гідрохінону проходить стадійно, з формуванням феноксі-радикалу, як було показано раніше [8], що викликає пасивацію електрода внаслідок формування смолоподібної плівки на поверхні електрода. Пасивація платинові електрода значно більша [8].

Пік струму непрямого окислення, в згоді з теорією циклічної вольтамперометрії [14], описується рівнянням Ренделса-Шевчіка:

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) n(\alpha n_d)^{1/2} A C_{ox} D_0^{1/2} \nu^{1/2}.$$

Виходячи з аналізу рівняння, приroda фонові електроліту (катіонний та аніонний склад, табл. 1) на піковий струм може впливати або через зміну коефіцієнта дифузії, або через зміну активної площі електрода (пасивація та/або конкурентна адсорбція). Величина струму окислення фенолу підвищується при

переході від Li^+ до Cs^+ на $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електроді та падає — на платиновому. Спираючись на отримані дані по пасивації цих електродів [8], можна стверджувати, що падіння струму на платиновому електроді пояснюється зростанням пасивації внаслідок збільшення формування феноксі-радикалів при покращенні кінетики окислення.

Розраховані кінетичні параметри окислення фенолу на допованих SnO_2 електродах наведено в табл. 2. Збільшення значення k_0 системи Х/ГХ, яка формується при електрохімічному окисленні фенолу, в порівнянні з дослідженою окремо (табл. 2), зв'язано зі спрощенням адсорбційної стадії та зв'язаними з нею процесами перебудови подвійного шару, оскільки гідрохінон формується безпосередньо на поверхні електрода

Т а б л и ц я 1

Залежність окислення $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л фенолу на $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електроді від аніонного складу фонові електроліту

Параметри	Li^+ [аніон]					[катіон] Cl^-			
	OH^-	CO_3^{2-}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
$\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ (5 мВ/с)									
E_p , В	0.75	0.325	1.05	1.15	1.12	1.12	1.12	0.95	1.15
I_p , мА	0.12	0.13	0.14	0.22	0.16	0.16	0.21	0.23	0.25
Pt (20 мВ/с)									
E_p , В	—	—	—	—	—	1.17	1.1	1.1	1.16
I_p , мА	—	—	—	—	—	0.45	0.37	0.31	0.31

Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри електрохімічного окислення фенолу на допованих SnO_2 електродах у фоновому розчині 0.5 М KNO_3 ($n=2$)

Параметри	5 % Sb_2O_3 — SnO_2		2 % CuO —7 % Sb_2O_3 — SnO_2	2 % V_2O_5 —7 % Sb_2O_3 — SnO_2
	Фенол	Х/ГХ	Фенол	Фенол
β	0.09	—	0.05	0.04
k_0 , см/с	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$2(0.5^*) \cdot 10^{-3}$	$0.97 \cdot 10^{-7}$	$0.75 \cdot 10^{-7}$
E_a , кДж/моль	13.23	—	—	—
E^0 , В	1.07	—	0.9	1.17
βn	0.18	—	0.1	0.08

* При дослідженні системи окремо.

внаслідок електрохімічного окислення адсорбованих молекул фенолу.

ВИСНОВКИ. Визначено область потенціалів незворотного окислення фенолу. Залежність потенціалу окислення від об'ємної концентрації фенолу пов'язана зі зміною орієнтації адсорбованих молекул до площини електрода. Пряме електрохімічне окислення проходить без розриву ароматичного кільця з утворенням фенокси-радикалу та гідрокінону, який далі окислюється до хінону; фенокси-радикал є причиною пасивації електрода. Повна мінералізація до CO_2 відбувається за рахунок активних форм кисню, які генеруються електрохімічно. Природа фонових електроліту на електрохімічне окислення фенолу впливає через зміну коефіцієнтів дифузії та/або активної площі електрода (за рахунок пасивації).

РЕЗЮМЕ. Установлен механизм и кинетические параметры окисления фенола на толстых пленках SnO_2 . Показано, что фенол окисляется в адсорбированном состоянии через фенокси-радикал до гидрохинона, который далее окисляется до хинона, что отображается на вольтамперограмме проявлением соответствующих анодных и катодных пиков. Зависимость потенциала окисления от объемной концентрации фенола связана с изменением его адсорбционной ориентации. Проанализировано влияние природы фонового электролита на процесс окисления.

SUMMARY. There were determined mechanism and kinetic parameters of electrochemical oxidation of phenol on doped tin oxide. Phenol was electrochemically oxidize in adsorbed state to phenoxy-radical and then to

hydroquinone, which oxidize to quinone, that appears in CV as anodic and cathodic peaks of current. Dependence of oxidation potential on the volume concentration of phenol is attributed to the change of adsorption orientation of phenol. The nature of supporting electrolyte in electrooxidation process was analyzed too.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kuwana T., Darlington R.K., Leedy D.W. // *Analyt. Chem.* -1964. -**36**, № 10. -P. 2023—2025.
2. Mollers F., Memming R. // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* -1973. -**77**, № 10—11. -P. 879—885.
3. Armstrong N.R., Lin A.W.C., Fujihira M., Kuwana T. // *Analyt. Chem.* -1976. -**48**, № 4. -P. 741—750.
4. Kotz R., Stucki S., Carcer B. // *J. Appl. Electrochem.* -1991. -**21**, № 1. -P. 14—20.
5. Kotz R., Stucki S., Carcer B., Suter W. // *Ibid.* -1991. -**21**, № 2. -P. 99—104.
6. Коломицев Д.В., Панов Е.В., Мальований С.М. // *Укр. хим. журн.* -2008. -**74**, № 3. -С. 33—37.
7. Коломицев Д.В., Панов Е.В., Мальований С.М. // *Наук. вісн. Чернівецького ун-ту.* -2008. -**399—400**. Сер. Хімія. -С. 49—51.
8. Коломицев Д.В. // *Вопросы химии и хим. технологии.* -2011. -**1**, № 4. -С. 256—258.
9. Comninellis C. // *Electrochim. Acta.* -1994. -**39**, № 11—12. -P. 1857—1862.
10. Samec Z., Elving P. // *J. Electroanalit. Chem.* -1983. -**144**, № 1—2. -P. 217—234.
11. Xavier J., Ortega E., Ferreira J.Z. et al. // *Int. J. Electrochem. Sci.* -2011. -**6**, № 3. -P. 622—636.
12. Авчи Г., Язичи Б., Эрбил М. // *Електрохімія.* -2009. -**45**, № 3. -P. 281—288.
13. Soriaga M.P., Hubbard A.T. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1982. -**104**, № 14. -P. 3937.
14. Иванов С. // *Химия и технол. воды.* -1996. -**18**, № 1. -P. 5—30.

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

Надійшла 10.12.2012

Е.П.Наконешная, И.А.Новоселова, В.Н.Быков**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОВОЛОКОН КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

Найдены условия и режимы электролиза для электрохимического синтеза нановолокон гексагонального монокарбида вольфрама из солевого расплава. Методами РФА, рентгенофлуоресцентного анализа и СЭМ установлено, что полученный продукт состоит из конгломератов нановолокон α -WC и наноразмерных углеродных фаз.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что дисперсные порошки карбида вольфрама могут быть использованы взамен платины для ускорения реакций с участием водорода, кислорода, органических веществ. Важным преимуществом карбида вольфрама как катализатора является его уникальная способность противостоять таким каталитическим ядам, как оксид углерода, углеводороды и сероводород. Электрокаталитические свойства карбида вольфрама обусловлены различными дефектами кристаллической решетки, а также свойствами развитой поверхности порошков из наночастиц WC. В связи с этим возникает ряд специфических требований к способам синтеза карбидов вольфрама. Наиболее приемлемый способ получения WC в виде ультрадисперсных порошков — электрохимический синтез в солевых расплавах [1–3]. Отличительная особенность метода — реализация процесса взаимодействия элементов на атомарном уровне, что сближает его с газофазным методом получения WC.

В 80–90-е годы прошлого века в Институте общей и неорганической химии НАН Украины в отделе профессора В.И.Шаповала был успешно проведен цикл работ по разработке физико-химических основ высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) карбидов тугоплавких металлов. Суть метода — многоэлектронные электрохимические процессы совместного или последовательного выделения вольфрама и углерода на катоде и их последующего взаимодействия. Была показана возможность синтеза порошков карбидов вольфрама разных составов, разработаны способы управления процессом синтеза путем изменения кислотно-основных свойств расплавов и параметров электролиза.

На основе анализа работ по ВЭС карбидов для электрохимического синтеза карбидов воль-

фрама в качестве электролитической ванны выбрана система хлоридно-вольфраматного расплава, подкисленного метафосфат-анионом [3–5]. В них описана технология синтеза полу- и монокарбидов, однако недостаточно исследованы физико-химические свойства продуктов — морфология порошков карбидов, их стехиометрия, размеры частиц порошков и окислительная способность. Эти свойства и определяют возможность применения указанных карбидов в качестве электрокатализаторов.

Цель данной работы — выбор оптимальных режимов и условий получения однофазных порошков карбидов вольфрама, а также исследование их физико-химических свойств, структурных и морфологических особенностей для создания функционального материала нового поколения для электрокатализа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Порошок карбида вольфрама получали гальваностатическим электролизом в системе $\text{Na}_2\text{K}[\text{Cl}]$ с добавлением Na_2WO_4 и NaPO_3 под избыточным давлением углекислоты в реакторе автоклавного типа. В качестве электродов использовали стеклоглеродные пластины. Предварительно были сняты вольт-амперные зависимости парциального выделения вольфрама из димерного комплекса $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$, а также совместные волны восстановления вольфрама и углерода из CO_2 . На I – E -кривых наблюдается одна растянутая волна в области потенциалов -0.5 — -1.2 В относительно стеклоглеродного электрода сравнения.

Продукт электролиза находился частично на катоде, а в основном — в объеме электролита. Скорость осаждения — 0.35 г/А·ч. Порошок отмывали от расплава пятикратным кипячением в дистиллированной воде с последующей деканта-

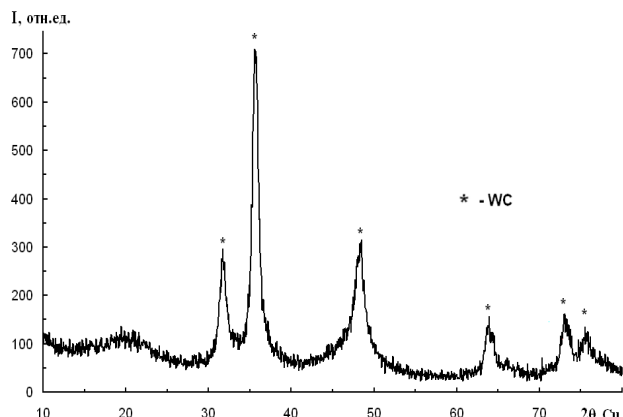


Рис. 1. Дифрактограмма катодного продукта из объема солевой фазы в системе $\text{Na}_2\text{KCl}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{NaPO}_3-\text{CO}_2$.

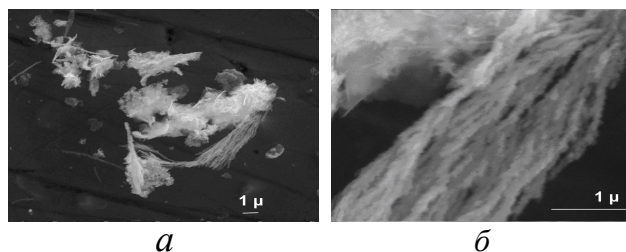


Рис. 2. Микрофотографии катодного продукта в системе $\text{Na}_2\text{KCl}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{NaPO}_3-\text{CO}_2$.

цией до отрицательной реакции маточного раствора на содержание хлорид-иона. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) показали, что порошок является однофазным гексагональным монокарбидом вольфрама $\alpha\text{-WC}$ с размерами частиц 5–10 нм (расчет по формуле Смелякова–Шерера) и содержит 91 % W с небольшими примесями оксидов металлов, которые образовались в результате окисления стенок автоклава.

Методом электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JSM-35) определена морфология, структура и размеры частиц $\alpha\text{-WC}$. Установлено, что полученные наночастицы WC объединены в конгломераты размером от 150 до 400 нм (рис. 2, а), которые окутаны "шубой" из разупорядоченного углерода. Контур конгломератов ограничен линиями сложной формы, а изображение напоминает творожистую массу, состоящую из отдельных нанораз-

мерных кристаллов $\alpha\text{-WC}$. Такой вид обычно имеют частицы, размер которых меньше разрешающей способности микроскопа. Среди крупных конгломератов встречаются отдельные нановолокна, наностержни и "пряди из волокон" (рис. 2, б). Установлены 4 типа частиц — творожистые, слабо сцепленные конгломераты (300–500 нм), слоистые частицы (100–300 нм) и отдельные нановолокна и наностержни (диаметр ($\varnothing$) — 25–200 нм, длина — 5.5 мкм). Удельная поверхность свежеприготовленных $\alpha\text{-WC}$, определенная методом БЭТ по азоту, — до 40 м²/г.

Проведенные эксперименты показали, что методом ВЭС можно получать нановолокна и наностержни $\alpha\text{-WC}$ ($\varnothing$ — 25–200 нм, длина — до 10 мкм) с удельной поверхностью до 40 м²/г, которые могут быть использованы как электродный материал для разных задач электрокатализа.

РЕЗЮМЕ. Знайдено умови та режими електролізу для електрохімічного синтезу нановолокон гексагонального монокарбиду вольфраму з солевого розплаву. Методами РФА, рентгенофлуоресцентного аналізу та СЕМ встановлено, що отриманий продукт складається з конгломератів нановолокон $\alpha\text{-WC}$ і нанорозмірних вуглецевих фаз.

SUMMARY. Conditions and modes of electrolysis for the electrochemical synthesis of nanofibers of hexagonal tungsten monocarbide were found in molten salt. It was found by the methods of X-ray, X-fluorescent analysis and by SEM that obtained carbide product consists of conglomerates of nanofibers of $\alpha\text{-WC}$ and nanosized carbon phases.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 2. -С. 133–141.
2. Новоселова И.А., Малышев В.В., Шаповал В.И. и др. // Теоретические основы химических технологий. -1997. -**31**, № 3. -С. 286–295.
3. Новоселова И.А., Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И. // Там же. -2001. -**35**, № 2. -С. 175–187.
4. Новоселова И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1988.
5. Новоселова И.А., Малышев В.В., Финадорин А.Е., Шаповал В.И. // Журн. неорганич. химии. -1995. -**40**, № 9. -С. 1438–1443.

УДК 547.857.4.057:615.011.4:615.015.4

Д.Г.Іванченко, М.В.Назаренко, М.І.Романенко, О.О.Пахомова

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 1,8-ДИЗАМІЩЕНИХ ТЕОБРОМІНУ — ПОТЕНЦІЙНИХ БІОАКТИВНИХ СПОЛУК

Вивчено реакції 8-бромотеоброміну з електрофільними реагентами, які ведуть до отримання 1-заміщених 8-бромотеоброміну. Встановлено, що в реакціях останніх із O-, N-, S-вміщуючими нуклеофілами утворюються відповідні 1,8-дизаміщені гетерофункціональні похідні теоброміну.

ВСТУП. Загальновідомо, що природні похідні пурину (аденін, гуанін, кофеїн, теofilін, теобромін) є одними з найперспективніших сполук для створення на їх основі нетоксичних лікарських засобів широкого спектру біологічної дії. Значний ряд синтетичних похідних вказаних сполук знайшов застосування в терапії різноманітних захворювань (фопурин, 6-меркаптопурин, азатіаприн, гесотанол, ксантинолу нікотинат, трентал, дипрофілін, етофілін та ін.) [1].

Останнім часом дослідження з синтезу поліфункціональнозаміщених похідних ксантину значно активізувалися [2—6], що пояснюється як їх високою та різнобічною фармакологічною дією, так і необмеженими синтетичними можливостями.

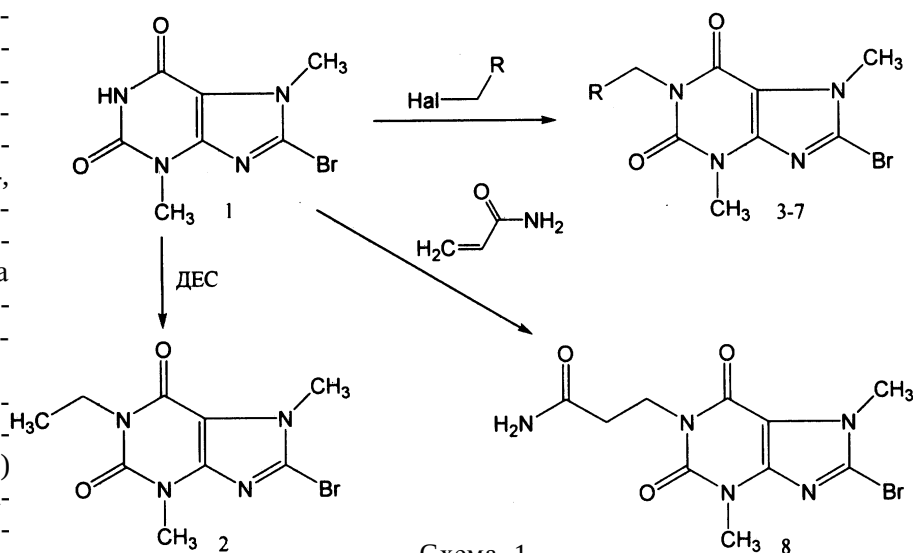
У відповідності до сказаного вище метою нашої роботи є розробка простих у виконанні методів синтезу не описаних раніше 8-O-, N-, S-заміщених 1-алкіл-, оксоалкіл-, амінокарбоніалкіл-, ціано-метилтеобромінів — потенційних біоактивних сполук та вихідних синтонів для подальшої структурної модифікації ксантинової молекули.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідний 8-бромотеобромін (1) отримували за методом [7]. Наявність в його молекулі N¹H-групи дозволяє синтезувати 1-заміщені 8-бромотеоброміну шляхом реакції електрофіль-

ного заміщення аналогічно [8—10], а наявність атома бром у положенні 8 дає можливість вивчити ряд реакцій нуклеофільного заміщення з O-, N-, S-вміщуючими нуклеофілами, що веде до значного розширення хімічної бібліотеки 1,8-дизаміщених теоброміну — потенційних серцево-судинних та бронхолітичних засобів.

Встановлено, що нагрівання 8-бромотеоброміну (1) діетилсульфатом у водно-спиртовому розчині луку веде до утворення 8-бромо-1-етилтеоброміну (2) (схема 1).

Реакція 8-бромотеоброміну (1) з 1-бромобутаном, алілхлоридом, хлорацетоном, хлорацетамідом, хлорацетонітрилом або акриламідом перебігає при кип'ятінні синтонів у середовищі диметилформаміду (ДМФА) у присутності еквімо-

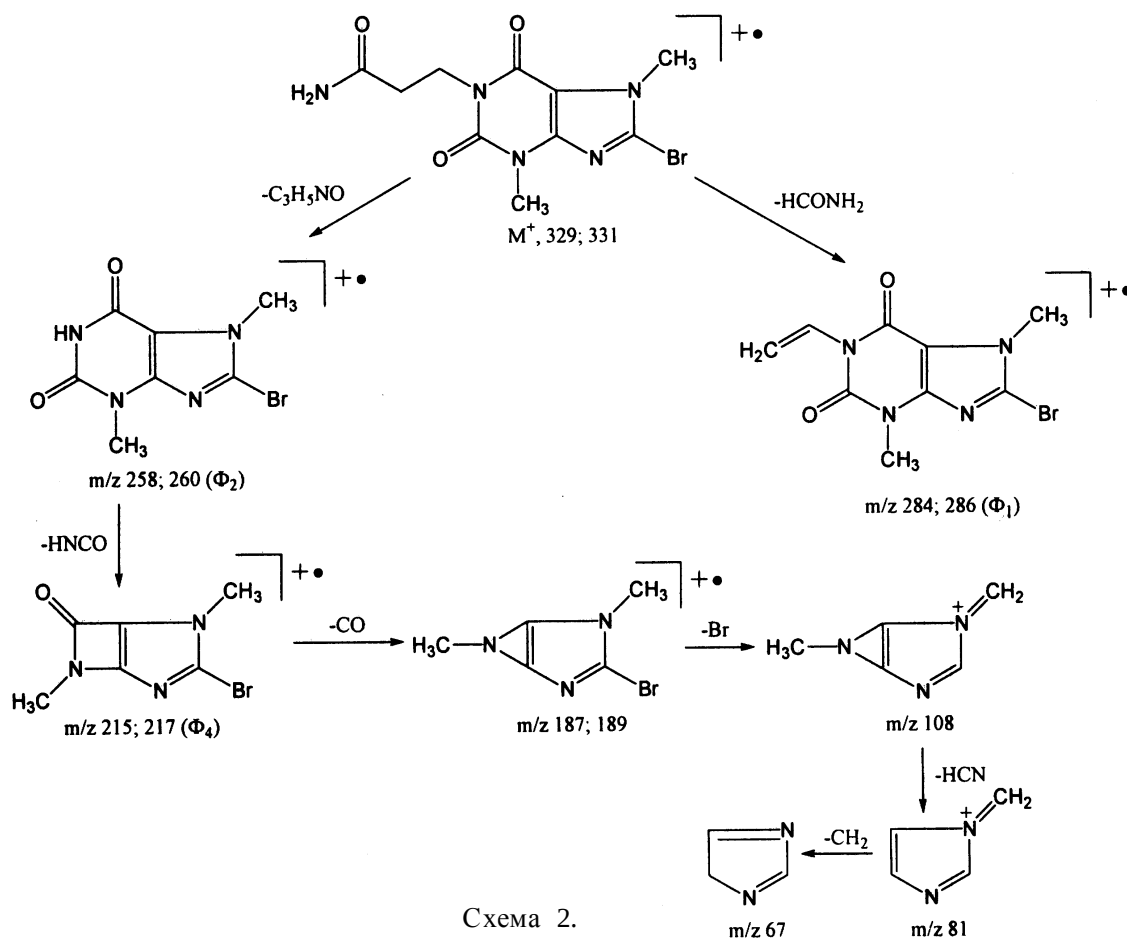


DES — діетилсульфат, R = C₃H₇-н (3), CH=CH₂ (4), C(O)CH₃ (5), C(O)NH₂ (6), C≡N (7).

лярної кількості поташу з утворенням відповідних 1-заміщених 8-бромотеоброміну (3–8) (схема 1). Слід зазначити, що 1-аліл-8-бромотеобромін (4) раніше [11] був отриманий реакцією натрієвої солі 8-бромотеоброміну з алілбромідом в етанолі, але вихід та спектральні характеристики в роботі не наведені. В ПМР-спектрах одержаних похідних теоброміну (табл. 1) наявність замісників у положенні 1 підтверджують чіткі сигнали протонів відповідної форми, інтенсивності та місцеположення. Так, наприклад, у спектрі ПМР 3-(8-бромотеобромін-1-іл)-пропанаміду (8) метиленові протони реєструються у вигляді триплетів при 4.05 (2H, NCH₂) та 2.31 м.ч. (2H, CH₂CO). Два амідні протони фіксуються у слабкому полі у вигляді синглетів при 7.34 та 6.82 м.ч. Протони метильних груп у положеннях 3 та 7 ксантинової молекули в спектрі ПМР утворюють два інтенсивні синглети при 3.82 (N₇CH₃) та 3.39 м.ч. (N₃CH₃). Для остаточного

доказу будови утворених похідних 8-бромотеоброміну був записаний та інтерпретований мас-спектр аміду (8). У спектрі фіксується пік молекулярного іона (M⁺) з *m/z* 329:331 у співвідношенні 1:1, що свідчить про наявність одного атома брому та непарну кількість атомів нітрогену в його молекулі. Наявність залишку акрил-аміду в його молекулі підтверджують оско-лочні іони з *m/z* 284:286 (M⁺-HCONH₂) (Φ₁) та 258:260 (M⁺-CH₂CHCONH₂) (Φ₂), пов'язані з частковим або повним відщепленням замісника в положенні 1 (схема 2). Слід зазначити, що фрагментарний іон Φ₂, який відповідає структурі 8-бромотеоброміну, є найінтенсивнішим у спектрі (99.9 %). Надалі відбувається деградація ура-цилової частини іона Φ₂ аналогічно [12].

Взаємодією бромоксантинів (2, 3) з надлиш-ком Na₂S·9H₂O в ДМФА отримані 1-етил (9)-, 2'-оксопропіл(10)-8-тіотеоброміни (схема 3) — пер-спективні синтони для подальшої структурної



Т а б л и ц я 1

ПМР-спектри синтезованих сполук

Сполука	δ-шкала, м.ч.						
	N ₁ CH ₂ (2H)	NCH ₃ (с, 3H)	CCH ₂	CH (1H)	C(O)NH ₂	CCH ₃ (3H)	Інші сигнали
2	3.88 (кв)	3.94; 3.35	—	—	—	1.15 (т)	
3	3.82 (т, 5H)	3.82; 3.39	1.50 (м, 2H); 1.29 (м, 2H)	—	—	0.88 (т)	
4	4.48 (д)	3.85; 3.39	5.18 (д, 2H)	5.84 (м)	—	—	
5	4.72 (с)	3.82; 3.39	—	—	—	2.14 (с)	
6	4.35 (с)	3.62; 3.31	—	—	7.44 (с, 1H); 7.0 (с, 1H)	—	
7	4.89 (с)	3.82; 3.39	—	—	—	—	
8	4.05 (т)	3.82; 3.39	2.31 (т, 2H)	—	7.34 (с, 1H); 6.82 (с, 1H)	—	
9	3.79 (кв)	3.58; 3.30	—	—	—	1.07 (т)	13.54 (пош. с, 1H) – SH
10	4.69 (с)	3.63; 3.38	—	—	—	2.19 (с)	13.71 (пош. с, 1H) – SH
11	3.86 (кв)	3.59; 3.35	1.60 (м, 2H); 1.34 (м, 4H)	—	—	1.12 (т); 0.9 (т)	6.86 (т, 1H) – NH; 3.31 (кв, 2H) – CH ₂ NH
12	3.86 (кв)	3.79; 3.35	1.94 (м, 4H)	—	—	1.13 (т)	3.59 (м, 4H) – N(CH ₂) ₂
13	4.34 (с)	3.72; 3.31	1.86 (м, 4H)	—	7.44 (с, 1H); 6.98 (с, 1H)	—	3.57 (м, 4H) – N(CH ₂) ₂
14	4.35 (с)	3.64; 3.35	1.60 (м, 6H)	—	7.40 (с, 1H); 7.02 (с, 1H)	—	3.18 (м, 4H) – N(CH ₂) ₂
15	4.37 (с)	3.64; 3.35	—	—	7.45 (с, 1H); 7.02 (с, 1H)	—	3.25 (м, 4H) – N(CH ₂) ₂ ; 2.45 (м, 4H) – N(CH ₂) ₂ ; 2.15 (с, 3H) – NCH ₃ піперазину
16	3.99 (т)	3.58; 3.30	2.31 (т, 2H)	—	7.30 (м, 6H); 6.80 (с, 1H)	—	7.59 (т, 1H) – C ₈ NH; 7.30 (м, 6H) – Ar + NH; 4.52 (д, 2H) – CH ₂ Ar
17	4.01 (т)	3.62; 3.34	2.32 (т, 2H); 1.60 (м, 6H)	—	7.34 (с, 1H); 6.80 (с, 1H)	—	3.17 (м, 4H) – N(CH ₂) ₂
18	4.01 (т)	3.70; 3.31	2.28 (т, 2H); 1.75 (м, 4H); 1.57 (м, 4H)	—	7.34 (с, 1H); 6.80 (с, 1H)	—	3.50 (т, 4H) – N(CH ₂) ₂
19	4.37 (с)	3.55; 3.29	—	—	7.48 (м, 2H) + C ₈ NH; 6.98 (с, 1H)	—	12.60 (пош. с, 1H) – OH; 4.0 (д, 2H) – CH ₂ COOH
20	4.35 (с)	3.50; 3.35	2.60 (т, 2H)	—	7.46 (с, 1H); 6.98 (с, 1H)	—	12.22 (с, 1H) – OH; 7.10 (т, 1H) – NH; 3.49 (кв, 2H) – CH ₂ NH
21	4.45 (д)	3.58; 3.43	5.08 (м, 2H)	5.85 (м); 5.18 (м)	—	1.42 (д, 6H)	8.17 (пош. с, 1H) – NH
22	4.40 (д, 4H)+NH ₂	3.60; 3.39	5.08 (м, 2H)	5.82 (м)	—	—	8.17 (пош. с, 1H) – NH

модифікації ксантинової молекули. В спектрах ПМР тіоксантинів (9, 10) (табл. 1) наявність меркаптогрупи підтверджують відповідні слабо-

польні поширені синглети при 13.54 та 13.71 м.ч. У подальших дослідженнях хімічних властивостей отриманих похідних 8-бромотеобро-

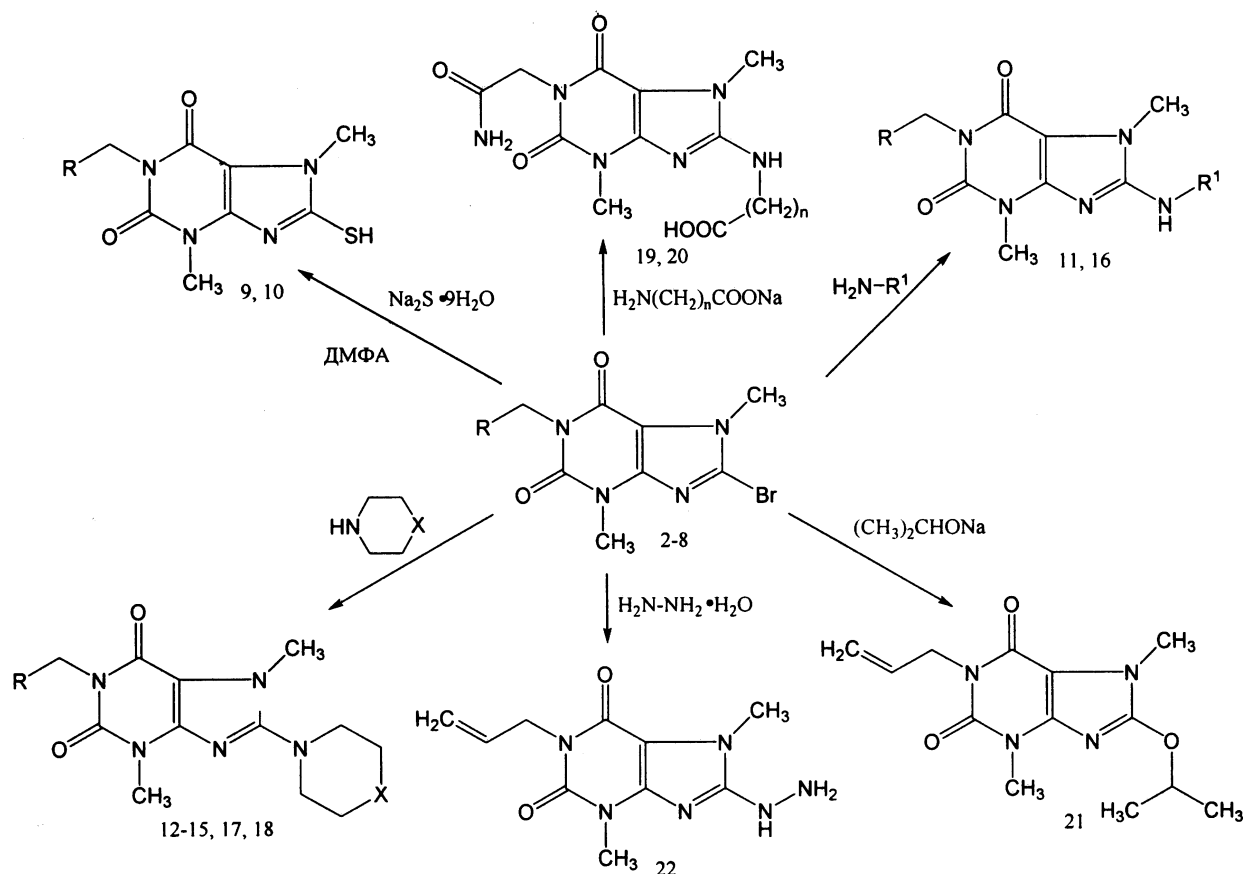


Схема 3.

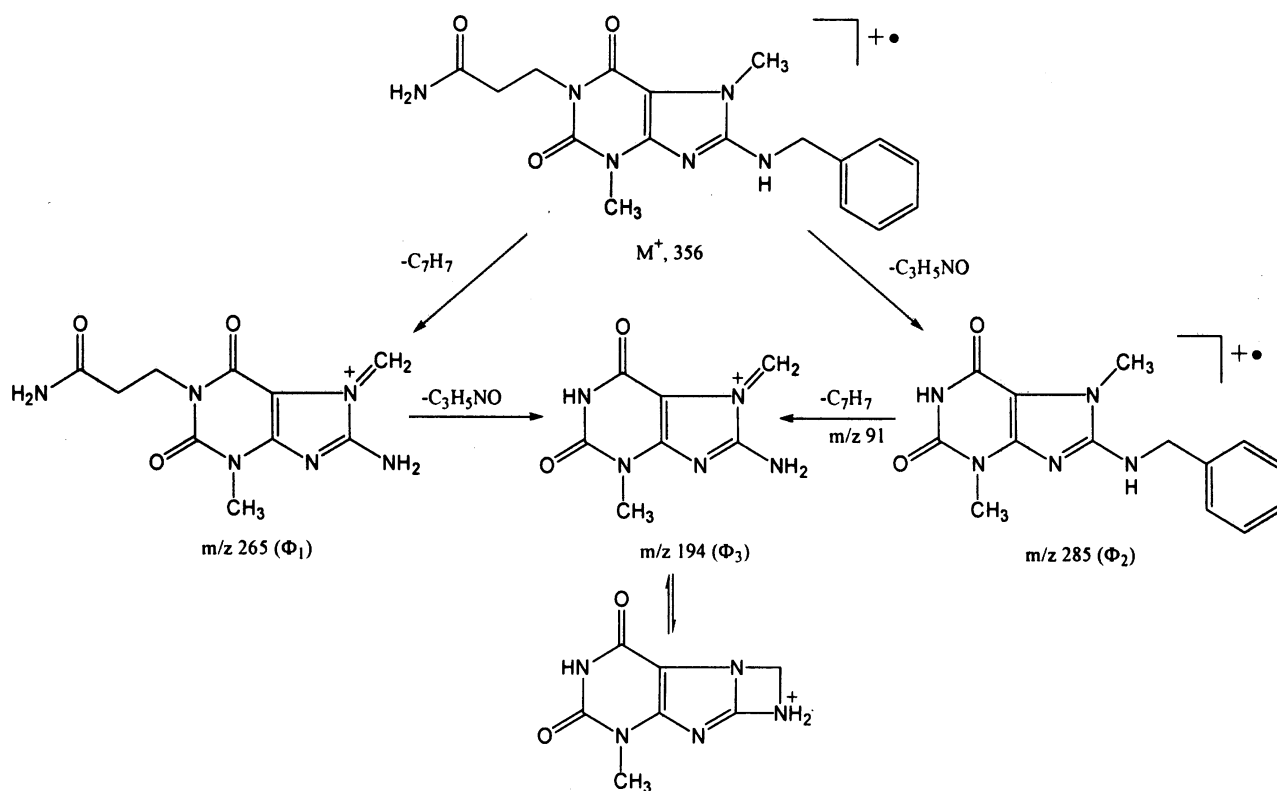
R = CH₃ (9), C(O)CH₃ (10); R = CH₃, R¹ = C₅H₁₁-н (11); R = CH₃, X = (CH₂)₀ (12); R = C(O)NH₂, X = (CH₂)₀ (13); R = C(O)NH₂, X = CH₂ (14); R = C(O)NH₂, X = NCH₃ (15); R = CH₂C(O)NH₂, R¹ = CH₂C₆H₅ (16); R = CH₂C(O)NH₂, X = CH₂ (17); R = CH₂C(O)NH₂, X = (CH₂)₂ (18); n = 1 (19), 2 (20).

міну нами встановлено, що при нагріванні 8-бромо-1-етилтеоброміну (2) або амідів (6, 8) з первинними та вторинними амінами утворюються відповідні 8-амінозаміщені 8-бромотеоброміну (11–18), спектри ПМР яких повністю підтверджують їх структуру (табл. 1). Слід зазначити, що реакція вищевказаних реагентів перебігає при їх короткотривалому кип'ятінні у воді або (при використанні нерозчинних у воді амінів) водному діоксані (11), причому діоксан слід додавати до утворення гомогенного середовища. Потрібно також відмітити, що у таких умовах амідна група (сполуки 13–18) у реакцію переамідування не вступає.

У мас-спектрі 3-(8-бензиламінотеобромін-1-іл)-пропанаміду (16) реєструється інтенсивний пік молекулярного іона з *m/z* 356 [M⁺], який від-

повідає розрахованій молекулярній масі та свідчить про парну кількість атомів нітрогену в молекулі аміноаміду. Деградація [M⁺] під дією електронного удару перебігає наступним чином (схема 4). Як показано на схемі, фрагментація [M⁺] пов'язана з паралельними процесами елімінування акриламідного та бензильного радикалів з утворенням іона Ф₃ (*m/z* 194), що однозначно доводить їх присутність у молекулі аміноаміду.

Розробка простих лабораторних методик синтезу поліфункціональних похідних ксантину є необхідною умовою для створення необмеженого резерву потенційних біоактивних сполук. З цією метою нами вивчена реакція амідів з амінокислотами. Встановлено, що кип'ятіння амідів 6 (схема 2) з подвійним надлишком гліцину



чи β-аланіну у водному діоксані в присутності еквівалентної кількості NaOH (по відношенню до амінокислоти) реалізується синтезом N-(1-амінокарбонілметилтеобромін-8-іл)-аміноалканових кислот (19, 20), у ПМР-спектрах (табл. 1) яких реєструються всі сигнали протонів амінокислотних залишків у положенні 8. Так, у спектрах кислот (19) та (20) протони карбоксигрупи резонують у слабкому полі у вигляді малоінтенсивних поширених синглетів при 12.6 та 12.22 м.ч. відповідно. Протони NH-груп, зв'язаних з атомом карбону у положенні 8, фіксуються у вигляді триплетів при 7.48 та 7.1 м.ч. Метилєнові протони залишку гліцину (19) утворюють дублет при 4.0 м.ч., а метилєнові протони залишку β-аланіну фіксуються при 3.49 м.ч. (кв, 2H) – NCH₂ та 2.6 м.ч. (т, 2H) – CH₂COO.

Реакціями 1-аліл-8-бромотеоброміну з надлишком *i*-пропілату натрію в пропанолі-2 або гідразину гідрату у водному діоксані синтезовані відповідні 1-аліл-8-і-пропоокси(21)-, гідразино(22)теоброміни (схема 3), ПМР-спектри яких повністю відповідають їх будові.

Температуру плавлення визначали відкри-

тим капілярним способом на приладі ПТП (М). Елементний аналіз виконано на приладі ElementarVario L cube, ПМР-спектри зняті на спектрометрі Bruker SF-400 (робоча частота 400 МГц, розчинник ДМСО-*d*₆ або ДМСО-*d*₆ + CDCl₃, внутрішній стандарт — TMC). Мас-спектри записували на приладі Varian 1200L, іонізація — електронний удар (70 eV) при прямому введенні зразка. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим. Фізико-хімічні властивості синтезованих сполук наведені в табл. 1, 2.

8-бромо-1-етилтеобромін (2). 2.6 г (0.01 моль) 8-бромотеоброміну (1), 2.6 мл (0.02 моль) діетилсульфату, 0.8 г (0.02 моль) NaOH у суміші 30 мл води та 30 мл етанолу кип'ятили 1 год і фільтрували. Розводили водою до 150 мл, охолоджували до 0 °С, через добу осад відфільтровували, промивали водою та кристалізували із водного етанолу.

1-заміщені 8-бромотеоброміни (3–8). Суміш 5.2 г (0.02 моль) 8-бромотеоброміну (1), 0.025 моль бутилброміду, алілброміду, хлорацетону, хлорацетаміду, хлорацетонітрилу або акриламіді, 2.76 г (0.02 моль) безводного поташу та 50 мл

Т а б л и ц я 2

Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук

Сполука	$T_{\text{плавл}}, ^\circ\text{C}$	Емпірична формула	Вихід, %
2	164–165	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}_2$	41.8
3	130–131	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrN}_4\text{O}_2$	52.4
4	145–146	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}_2$	83.6
5	215–217	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}_3$	82.8
6	282–284	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrN}_5\text{O}_3$	82.3
7	174–175	$\text{C}_9\text{H}_8\text{BrN}_5\text{O}_2$	78.1
8	216–217	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_3$	36.5
9	306–307	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	61.6
10	284–285	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	95.9
11	183–184	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2$	85.8
12	170–172	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2$	54.2
13	311–312	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3$	61.8
14	261–262	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3$	50.0
15	243–244	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_3$	47.2
16	257–258	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3$	56.2
17	229–230	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3$	47.9
18	245–246	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3$	74.7
19	299–300	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_5$	55.5
20	271–272	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5$	43.2
21	88–89	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$	36.0
22	233–234	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$	52.0

ДМФА кип'ятили 1 год (при синтезі аміду (8) кип'ятили 4 год), охолоджували, розводили водою. Через 1 добу осад відфільтровували, промивали холодною водою і кристалізували із водного пропанолу-2 (3), водного діоксану (4, 7), води (5, 8), водного ДМФА (6).

Мас-спектр 3-(8-бромотеобромін-1-іл)-пропанамід (8) (m/z , %): 331 (26.0), 329 (26.1) (M^+), 287 (14.3), 286 (50.8), 285 (24.3), 284 (48.5), 283 (8.9), 273 (5.3), 271 (6.5), 261 (12.1), 260 (90.3), 259 (15.8), 258 (99.9), 256 (5.7), 243 (5.6), 241 (5.0), 217 (14.2), 216 (11.5), 215 (16.6), 214 (8.5), 190 (5.0), 189 (25.6), 188 (5.9), 187 (27.0), 179 (13.7), 111 (11.5), 109 (9.6), 108 (30.7), 83 (10.8), 82 (23.9), 81 (14.2), 72 (5.2), 70 (28.8), 69 (5.7), 68 (7.4), 67 (92.4), 66 (7.8), 56 (14.2), 55 (43.0), 54 (9.8), 53 (5.5), 44 (62.2), 43 (10.6), 42 (38.9), 41 (15.5), 40 (13.8).

1-заміщені 8-тіотеоброміну (9, 10). Суміш 0.1

моль бромотеоброміну (2) чи (5), 48 г (0.2 моль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 200 мл ДМФА кип'ятили 2 год (перемішували 3 год на киплячій водяній бані при синтезі тіоксантину (10)). Охолоджували, розводили водою до 500 мл і фільтрували, до фільтрату додавали концентровану HCl до рН 2, осад відфільтровували, промивали водою та очищали методом переосадження із водного розчину NaOH .

1-заміщені 8-амінотеоброміну (11–18). Суміш 0.01 моль відповідного бромотеоброміну (2, 6 чи 8), 0.03 моль первинного чи вторинного аміну, 20 мл води та 40 мл діоксану кип'ятили 5 год та фільтрували, фільтрат розводили водою, осад відфільтровували, промивали водою та кристалізували з водного пропанолу-2 (11, 12), водного діоксану (13, 14), води (15).

3-(8-амінотеобромін-1-іл)-пропанамід (16–18). Розчин 3.3 г (0.01 моль) амід (8), 0.03 моль відповідного аміну у 30 мл води кип'ятили 1.5 год, охолоджували, осад відфільтровували та кристалізували з водного діоксану.

Мас-спектр 3-(8-бензиламініотеобромін-1-іл)-пропанамід (16) (m/z , %): 356 (96.0) (M^+), 285 (16.3), 265 (17.7), 248 (13.3), 195 (6.1), 194 (40.7), 111 (6.6), 92 (8.0), 91 (99.9), 90 (13.2), 82 (6.1), 70 (7.3), 67 (7.8), 65 (8.4), 44 (9.3).

N-(1-амінокарбонілметилтеобромін-8-іл)-аміноалканових кислот (19, 20). Суміш 3.18 г (0.01 моль) амід (6), 0.03 моль гліцину чи β -аланіну, 1.2 г (0.03 моль) NaOH , 40 мл води та 50 мл діоксану кип'ятили 6 год, охолоджували, додавали 50 мл води і фільтрували, до фільтрату додавали концентровану HCl до рН 2. Через добу осад відфільтровували, промивали водою, очищали методом переосадження із водного розчину питної соди.

1-аліл-8-і-пропокситеобромін (21). Розчиняли 0.46 г (0.02 моль) металічного натрію у 50 мл безводного пропанолу-2 і додавали 3.0 г (0.01 моль) 1-аліл-8-бромотеоброміну (4). Суміш кип'ятили 3 год, у гарячому стані фільтрували. До фільтрату додавали 100 мл води і випаровували у вакуумі до 1/3 об'єму. Осад відфільтровували і кристалізували із водного пропанолу-2.

1-аліл-8-гідразинотеобромін (22). Розчин 3.0 г (0.01 моль) 1-аліл-8-бромотеоброміну, 4 мл гідразину гідрату у 20 мл води та 20 мл діоксану кип'ятили 3 год, в гарячому стані фільтрували і фільтрат розводили водою до 100 мл. Осад від-

фільтрували, промивали водою і кристалізували із водного діоксану.

ВИСНОВКИ. Розроблені прості у виконанні методи синтезу 1-заміщених похідних 8-бромотеоброміну — вихідних сполук для отримання різноманітних 8-заміщених. Встановлено, що реакції 1-заміщених 8-бромотеоброміну з нуклеофільними реагентами перебігають з утворенням відповідних 1,8-дизаміщених теоброміну.

РЕЗЮМЕ. Изучены реакции 8-бромтеобромина с электрофильными реагентами, которые ведут к получению 1-замещенных 8-бромтеобромина. Установлено, что в реакциях последних с O-, N-, S-содержащими нуклеофилами образуются соответствующие 1,8-дизамещенные гетерофункциональные производные теобромина.

SUMMARY. The reactions of 8-bromotheobromine with electrophilic reagents have been studied, which result in obtaining of 1-substituted of 8-bromotheobromine. It has been shown, that under the reactions of the latter with O-, N-, S-containing nucleophiles the corresponding 1,8-disubstituted heterofunctional theobromine derivatives are generated.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. -15-е изд., перераб., испр. и доп. -М.: Изд-во Новая Волна, 2005.
2. *Czarnecki R., Librowski T., Pawlowski M.* // Pol. J. Pharmacol. -2001. -**53**, № 2. -Р. 131—136.
3. *Kozo Yasui, Atsushi Komiyama* // Int. J. Hematol. -2001. -**73**, № 1. -Р. 87—92.
4. *Pat. 2004046148 A1 WO, Int. Cl7 C07D 473/04, A61K 31/522.* -Publ. 03.06.2004.
5. *Pat. 2005/0187227 A1 USA, A 61 K 31/522, C 07 D 473/04.* -Publ. 25.08.2005.
6. *Pat. 2008/0081816 A1 USA, A 61 K 31/522, C 07 D 473/04.* -Publ. 03.04.2008.
7. *Eckstein M., Gorczyca M., Zlyc A.* // Acta Pharm. Jugoslav. -1972. -**22**, № 4. -Р. 133—136.
8. *Романенко М.І., Іванченко Д.Г., Жмурін Р.В. та ін.* // Запорож. мед. журн. -2005. -**33**, № 6. -2005. -С. 144—147.
9. *Романенко М.І., Іванченко Д.Г., Самура Б.Б. та ін.* // Там же. -2006. -**36**, № 3. -С. 142—146.
10. *Іванченко Д.Г., Романенко М.І., Глущенко М.В. та ін.* // Там же. -2008. -**46**, № 1. -С. 114—117.
11. *Eckstein M., Gorczyca M.* // Dissertationes pharmaceuticae. -1962. -**XIV**, № 4. -Р. 393—399.
12. *Прийменко А.О., Кандыбей К.И., Гнатов Н.И. и др.* // Запорож. мед. журн. -2010. -**12**, № 4. -С. 90—98.

УДК 541.127;535.37

Н.І.Біла, О.В.Білий

КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ МОНО- І ДИГІДРОКСИБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З АЗОТЦЕНТРОВАНИМИ РАДИКАЛАМИ В СИСТЕМІ ВОДА—ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

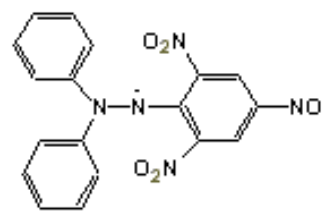
Досліджено стехіометричні і кінетичні параметри реакції стабільного радикала 2,2'-дифеніл-1-пікрилгідрозила ($\text{Dpph}^\bullet$) з моно- і дигідроксибензойними кислотами в диметилсульфоксиді (ДМСО) та змішаному розчиннику вода—ДМСО (1:1). Показано, що в апротонному розчиннику реакція за механізмом передачі атома водню від молекули фенолкарбонової кислоти до ДФПГ, а у водно-апротонному — шляхом переносу електрона від фенолят-іона, що утворився, до радикалу з подальшою передачею протона. Більш висока реакційна здатність гідроксибензойних кислот у водному середовищі обумовлена впливом специфічних і неспецифічних ефектів води, що сприяють росту концентрації фенолят-іонів у реакції з радикалом $\text{Dpph}^\bullet$.

ВСТУП. Фенолкарбонові кислоти (PhOH) належать до групи найбільш розповсюджених природних фенольних сполук, які містяться у складі більшості рослин [1]. Ця група біологічно-активних сполук проявляє протимікробну, капіляророзміщуючу, імуностимулюючу і антиоксидантну дію на організм людини [2]. Найбільше практичне значення фенолкарбонових кислот полягає в їхній антиоксидантній активності, що проявляється за рахунок реакцій з іонами металів змінної валентності і вільними радикалами органічних субстратів, що окислюються [3].

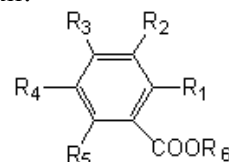
Одним з найбільш широко використовуваних методів визначення активності таких природних антиоксидантів у біологічних матеріалах і харчових продуктах є метод Глевінда [4]. В його основу покладено реакцію взаємодії вільного стабільного радикала 2,2'-дифеніл-1-пікрилгідрозила ($\text{Dpph}^\bullet$) з антиоксидантами, яка вивчається зазвичай у розчинниках, де радикал добре розчиняється (етанол, метанол, диметилсульфоксид (ДМСО) тощо) [5—7]. Однак особливу актуальність набуває дослідження цієї реакції у водному середовищі [8], що дозволяє апроксимувати отримані результати на біологічні об'єкти. На теперішній час антиокислювальні властивості природних фенолів у реакції з $\text{Dpph}^\bullet$ у воді мало вивчені, а наявні дані носять дискусійний характер.

Метою даної роботи є вивчення реакції моно- і дигідроксибензойних кислот з азотцентованим радикалом $\text{Dpph}^\bullet$ у водно-апротонному розчиннику, а також дослідження впливу води на кінетику цієї реакції.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У роботі використовували вільний стабільний радикал $\text{Dpph}^\bullet$ фірми Aldrich-Sigma:



Гідроксибензойні кислоти і їхні похідні фірми Aldrich-Sigma і Merck досліджували без попередньої очистки.



1: $\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ – 2-гідроксибензойна (саліцилова) кислота; 2: $\text{R}_2=\text{OH}$, $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ – 3-гідроксибензойна кислота; 3: $\text{R}_3=\text{OH}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ – 4-гідроксибензойна кислота; 4: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{OH}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ – 2,3-дигідроксибензойна (пірокатехова) кислота; 5: $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ – 2,4-дигідроксибензойна (β -резорцилова) кислота; 6: $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{R}_5=\text{H}$, $\text{R}_6=\text{CH}_3$ – метиловий ефір 2,4-дигідроксибензойної (β -резорцилової) кислоти; 7: $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ – 2,5-дигідроксибензойна (гентизинова) кислота; 8: $\text{R}_1=\text{R}_5=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_6=\text{H}$ – 2,6-дигідроксибензойна (γ -резорцилова) кислота; 9: $\text{R}_2=\text{R}_3=$

Т а б л и ц я 1

Експериментальні значення констант швидкості реакції гідроксибензойних кислот з радикалом $\text{Dpph}^\bullet$ у ДМСО ($k_{\text{ДМСО}}$) і розраховані квантово-хімічним методом величини енергій найбільш слабких О–Н-зв'язків ($D_{\text{PhO-H}}$) молекул

Сполука	$k_{\text{ДМСО}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Положення О–Н-групи	$D_{\text{PhO-H}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
7	$(1.86 \pm 0.06) \cdot 10^3$	5	313
4	$(9.4 \pm 0.3) \cdot 10^2$	3	315
9	$(1.93 \pm 0.06) \cdot 10^2$	3	318
6	4.68 ± 0.14	2	331
5	3.99 ± 0.12	4	333
10	1.50 ± 0.05	4	332
8	0.99 ± 0.03	2	337
3	0.67 ± 0.02	4	339
2	0.61 ± 0.02	3	336
1	0.31 ± 0.01	2	338

Т а б л и ц я 2

Експериментальні значення констант швидкості реакції гідроксибензойних кислот з радикалом $\text{Dpph}^\bullet$ у водно-апротонному розчиннику ($k_{\text{H}_2\text{O-ДМСО}}$) і розраховані напівемпіричним методом АМ1 величини найменших енергій вищих зайнятих молекулярних орбіталей фенолат-іонів

Сполука	Положення іонізованої ОН-групи	$-E_{\text{ВЗМО}}, \text{eV}$	$k_{\text{H}_2\text{O-ДМСО}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
7	3	3.21	$(9.0 \pm 0.3) \cdot 10^3$
4	5	3.13	$(7.2 \pm 0.2) \cdot 10^3$
9	3	3.25	$(4.51 \pm 0.14) \cdot 10^3$
10	4	3.57	$(7.9 \pm 0.2) \cdot 10^1$
3	4	3.66	$(2.9 \pm 0.7) \cdot 10^1$
1	2	3.58	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^1$
6	2	3.74	$(1.46 \pm 0.04) \cdot 10^1$
8	2	3.67	6.15 ± 0.18
2	3	3.76	6.8 ± 0.2
5	2	3.78	2.53 ± 0.08

=ОН, $R_1=R_4=R_5=R_6=\text{H}$ – 3,4-дигідроксибензойна (протокатехова) кислота; 10: $R_2=\text{OCH}_3$, $R_3=\text{OH}$, $R_1=R_4=R_5=R_6=\text{H}$ – 3-метокси-4-гідроксибензойна кислота (ванілінова кислота).

Нумерація досліджених сполук відповідає наведеній у табл. 1,2.

Кінетику реакції $\text{Dpph}^\bullet$ з представленими фенолами досліджували в апротонному розчиннику ДМСО та змішаному — вода–ДМСО (1:1) фотоколориметричним методом [4] на КФК-3. Розчин $\text{Dpph}^\bullet$ у ДМСО має інтенсивно фіолетовий колір з максимумом поглинання при довжині хвилі 520 нм. Встановлено, що при зберіганні радикалу у ДМСО в темряві на протязі 72 год інтенсивність максимуму поглинання його спектру залишається постійною.

Дослідження проводили при температурі $293 \pm 2 \text{ K}$ в інтервалі концентрацій реагуючих речовин 10^{-4} — $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Розчини фенолкарбонових кислот змішували в еквімолярних концентраціях з розчином $\text{Dpph}^\bullet$ у ДМСО. Молярний коефіцієнт екстинкції ϵ дорівнював $1.3 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Аналіз кінетичних кривих витрачання концентрації радикальної форми $\text{Dpph}^\bullet$ при взаємодії з досліджуваними гідроксибензойними кислотами у чистому апротонному розчиннику (без додавання води) показав, що всі запропоновані сполуки реагують з $\text{Dpph}^\bullet$ (рис. 1,а). З початко-

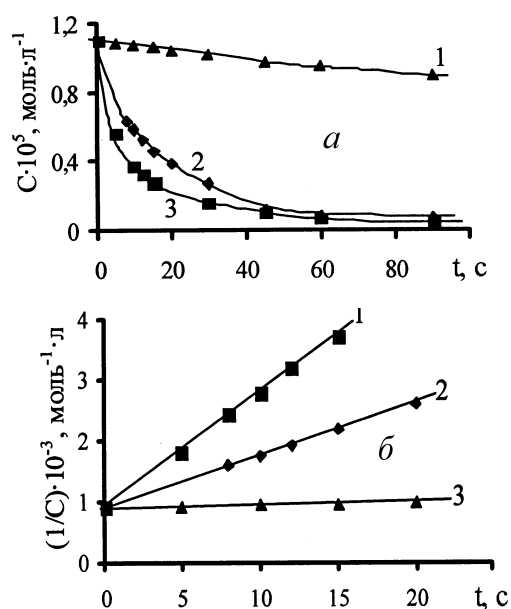
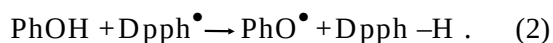


Рис. 1. а — Кінетичні криві витрачання $\text{Dpph}^\bullet$ у реакції з гідроксибензойними кислотами ($C = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1, 2, 3 — 3,4-, 2,5-, -2,3-дигідроксибензойні кислоти; б — анаморфози кінетичних кривих у координатах реакції 2-го порядку: 1, 2, 3 — 2,5-, 2,3-, 3,4-дигідроксибензойні кислоти. Розчинник — ДМСО. $T = 293 \pm 2 \text{ K}$.

вих ділянок отриманих кривих, що спрямляються в координатах реакції 2-го порядку (рис. 1,б), були розраховані константи швидкості ($k_{\text{ДМСО}}$) досліджуваної реакції (табл. 1). Диференційним методом Вант-Гоффа [9] було визначено, що реакція має 1-й псевдопорядок як за радикалом, так і за фенолом. Незалежно від будови фенолкарбонових кислот стехіометричні параметри реакції залишаються незмінними. Тоді початкова лінійна ділянка отриманих кінетичних кривих може бути описана реакцією 2-го порядку, яка протікає або за механізмом одноелектронного переносу від фенолят-іона (PhO^-) до радикалу $\text{Dpph}^\bullet$ з наступною передачею протону [6—8]:



або за механізмом передачі атома водню від молекули фенолу [10]:



Реалізація механізму (1) одноелектронного переносу за участю фенолят-іонів вельми сумнівна через незначну дисоціацію фенольної О-Н-групи молекул гідроксibenзойних кислот в апротонному розчиннику [11, 12].

Найбільш вірогідним є механізм (2) передачі атома Н від молекули PhOH до радикалу $\text{Dpph}^\bullet$. Для його доведення були проведені квантово-хімічні розрахунки величин енергій гомолітичного розриву О-Н-зв'язку в молекулах досліджених кислот і їхніх похідних за рівнянням

$$D_{\text{PhO-H}} = (\Delta H_f^\circ(\text{PhO}^\bullet) + \Delta H_f^\circ(\text{H})) - \Delta H_f^\circ(\text{PhOH}), \quad (3)$$

де $D_{\text{PhO-H}}$ — енергія гомолітичного розриву О-Н-зв'язку в молекулі фенолу; $\Delta H_f^\circ(\text{PhO}^\bullet)$, $\Delta H_f^\circ(\text{H})$, $\Delta H_f^\circ(\text{PhOH})$ — стандартна теплота утворення фенокисильного радикала, радикала водню та молекули фенолу відповідно.

При цьому міцність найбільш слабого О-Н-зв'язку повинна характеризувати реакційну здатність гідроксibenзойних кислот у реакції прямого відриву атома Н в апротонному розчиннику. Оскільки в літературі відсутні експериментальні дані щодо $D_{\text{PhO-H}}$ досліджуваних речовин, то найбільш реальний шлях визначення цих характеристик оснований на застосуванні методів квантової хімії. Розрахунок електронної структури молекул та радикалів фенолів і опти-

мізацію по всім геометричним параметрам частинок проводили в наближенні необмеженого методу Гартрі-Фока із застосуванням полуміричного методу AM1 в програмному пакеті MOPAC-2009 (розробник Stewart Computational Chemistry (<http://OpenMOPAC.net>)). Можливість застосовувати метод AM1 для розрахунку ентальпій утворення молекул й іонів гідроксibenзойних кислот досліджено окремо. Для цього порівнювали експериментальні значення теплот утворення заміщених гідроксibenзолів різної будови, взяті з роботи [13], з розрахунковими величинами. Встановлено, що дані, отримані методом AM1, найкраще узгоджуються з експериментальними значеннями.

Розраховані за формулою (3) величини енергій гомолітичного розриву найбільш слабого О-Н-зв'язку в молекулах моно- і дигідроксibenзойних кислот представлені в табл. 1. Встановлено, що $D_{\text{PhO-H}}$ залежить від будови молекул і зменшення даних величин приводить до росту реакційної здатності речовин у реакції з $\text{Dpph}^\bullet$. Найбільшу антирадикальну активність проявили пірокатехова, гентизинова і протокатехова кислоти з найменшими міцностями О-Н-зв'язків. Дані величини були скорельовані з константами швидкостей досліджуваної реакції (рис. 2) та отримано наступне рівняння залежності:

$$\ln k_{\text{ДМСО}} = (1.07 \pm 0.06) \cdot 10^2 - (3.18 \pm 0.17) \cdot 10^{-1} D_{\text{PhO-H}}. \quad (4)$$

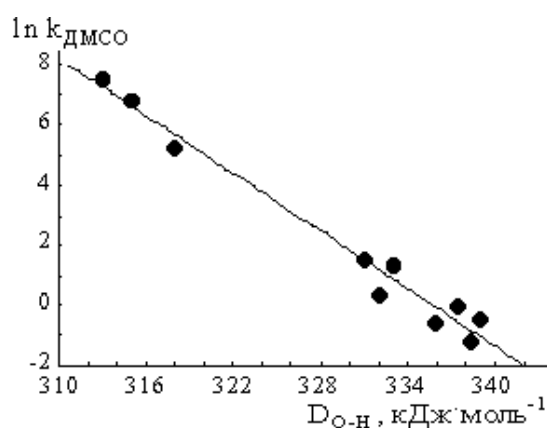


Рис. 2. Лінійна регресійна залежність експериментальних значень $\ln k_{\text{ДМСО}}$ від розрахованих величин енергій гомолітичного розриву найбільш слабого О-Н-зв'язку ($D_{\text{PhO-H}}$) молекул гідроксibenзойних кислот.

Однофакторний лінійний регресійний аналіз проводили в системі STATISTICA Demo 6.0 (<http://www.statsoft.ru>). Розраховані коефіцієнти кореляції ($r=0.977$) і детермінації ($r^2=0.954$) мають високі значення, що свідчить на користь механізму передачі атома Н від молекули кислоти до радикалу $\text{Dprh}^\bullet$ у ДМСО.

Подальша робота була спрямована на вивчення впливу добавок води на активність гідроксибензойних кислот у реакції з $\text{Dprh}^\bullet$. При цьому слід урахувати, що вода є протонним розчинником зі слабкими кислотними властивостями, яка здатна реагувати з ДФПГ. Однак при обраному співвідношенні вода — ДМСО (1:1) реакцію води з ДФПГ можна не враховувати (рис. 3),

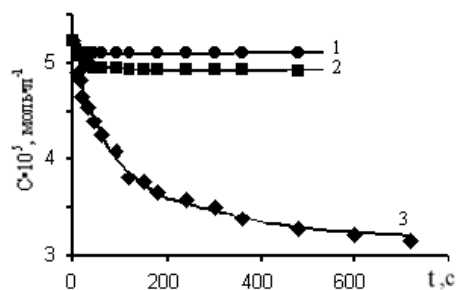


Рис. 3. Кінетичні криві витрачання $\text{Dprh}^\bullet$ у суміші вода—ДМСО (1:1) (1) у реакції з моно- і дигідроксибензойними кислотами ($C = 5.22 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 2 – 4-гідроксибензойна кислота; 3 – 3-метокси-4-гідроксибензойна кислота. $T = 293 \pm 2$ К.

що значно спрощує дослідження кінетики витрачання радикала у присутності фенольних антиоксидантів. Встановлено, що при переході від апротонного до водно-апротонного розчинника порядки реакції залишаються незмінними, а ось константи швидкості реакції ($k_{\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}}$) зростають на порядок і більше (табл. 2), що свідчить про зміну механізму реакції зі збереженням стехіометрії реакції. Як і у випадку апротонного розчинника, найбільшу реакційну здатність виявили дигідроксибензойні кислоти — гентизинова і пірокатехова.

Найімовірніше у водному середовищі реакція фенолкарбонових кислот з $\text{Dprh}^\bullet$ представляє одноелектронний перенос (1) від фенолят-іона до радикала з подальшою передачею протона H^+ . Таке припущення ґрунтується на тому, що у воді частина гідроксибензойних кислот за рахунок дисоціації переходить у більш активну іонну форму. Тому, ймовірно, на початковій ділянці

(рис. 3) з $\text{Dprh}^\bullet$ реагує іонізована форма кислоти, а саме фенолят-іони, які утворюються за II ступенем дисоціації. При цьому участь карбоксилат-іонів у реакції одноелектронного переносу виключається, оскільки було встановлено, що радикал у водному середовищі не реагує з бензойною кислотою.

Якщо це так, то характеристикою реакційної здатності іонів гідроксибензойних кислот у реакції з $\text{Dprh}^\bullet$ повинна бути енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ($E_{\text{ВЗМО}}$), яка, згідно з теоремою Купманса [14], може характеризувати потенціал іонізації частки, тобто здатність віддавати електрон. Розрахунок цих величин методом АМ1 показав (табл. 2), що дійсно така залежність спостерігається (рис. 4) і описується лінійним рівнянням з досить високим коефіцієнтом кореляції ($r=0.967$):

$$\ln k_{\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}} = (49 \pm 3) - (13 \pm 1)E_{\text{ВЗМО}}, \quad (5)$$

що свідчить на користь механізму одноелектронного переносу досліджуваної реакції у водно-апротонному розчиннику. Аналогічної залежності для величин $D_{\text{PhO-H}}$ не спостерігається.

Отриманий взаємозв'язок структура — реакційна здатність молекул (рівняння (3)–(5)) може бути використаний для прогнозування антиоксидантних властивостей сполук одного структурного ряду, а також для планування синтезу речовин з високою антиоксидантною активністю.

Для більш детального встановлення причин прискорюючої дії добавок води на реакцію між фенолкарбоновими кислотами і радикалом $\text{Dprh}^\bullet$ необхідно було виявити природу сольватційних взаємодій наведених фенольних сполук зі змішаним розчинником. Для цього про-

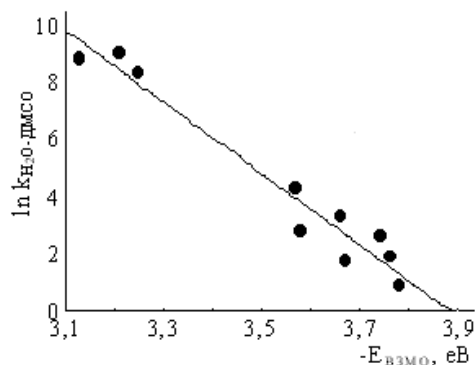


Рис. 4. Лінійна регресійна залежність $\ln k_{\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}}$ від $E_{\text{ВЗМО}}$ фенолят-іонів гідроксибензойних кислот.

водили лінійний аналіз залежності логарифма константи швидкості від діелектричної проникливості у координатах рівняння Кірквуда для випадку неспецифічної сольватації [15]. Відсутність лінійної залежності свідчить про наявність у досліджуваній системі одночасно як неспецифічних, так і специфічних ефектів середовища (рис. 5). Так, збільшення діелектричної проникливості при переході від неводного до змішаного

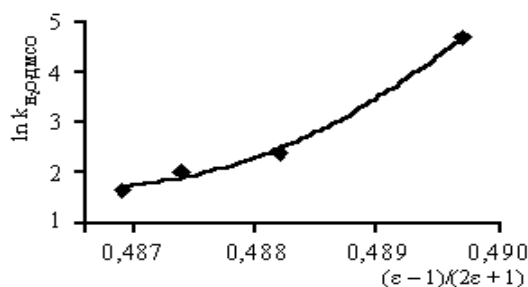


Рис. 5. Графік залежності $\ln k_{H_2O-DMSO}$ від $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$, побудований у координатах рівняння Кірквуда.

розчинника приводить до зменшення сил електростатичного притягування між протоном і фенолят-аніоном і, відповідно, до збільшення дисоціації кислот, що сприяє росту концентрації аніонів і їх активності в реакції з радикалом. Щодо специфічних взаємодій, то перехід від ДМСО до води веде до різкого збільшення сольватації фенолят-іонів, також підсилюючи процес утворення іонної форми антиоксиданту.

Таким чином, більш висока реакційна здатність гідроксибензойних кислот у водно-апротонному середовищі у порівнянні з чистим апротонним розчинником обумовлена, по-перше, механізмом швидкого переносу електрона від фенолят-іона, що утворився, до радикалу з подальшою передачею протона водню, а по-друге, впливом специфічних і неспецифічних ефектів води, що сприяють росту концентрації фенолят-іонів у реакції з радикалом $Dpph^{\bullet}$.

РЕЗЮМЕ. Определены стехиометрические и кинетические параметры реакции $Dpph^{\bullet}$ с моно- и диоксибензойными кислотами в ДМСО и смешанном растворителе вода—ДМСО (1:1). Более высокая реакционная способность гидроксibenзойных кислот в водно-апротонных средах по сравнению с апротонным

растворителем обусловлена, во-первых, механизмом переноса электрона от образовавшегося фенолят-иона к радикалу с последующей передачей протона водорода, а во-вторых, действием специфических и неспецифических эффектов воды, способствующих росту концентрации фенолят-ионов в реакции с радикалом ДФПГ.

SUMMARY. The stoichiometric and kinetic parameters of the reaction of $Dpph^{\bullet}$ with mono- and dihydroxybenzoic acid in DMSO and mixed solvent water—DMSO (1:1) was studied. The reactivity of hydroxybenzoic acids in water-aprotic media is higher than those in aprotic solvent. This caused firstly by the mechanism of electron transfer from the resulting phenoxide ion to the radical followed by proton transfer of hydrogen, and secondly, by the influence of specific and nonspecific effects of water promoting growth of phenol ions concentration in reaction with the radical DPPH.

ЛІТЕРАТУРА

1. Блажей А.И., Шутый Л.Н. Фенольные соединения растительного происхождения. -М.: Мир, 1997.
2. Барабой В.А. Растительные фенолы и здоровье человека. -М.: Наука, 1984.
3. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. -М.: Высш. шк., 1974.
4. Бурлакова Е.Б., Алесенко А.В., Молочкина Е.М. Биоантиоксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте. -М.: Наука, 1975.
5. Litwinienko G., Ingold K.U. // J. Org. Chem. -2004. -**69**, № 18. -P. 5888—5896.
6. Litwinienko G., Ingold K.U. // Ibid. -2005. -**70**, № 68. -P. 8982—8990.
7. Sun B., Spranger I., Yang J. et al. // J. Agric. Food Chem. -2009. -**57**, № 18. -P. 8623—8631.
8. Беляя Н.И., Бельй А.В., Пащенко А.И. // Журн. общ. химии. -2012. -**82**, вып. 5. -С. 772—781.
9. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. -М.: Высш. шк., 1974.
10. Villano D., Fernandez-Pachon M.S., Moya M.L. et al. // Talanta. -2007. -**71**. -P. 230—235.
11. Dean J.A. Lange's handbook of chemistry. Fifteenth Ed. -McGRAW-HILL, Inc, 1999.
12. Шорина Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, вып. 1. -С. 127—131.
13. Денисов Е.Т. Ингибиторы в радикально-цепных процессах. -М.: Наука, 1997.
14. Citterio A., Minisci F., Parta O., Sesana G. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 24. -P. 7667—7960.
15. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. -М.: Наука, 1973.