

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 77
ноябрь
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- ФРИЦЬКИЙ І.О., СЕРЕДЮК М.І., ЗНОВ'ЯК К.О., ГЮТЛІХ Ф. Спінові переходи в моноядерних та полімерних комплексах заліза (II) 3

Неорганічна та фізична хімія

- БУРЯК М.І., ВОЛКОВ С.В. Низькотемпературний синтез наногетероструктур платини на оксидах силіцію та цирконію в органічних розчинниках 17
- ПЛУТЕНКО Т.О., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Синтез матеріалів на основі системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, що проявляють ефект ПТКО 20
- ТАРАСЕНКО С.О., ЗІНЧЕНКО В.Ф., СТОЯНОВА І.В., ВІТЮКОВА К.О. Взаємодія CaF_2 з сольовим розтопом $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl) 24
- ТАРАСЕВИЧ Ю.І. Компенсаційний ефект при хроматографічному дослідженні термодинаміки адсорбції вуглеводнів на природних та гідрофобізованих шаруватих силікатах 29
- ТРОХИМЧУК А.К., ЛОСЄВ В.М., ГУДИМА Н.В. Особливості комплексоутворення паладію (II) на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів 32
- ХОМЕНКО О.М. Дослідження структури та спектральних властивостей молекули NOBr методами *ab initio* 38

Електрохімія

- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Кінетика електрохімічного відновлення іонної пари $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ у водному розчині 43
- КРИЧМАР С.Й., БЕЗПАЛЬЧЕНКО В.М. Електрохімічний сенсор з йод-йодидною системою для визначення слідових кількостей діоксиду азоту в газах 46
- ПІРСЬКИЙ Ю.К., ДАВИДЕНКО Ю.М., ТКАЧЕНКО А.В., ПАВЛЕНКО В.О., ФРИЦЬКИЙ І.О. Піразол-вмісні координаційні сполуки міді (II) як прекурсори електрокаталізаторів відновлення кисню 50

Органічна хімія

- МАРКОВ В.І., ФАРАТ О.К., ВЕЛИКАЯ К.В., ВАРЕНИЧЕНКО С.А. Реакції 1,2,3,4,5,6,7,8-октагід-роакридин-4-карбонітрилу 54
- ЧОРНОУС В.О., ГРОЗАВ А.М., ВОВК М.В. Синтез та деякі перетворення 2-аміно-4-хлоро-1H-5-формілімідазолів 57

Інформація. Хроніка

- VI Український з'їзд з електрохімії Бібліотека Інституту загальної та неорганічної хімії Академії наук України 61

Содержание № 11

Колонка редколлегии

ФРИЦКИЙ И.О., СЕРЕДЮК М.Л., ЗНОВЬЯК Е.А., ГЮТЛИХ Ф. Спиновые переходы в мономерных и полимерных комплексах железа (II)	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

БУРЯК М.И., ВОЛКОВ С.В. Низкотемпературный синтез наногетероструктур платины на оксидах силиция и циркония в органических растворах	17
ПЛУТЕНКО Т.А., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Синтез материалов на основе системы $(1-x) \cdot \text{BaTiO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, проявляющих эффект ПТКС	20
ТАРАСЕНКО С.А., ЗИНЧЕНКО В.Ф., СТОЯНОВА И.В., ВИТЮКОВА Е.О. Взаимодействие CaF_2 с соевым расплавом $\text{NaPO}_3 - \text{NaCl}$ (KCl)	24
ТАРАСЕВИЧ Ю.И. Компенсационный эффект при хроматографическом исследовании термодинамики адсорбции углеводов на природных и гидрофобизованных слоистых силикатах	29
ГРОФИМЧУК А.К., ЛОСЕВ В.Н., ГУДЫМА Н.В. Особенности комплексообразования палладия (II) на поверхности химически модифицированных кремнеземов	32
ХОМЕНКО Е.М. Исследование структуры и спектральных свойств молекулы НОВг методами ab initio	38

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕДЬЧУК А.А. Кинетика электрохимического восстановления ионной пары $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ в водном растворе	43
КРИЧМАР С.И., БЕЗПАЛЬЧЕНКО В.М. Электрохимический сенсор с иод-иодидной системой для определения следовых количеств диоксида азота в газах	46
ПИРСКИЙ Ю.К., ДАВИДЕНКО Ю.М., ТКАЧЕНКО А.В., ПАВЛЕНКО В.А., ФРИЦКИЙ И.О. Пиразолсодержащие координационные соединения меди (II) как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода	50

Органическая химия

МАРКОВ В.И., ФАРАТ О.К., ВЕЛИКАЯ Е.В., ВАРЕНИЧЕНКО С.А. Реакции 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбонитрила	54
ЧОРНОУС В.О., ГРОЗАВ А.М., ВОВК М.В. Синтез и некоторые превращения 2-амино-4-хлоро-1H-5-формилимидазолов	57

Информация. Хроника

VI Украинский съезд по электрохимии	61
---	----

Представлений огляд присвячено одному з актуальних на сьогоднішній день напрямків координаційної хімії, а саме вивченню явища спінового переходу в комплексних сполуках перехідних металів. Це явище є цікавим тим, що в межах фізико-неорганічної хімії, що розвивається зараз, відкриває широкі можливості керування діелектричними, магнітними, оптичними характеристиками координаційних сполук через світло, тиск, магнітні імпульси. Наведено теоретичні основи явища, розглянуто параметри, які впливають на його характеристики, а також можливі області практичного застосування. Проаналізовано особливості спінового переходу в моноядерних подандвмісних та полімерних триазолвмісних комплексах заліза(II).

УДК 541.49:546.722

І.О. Фрицький, М.Л. Середюк, К.О. Знов'як, Ф. Гютліх

СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В МОНОЯДЕРНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСАХ ЗАЛІЗА(II) *

Розглянуто теоретичні засади, характеристики перебігу явища спінового переходу, який є внутрішньоіонним переносом електрона між e та t_2 енергетичними рівнями псевдооктаедричного іона перехідного металу, що супроводжується структурними перетвореннями координаційного поліедру. В залежності від особливостей будови речовини можуть реалізуватися різні типи спінового переходу, зокрема плавний, різкий з гістерезисом чи без гістерезису, двоступеневий, неповний перехід, а також їх комбінації. Наведено приклади сполук з різними типами спінового переходу, а саме моноядерні триподандвмісні та одновимірні полімерні триазолвмісні комплекси. В той час як перші проявляють спіновий перехід без гістерезису, другі є класичними представниками сполук зі значним гістерезисом спінового переходу.

ЯВИЩЕ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ: ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕБІГУ, ПРИКЛАДИ ЗАСТОСУВАННЯ

Явище спінового переходу (СП) історично пов'язане з координаційною хімією і нині є окремим напрямком досліджень, який має тісний зв'язок з магнетохімією. Центри СП при зміні зовнішніх умов проявляють лабільність електронної конфігурації між високоспіною (ВС) та низькоспіною (НС) формами, що відрізняються за структурними, спектральними та магнітними характеристиками. Кооперативний СП, який супроводжується гістерезисом, виникає за умови, коли особливості будови речовини сприяють швидкому поширенню структурних змін у кристалі від одного центру СП до сусіднього. Це надає сполукам бістабільний характер і робить їх перспективними для технологічного застосування.

Явище СП було відкрито ще в 30-х роках ХХ століття італійським дослідником Камбі, який впе-

рше спостерігав аномальні магнітні властивості в трис(дітіокарбаматах) заліза (III) [1]. В той же час Лайнус Полінг звернув увагу на незвичайну магнітну поведінку гідроксидів геміферріпротейнів [2]. Близько двадцяти років потому Оргел, спираючись на теорію поля лігандів, пояснив аномальні властивості сполук наявністю рівноваги між двома спіновими станами центральних іонів [3]. Пізніше Гриффіт описав термічну рівновагу між спіновими станами в гемопротейнах, а Мартін та Уайт опублікували першу теоретичну інтерпретацію магнітної поведінки трис(дітіокарбаматів) заліза (III) [4]. У 1964 році було повідомлено про незвичайну кооперативну магнітну поведінку перших комплексів заліза (II) з тіоціанатними та селеноціанатними аніонами та 1,10-фенатроліном $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$, що привернуло увагу декількох дослідницьких груп. Починаючи з 70-х років кількість повідомлень про нові сполуки зі СП, особливо на основі заліза (II), стала стрімко зростати.

* Роботу виконано при підтримці гранту Президента України для наукових досліджень молодих учених (№ Ф32/248-2011) ДФФД.

Теоретичні основи явища СП. Для іонів перехідних металів з електронною конфігурацією d^4-d^7 в октаедричному оточенні (O_h), нерівність $10Dq^{HC} > \pi > 10Dq^{BC}$ ($10Dq$ — сила поля ліганда, π — енергія спарювання електронів) визначає умови, за яких комплекс знаходиться в НС- чи ВС-стані.

У випадку комплексів Fe^{II} слабкопольні ліганди, на зразок молекул води, зумовлюють основний ВС-стан, тоді як збільшення сили поля сприяє стабілізації НС-конфігурації (рис. 1). Починаючи з деякого критичного значення сили поля лігандів (Δ_C), за якого π та $10Dq$ мають однаковий порядок, НС-конфігурація стає основною. Цей випадок ілюструє комплексний аніон $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ з CN^- лігандами, які створюють сильне поле.

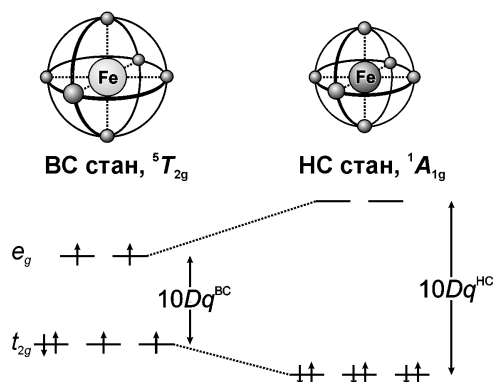


Рис. 1. Зміна розміру координаційного поліедру $Fe^{II}N_6$ (зверху) та розподіл електронів на d -орбіталях у ВС- та НС-станах (знизу) в іоні заліза (II).

Координаційні сполуки, що мають силу поля лігандів близьку за значенням до енергії спарювання, здатні проявляти термічно зумовлений СП. Це явище можна розглядати як внутрішньоіонний перенос електрона між e_g - та t_{2g} -підрівнями іона металу. В наближенні сильного поля для комплексів Fe^{II} з конфігурацією $3d^6$ термічно зумовлений СП позначається як $(t_{2g})^6$, НС $\rightarrow (t_{2g})^4(e_g)^2$, ВС (рис. 1, знизу). В наближенні слабого поля, яке переважно використовується для інтерпретації оптичних спектрів, перехід НС $\rightarrow$ ВС визначається як $^1A_{1g}(O_h)$, $S=0 \rightarrow ^5T_{2g}(O_h)$, $S=2$, де $^1A_{1g}$ та $^5T_{2g}$ відповідають термам Малікена в O_h координаційному оточенні, а S дорівнює сумарному спіну. Графічно зміна енергій термів при збільшенні сили поля лігандів наведена на діаграмі Танабе–Сугано (рис. 2, а).

З точки зору теорії молекулярних орбіталей заселення антив'язуючих орбіталей e_g^* у ВС-стані повинно призводити до послаблення кратності

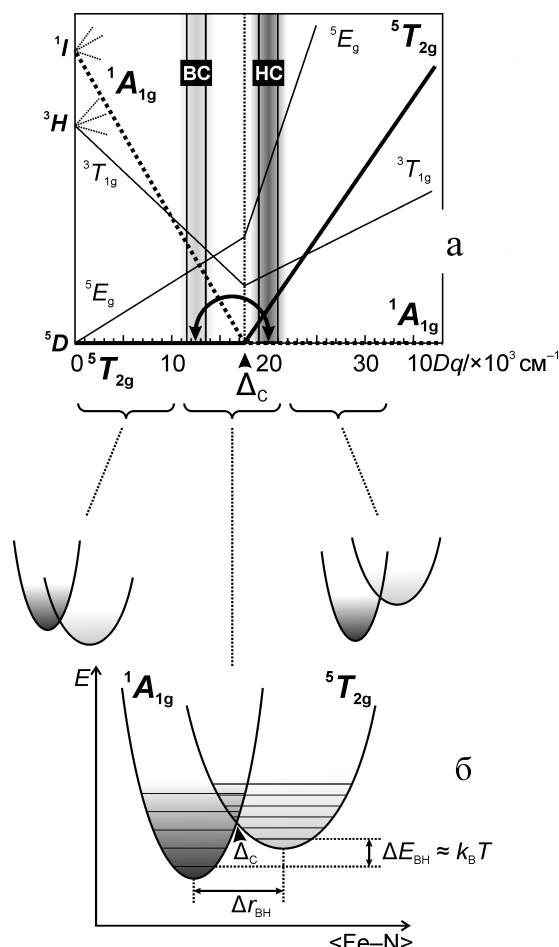


Рис. 2. а — Спрощена діаграма Танабе–Сугано для октаедричної d^6 -системи: затемнені області відповідають приблизним значенням сили поля ліганда для комплексів заліза (II) у ВС- та НС-станах; чорна стрілка вказує на перехід між двома конфігураціями; б — потенційні ями НС- та ВС-комплексів з різною силою поля ліганда.

зв'язку метал–ліганд. З іншого боку, зменшення заселеності t_{2g} -підрівня зменшує π -давальну взаємодію між іоном металу та вакантними π^* -орбіталями ліганда. Обидва фактори сприяють збільшенню довжин зв'язків метал–ліганд, типова величина Δr_{BH} складає приблизно 0.20, 0.15 та 0.10 Å для Fe^{II} , Fe^{III} та Co^{II} відповідно. Таким чином, при СП спостерігається значна структурна модифікація координаційного поліедру та загальної конформації молекули (рис. 3).

Сила поля лігандів визначається не лише властивостями ліганда, але також є функцією довжини зв'язку метал–ліганд. Для нейтральних лігандів виконується наближення $10Dq \approx \mu / \langle Fe-L \rangle^6$, де

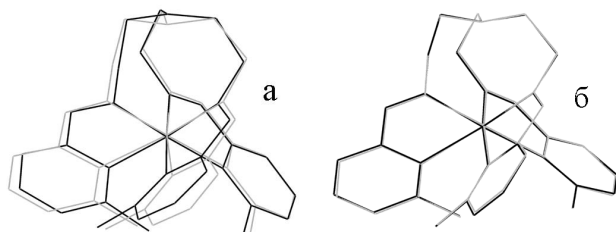


Рис. 3. Порівняння проекції мінімізованого перекриття катіону сполуки $[\text{Fe}\{\text{tren}(6\text{-Меру})_3\}](\text{ClO}_4)_2$ (а) у НС при 80 К (чорний) та у ВС при 330 К (сірий) і $[\text{Zn}\{\text{tren}(6\text{-Меру})_3\}](\text{ClO}_4)_2$ (б) при 80 (чорний) та 330 К (сірий).

μ — дипольний момент ліганду, $\langle \text{Fe-L} \rangle$ — усереднена довжина метал–ліганд. Згідно з Кембріджською структурною базою даних, у координаційних сполуках заліза (II) з FeN_5 -хромофором в НС-та ВС-станах довжини зв'язків становлять близько 2.0 та 2.2 Å відповідно (рис. 4), що відповідає діапазону значень сили поля ліганду близько 19000–20000 та 11500–12500 см^{-1} . Кореляція між силою поля лігандів кубічної симетрії та усередненою довжиною зв'язків метал–ліганд $\langle \text{Fe-N} \rangle$ виражається співвідношенням:

$$\frac{10Dq^{\text{HC}}}{10Dq^{\text{BC}}} = \left(\frac{\langle \text{Fe-N} \rangle^{\text{HC}}}{\langle \text{Fe-N} \rangle^{\text{BC}}} \right)^6 \approx 1.75.$$

Зміна міжкатомних відстаней метал–ліганд впливає на порядок зв'язку, і, як наслідок, змінюється силова константа коливань (f), що відображається на характері низькочастотної частини ІЧ-спектрів комплексів [5]. Спрощена модель опису структурних перетворень координаційного поліедру при

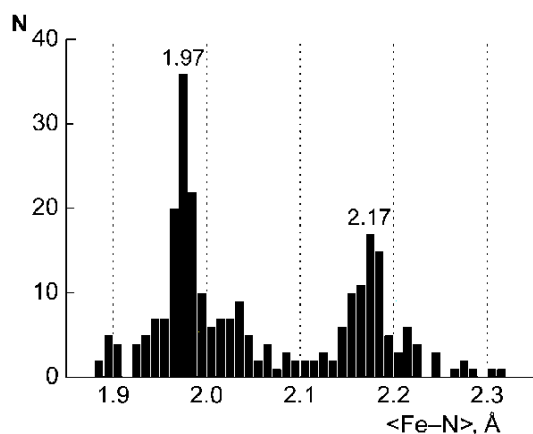


Рис. 4. Гістограма усереднених довжин зв'язку $\langle \text{Fe-N} \rangle$ у комплексах заліза(II) згідно з Кембріджською структурною базою даних.

СП полягає в розгляді повносиметричних коливань октаедру A_{1g} як найбільш характерної його структурної зміни. Потенційна енергія центру СП виражається у вигляді $E_{pi} = 1/2[f_i \langle \text{Fe-N} \rangle_i^2]$, де $i = \text{BC, HC}$. Зважаючи на значення довжин зв'язків $\langle \text{Fe-N} \rangle$ для комплексів Fe^{II} , наведених на рис. 4, графік у координатах E_{pi} від $\langle \text{Fe-N} \rangle$ буде містити дві параболи, як це показано на рис. 2, б. Вібронні енергетичні рівні $E_{\text{віб},i}(n) = \hbar\omega_i(n+1/2)$ показані на рисунку у вигляді горизонтальних ліній. Горизонтальна відстань між їх центрами відповідає $\Delta r_{\text{BH}} \approx 0.2 \text{ Å}$, тоді як вертикальна різниця в положенні відображає стабілізацію НС-стану порівняно з ВС на енергію ΔE_{BH} . Приймаючи, що $\omega_i = 1/2(\pi c)^{-1}(f_i/m^*)^{1/2}$ (m^* — зведена маса) та $f_{\text{HC}} > f_{\text{BC}}$, густина вібронних рівнів на одиницю енергії більша для ВС-стану, ніж для НС (експериментальна величина для ω_{BC} становить близько 250, тоді як для ω_{HC} — близько 400 см^{-1} [6]). Відповідно спінова мультиплетність у ВС-стані більша за НС, тому при низьких температурах стабілізується НС-конфігурація. При зростанні температури координаційний центр “перетворює” термічну енергію в коливальну, заселяючи більш високі енергетичні рівні до точки перетину адіабатичних кривих, Δ_C , де амплітуда коливань Fe-N в НС-стані досягає значень коливань у ВС-стані і відбувається перехід $\text{HC} \rightarrow \text{BC}$. Варто зазначити, що ця точка відповідає перетину термів ${}^5T_{2g}$ та ${}^1A_{1g}$ на діаграмі Танабе–Сугано (рис. 2, а) і є нестабільною областю значень сили поля лігандів Δ_C , де комплексні молекули змінюють спінову конфігурацію.

З позицій принципів термодинаміки стабільність фази пояснюється зміною енергії Гібса, що складається з ентропійної S та ентальпійної H складових: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Типова зміна ентальпії при СП $\Delta H_{\text{СП}} = H_{\text{BC}} - H_{\text{HC}}$ для Fe^{II} -вмісних систем знаходиться в межах 10–20 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, тоді як ентропія $\Delta S_{\text{СП}} = S_{\text{BC}} - S_{\text{HC}}$ змінюється в межах 50–80 $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [7]. Термічний СП є ентропійно зумовленим процесом: у ВС-стані зростають ступені свободи системи. Так, відповідно до останніх даних, близько 27 % сумарної зміни ентропії у сполуках Fe^{II} припадає на зміну спінової мультиплетності:

$$\Delta S_{\text{сл}} = R \ln \left[\frac{(2S+1)_{\text{BC}}}{(2S+1)_{\text{HC}}} \right].$$

Близько 40 % складає внесок вібраційної ентропії внаслідок зміни частоти коливання зв'язків метал–ліганд:

$$\Delta S_{\text{віб}} = R \ln \left[\frac{\prod (1 - \exp(-\omega_{\text{НС}}/RT))}{\prod (1 - \exp(-\omega_{\text{ВС}}/RT))} \right].$$

Залишок визначається величиною ентропії внаслідок зміни коливань ґратки.

З урахуванням того факту, що при однакових умовах (тип та заряд іона, тип ліганду) сила поля лігандів $10Dq$ для комплексів з октаедричним оточенням складає $9/4$ сили поля тетраедричного комплексу, стає зрозумілим, чому переважна більшість відомих комплексів зі СП є октаедричними. Лише нещодавно повідомлено про перший тетраедричний d^6 -комплекс Co^{III} зі СП [8], хоча НС-тетраедричні комплекси кобальту були відомі раніше [9].

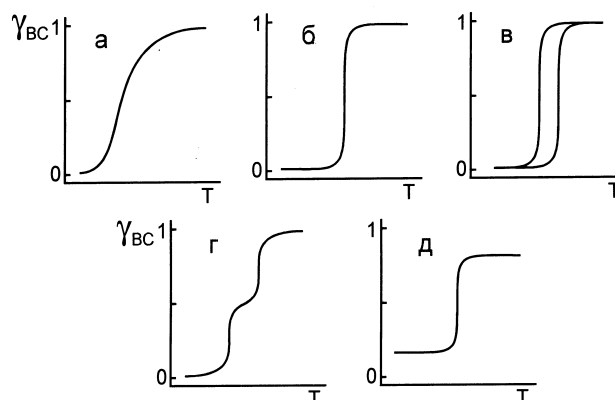


Рис. 5. Типи кривих залежності ВС-фракції ($\gamma_{\text{ВС}}$) від температури: а — плавна; б — різка; в — різка з гістерезисом; г — двоступенева; д — неповна.

Також слід звернути увагу на те, що на сьогодні відомі координаційні сполуки зі СП містять іони металів $3d$ -перехідного ряду $[\text{Cr}^{\text{II}} (d^4)]$, $[\text{Mn}^{\text{II/III}} (d^{5/4})]$, $[\text{Fe}^{\text{II/III}} (d^{6/5})]$, $[\text{Co}^{\text{II/III}} (d^{7/6})]$ окрім єдиного виключення, яким є комплекс $4d$ -металу молібдену $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{iPrO})_2]$ ($\text{bipy} = 2,2'$ -біпіридин) [10].

Залежність молярної частки ВС фази від температури $\gamma_{\text{ВС}}(T)$ для розчину комплексів, які проявляють СП, є завжди пальною і підпорядковується закону розподілу Больцмана. На противагу цьому, в твердих сполуках ця залежність має інший вигляд завдяки взаємодіям між центрами СП. Відповідно до типу кривої, вирізняють плавні, різкі з гістерезисом чи без гістерезису, двоступеневі, неповні переходи, а також їх комбінації (рис. 5).

Фізичні явища при СП. Для визначення характеристик СП використовуються два типи методів. До першої групи належать методи, що характеризують зміну електронної конфігурації іона

$3d$ -метала, зокрема УФ, ІЧ, месбауерівська (γ -резонансна), XANES спектроскопія та магнетохімічні вимірювання. Другу групу складають структурні методи, які характеризують структурні зміни координаційного оточення та кристалічної ґратки, тобто рентгеноструктурний аналіз (РСТА), рентенофазовий аналіз (РФА), EXAFS спектроскопія тощо.

Найбільш зручним методом визначення спінового стану є вимірювання магнітної сприйнятливості, однак він є мало придатним для практичного застосування, де набагато зручнішими є детекція оптичних чи діелектричних параметрів. Останнє зумовлено зміною локальних електричних диполів та густини речовини при СП [11]. Для більшості сполук вище значення діелектричної константи ϵ' проявляється у ВС-стані.

Прикладом сполуки, для якої було визначено три типи характеристик (діелектричну, оптичну та магнітну), є комплекс $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{DAPP} = \text{bisc}(3\text{-амінопропіл})(2\text{-піридилметил})$ -

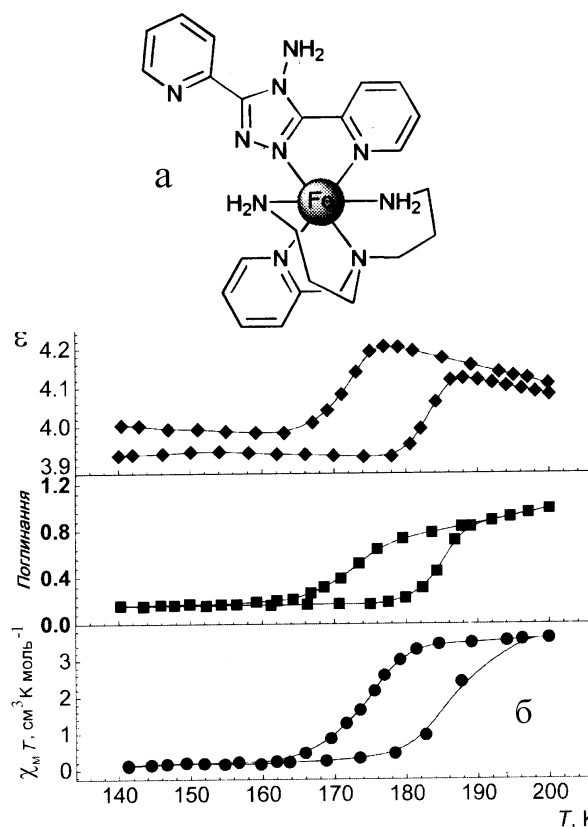


Рис. 6. а — Комплексний катіон сполуки $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$; б — петля термічного гістерезису, визначена вимірюванням діелектричної сприйнятливості, оптичних властивостей та магнітного відгуку комплексу.

амін], abpt = 4-аміно-3,5-біс(піридин-2-іл)-1,2,4-триазол) (рис. 6) [12]. Зміна трьох властивостей проявляється як фазовий перехід із гістерезисом шириною 10 К, центрованим при 176 К.

Слід зазначити, що в зв'язку з відсутністю загальноприйнятої мікроскопічної теорії явища СП, увага акцентується на проведенні інтенсивних систематичних досліджень впливу різноманітних факторів на його характеристики. Зокрема, в останні тридцять років була опублікована низка оглядів [12—15], в яких автори намагалися не тільки систематизувати накопичені дані, але й дати теоретичне обґрунтування різних аспектів СП.

Ефект оптичного нагнітання вперше був виявлений у НС-сполуці $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 4-пропілтетразол) при 20 К [16] за опромінення її зеленим лазером на довжині оптичного переходу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_{1,2}$ (514 нм), що приводило до заселення метастабільного за таких умов ВС-стану. Цей ефект дістав назву LIESST-ефекту (від Light-Induced Excited Spin State Trapping). Термічна релаксація до термодинамічно стійкого НС-стану спостерігається лише при температурах вищих за 50 К, тоді як основний механізм релаксації пояснюється тунелюванням крізь енергетичний бар'єр між двома станами. Також можна здійснити зворотне нагнітання з ВС у НС-стан, використовуючи червоне лазерне випромінювання з енергією, відповідною до переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ (820 нм), та з наступною релаксацією системи по ланцюжку ${}^3T_2 \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$. Це зворотне заселення дістало назву зворотного LIESST-ефекту (reverse-LIESST). Механізм обох ефектів зображено на рис. 7. Було виявлено, що час життя в метастабільному стані тим довший, чим меншою є різниця ΔE_{BH} і більшою величина Δr_{BH} .

Фактори, що впливають на характеристики СП. Вирізняють декілька факторів, що визначають характеристики СП. Розглянемо найбільш важливі з них.

Природа ліганду та аніону. За зменшенням значення $10Dq$ у координаційному оточенні кубічної симетрії ліганди можна розташувати в спектроскопічний ряд [17]. Для октаедричних комплексів $[\text{FeA}_n\text{B}_{6-n}]$ емпіричним шляхом встановлено правило “усередненого оточення”, згідно з яким величина $10Dq$ приблизно дорівнює усередненому значенню $10Dq$ комплексів $[\text{FeA}_6]$ та $[\text{FeB}_6]$:

$$10Dq([\text{FeA}_n\text{B}_{6-n}]) \approx \frac{n}{6}10Dq([\text{FeA}_6]) + \frac{6-n}{6}10Dq([\text{FeB}_6]).$$

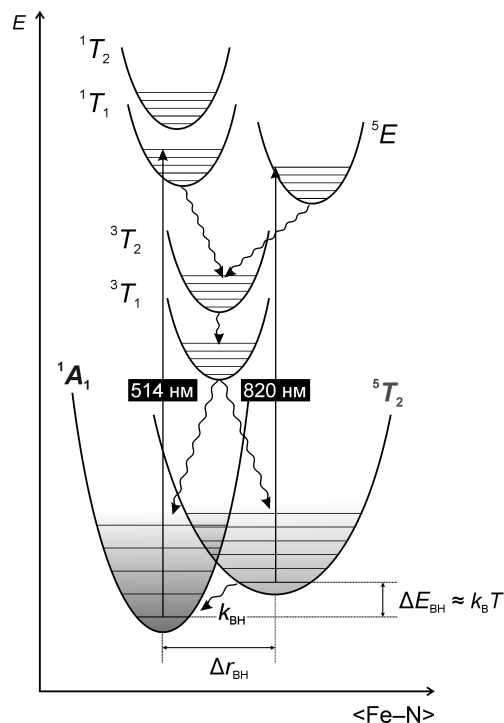


Рис. 7. Механізм прямого (514 нм) та зворотного (820 нм) LIESST-ефекту.

Наприклад, ВС при кімнатній температурі комплексу $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ (py = піридин) не проявляє СП при охолодженні [18]. Заміщення двох піридинових молекул на одну молекулу 1,10-фенантроліну (phen) приводить до утворення комплексу $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{py})_2(\text{NCS})_2]$, для якого спостерігається СП [19], так само, як для комплексу $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [20], причому величина $T_{1/2}$ для першого комплексу дорівнює 106, а для другого — 176 К. Заміщення двох тіоціанатних груп на молекулу фенантроліну приводить до утворення повністю НС комплексного катіону $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, тоді як заміна тіоціанат-іонів на сильнополярні ціанідні аніони чи слабополярні хлорид-аніони приводить до утворення НС-комплексу $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$ або ВС-комплексу $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ відповідно [21].

Внутрішньолігандне заміщення може значною мірою змінити параметри СП у комплексних молекулах, що можна проілюструвати на прикладі НС-катіону $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Введення замісника R у другу позицію молекули фенантроліну приводить до появи СП чи появи виключно ВС-поведінки іона Fe^{II} . Так, для перхлоратних солей замісник R = CH_3O викликає появу СП із значенням $T_{1/2}$ близьким до 170 К, для CH_3 воно дорівнює

нює 130 К, тоді як для замісника Cl комплекс є високоспіновим [22]. Це зумовлено тим, що через присутність об'ємного замісника утруднюється наближення ліганда до центрального атома з реалізацією коротких зв'язків Fe–N, характерних для компактних HC-комплексних молекул. Додатковим ефектом є позитивний чи негативний індукційний ефект групи R, що згідно з квантово-хімічними розрахунками змінює електронну структуру ліганда.

Присутність сольватних молекул значною мірою впливає на СП комплексів Fe^{II} . У випадку комплексу $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{solv}$ (pic = 2-амінопіколін) температура СП поступово зростає в ряду етанолат—метанолат—гідрат від 120 до 295 К [23]. Також чисельні приклади вказують на модифікацію параметрів СП при дегідратації. Ефект сольватації не завжди однаковий для різних систем і може приводити як до стабілізації HC-, так і BC-станів [7]. Зокрема, в полімерній тривимірній системі $\{\text{Fe}(\text{піразин})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ втрата сольватної води збільшує температуру, за якої відбувається СП, з 225 до 310 К, а також підвищує різкість переходу [24]. З іншого боку, десольватація $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot \text{solv}$, (azpy = транс-4,4'-азопіридин, solv = MeOH, EtOH чи iPrOH) приводить до зникнення СП при ~ 120 К, перетворюючи сполуку на BC [25].

Міжмолекулярні контакти. В кристалічній ґратці між компонентами моноядерних систем зазвичай утворюються водневі або/та π - π стекінг-взаємодії, які відіграють основну роль у визначенні характеру СП. Для вивчення їх ролі для сполуки $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2$ було детально досліджено ефект ізотопного заміщення (H/D) у різних позиціях ліганда та в сольватних молекулах [26]. Наприклад, для комплексу $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2$, де в якості сольватних виступають молекули $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, а 2-амінопіколін має дейтеровані групи ND_2 , температура СП підвищується на ~ 15 К порівняно з вихідною сполукою з $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NH}_2$. Дейтеровані групи в обох випадках залучені у формування міжмолекулярного водневого зв'язування. З іншого боку, криві залежності магнетизації від температури системи з $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NH}_2$ та дейтерованої системи з $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}/\text{NH}_2$ не відрізняються, оскільки в цьому випадку етильні групи не залучені у водневе зв'язування. Та-

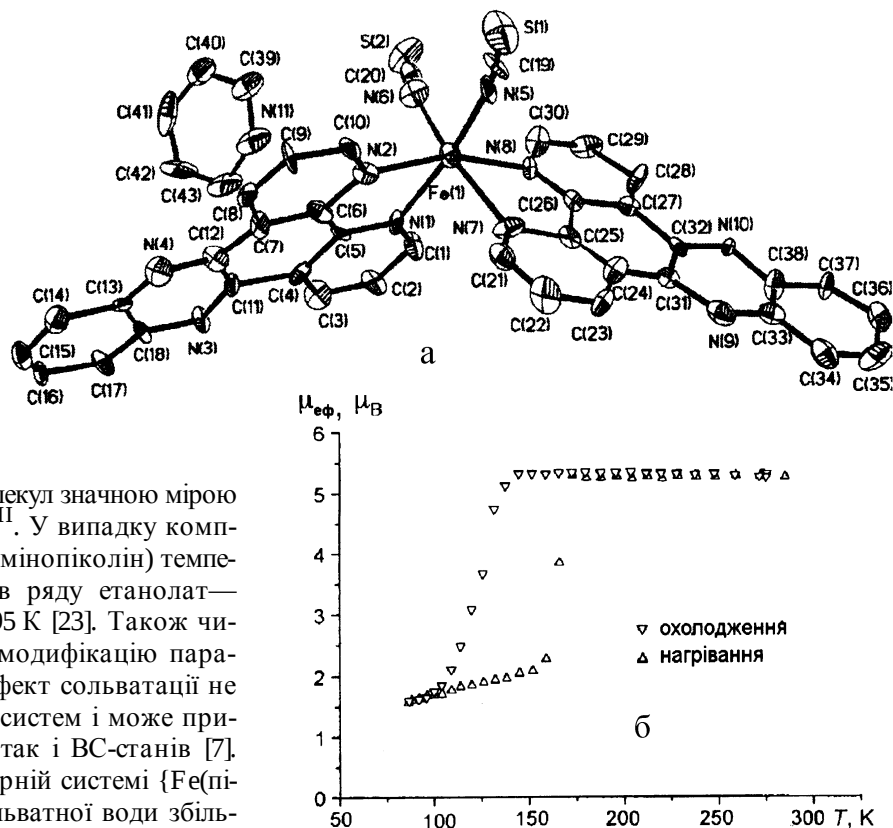


Рис. 8. а — Молекулярна будова комплексу $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{ppr}$; б — залежність магнітної сприйнятливості від температури системи.

кож знайдено, що в координаційних полімерних триазольних системах кристалізаційна вода суттєво змінює різкість СП, тоді як дегідратація приводить до більш плавного переходу [27]. Найбільш яскравим прикладом систем з π - π -взаємодіями є сполуки $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$, де L = phen [28] та дипіридило[3,2-а:2'3'-с]феназін [29] (рис. 8). На основі структурних досліджень зроблено висновок, що в цих двох системах різкий СП зумовлений присутністю сильних міжмолекулярних взаємодій між лігандами комплексних молекул.

Розмірність молекулярної будови. Параметри СП у мономерних комплексах пов'язують з ефективними міжмолекулярними взаємодіями, що сприяють різкості (кооперативності) переходу. Для її підвищення використовують місткові ліганди, здатні ковалентно зв'язувати суміжні металічні центри. Наприклад, збільшення розмірності молекулярної будови триазольних комплексів від тримерної до одновимірної полімерної приводить до зміни характеристик СП: зростає температура пе-

реходу, збільшуються його різкість та ширина гістерезису (до 60 K) [30]. Іншим прикладом є комплекс $\{[\text{Fe}_2(\text{NCS})_2(\mu\text{-bpyrz})_2]\text{X}_n\}$, де X може бути монодентатним піридинвісним лігандом з $n=2$ [31] або містковим 4,4'-біпіридином з $n=1$ [32] ($\mu\text{-bpyrz}$ = 3,5-біс(піридин-2-іл)піразолат). В останній сполуці реалізація одновимірної будови приводить до появи гістерезису СП. Магнітні дослідження двовимірної сполуки $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-біс-1,2,4-триазол) виявили кооперативний СП при 134 K з петлею гістерезису шириною 21 K. Нарешті, сполука $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ з тривимірною молекулярною будовою має двоступеневий перехід із гістерезисом шириною 3 K [33]. Загалом, гістерезис та різкість СП у полімерних сполуках залежить від анізотропності структури, при цьому спостерігається зменшення різкості та ширини гістерезису в ряду $1\text{D} > 2\text{D} > 3\text{D}$ [34].

Поліморфізм. Варіація структури комплексних молекул та зміна міжмолекулярних зв'язків у поліморфних модифікаціях сполук є яскравим свідченням впливу будови на параметри СП. Вперше ефект поліморфізму в комплексах зі СП було зафіксовано для $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$, де L = 1,10-фенантролін (X = S, Se) або 2,2'-біпіридин (X = S) [35, 36]. Пізніше було структурно охарактеризовано й інші системи. Як приклад можна навести тіоціанатний комплекс $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$, де bt = 2,2'-бітіазолін, що був отриманий у поліморфних модифікаціях А (P1) та В (C2/c), які істотно відрізняються за магнітною поведінкою. Так, поліморф А показує різкий СП при ~ 180 K з гістерезисом 10 K, тоді як поліморф В залишається у ВС-стані в усьому діапазоні температур [37]. Порівняння молекулярної будови поліморфів вказує на те, що причиною відмінності в параметрах СП слід вважати деформацію комплексних молекул при їх упаковці в кристалічну ґратку та відмінності міжмолекулярного зв'язування (рис. 9).

Ізоморфне заміщення. В комплексах Fe^{II} зі СП заміщення здійснюється введенням в їх ґратку ізоstrukturних комплексів Zn^{II} або Co^{II} . Якщо у вихідній сполуці СП є різким, при розведенні він стає більш плавним, наближаючись за характером до больцманівського розподілу, характерного для СП у розчинах. Причиною цього є збільшення відстаней між координаційними центрами та зменшення або зникнення взаємодій між ними [7]. На рис. 10 наведено криві магнетизації для серії сполук $\{\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, де x змінюється від 0.40 до 0.95 [38].

Дефекти кристалічної ґратки. Механічне подрібнення зразків або використання різних синтетичних процедур для їх приготування значною мірою впливають на СП. Першорядною причиною цього є виникнення дефектів ґратки при механічній обробці або швидкому осадженні сполуки, тоді як розмір часток до певної межі має другорядне значення, що можна проілюструвати нещодавно проведеними дослідженнями нанорозмірних часток триазольних комплексів зі СП [39].

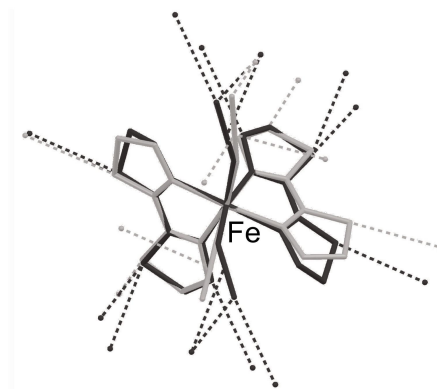


Рис. 9. Мінімізоване перекриття комплексної молекули $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ у поліморфах А (сірий) та В (чорний) у ВС-стані. Пунктирними лініями зображені міжмолекулярні контакти в поліморфах.

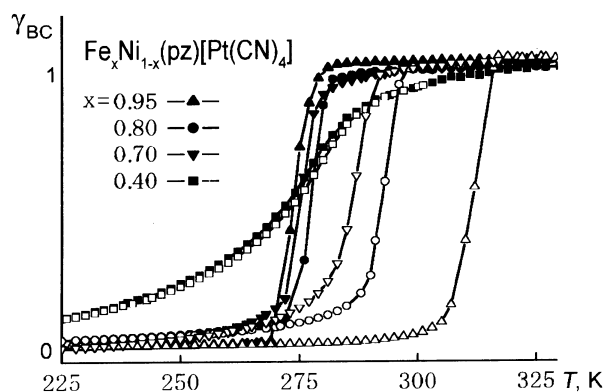


Рис. 10. Залежність частки ВС-фракції γ_{BC} як функції від температури сполуки $\{\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Незаповнені символи відповідають нагріванню, заповнені — охолодженню.

Модель Сліхтера–Дрікамера. Для параметризації перетворення $\text{NC} \leftrightarrow \text{BC}$ найбільшого поширення набула модель Сліхтера–Дрікамера, яка описує відхилення спінового переходу від класичного больцманівського розподілу [40]. Аналітично модель представлено у вигляді неявного рівняння:

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{BC}}{\gamma_{BC}}\right) = \frac{\Delta H_{СП} + \Gamma(1-2\gamma_{BC})}{RT} - \frac{\Delta S_{СП}}{R},$$

де критичній температурі $T_{1/2}$ відповідає точка рівноваги $\gamma_{BC} = \gamma_{HC} = 0.5$, за якої $\Delta G = 0$, тобто $T_{1/2} = \Delta H_{СП} / \Delta S_{СП}$, тоді як умова для спостереження гістерезису визначається нерівністю $\Gamma > 2RT_{1/2}$, де Γ є параметром кооперативності.

Бістабільність і гістерезис при СП. Перспективи практичного застосування явища СП. Бістабільність при СП визначається оборотним процесом переходу з ВС у НС-стабільні електронні стани при накладанні контрольованого збудження при сталій температурі, що обумовлює виникнення гістерезису (рис. 5, *в*). Його ширина та значення температури, за якої він центрований, є головними характеристиками, а їх контроль — основною метою досліджень СП.

Через чисельність і складність факторів, які впливають на СП, на сьогоднішній день не знайдено методів тонкого налаштування (*fine-tuning*) температури та різкості СП. Тому пошук та створення нових систем із СП носить більшою мірою емпіричний характер. Практичний інтерес для технічного застосування становить СП з гістерезисом, який відбувається за температури, близької до кімнатної. На сучасному етапі розвитку координаційної хімії основні тенденції в області досліджень явища СП можна поділити на декілька напрямків: вивчення впливу на характер СП методу підготовки сполук та форми існування зразків, наприклад, у вигляді тонких плівок, наночасток та нанокристалів [41, 42]; дослідження можливості застосування СП в технологіях, типових для виготовлення напівпровідникових пристроїв [43]; вивчення властивостей нанорозмірних часток та окремих комплексних молекул із СП та створення на їх основі електронних пристроїв [44]; створення нових мультифункціональних сполук, в яких СП є залежним від іншої добре контрольованої функції, наприклад, комплексів з фотоактивним лігандом [45], алкільмісних сполук з контрольованою температурою плавлення [46], пористих матеріалів, здатних проявляти залежність СП від сорбції–десорбції сольвентів, газів [47] тощо. Також перспективними є дослідження залежності нелінійно-оптичних (НЛО) характеристик сполук від СП [48].

На сьогодні продемонстровано прототипи елементів пам'яті [30], індикаторів температури [30], елементів термохромних дисплеїв [30], а також “розумні” контрастні агенти для магніторезонансної

томографії [49], в яких використовується гістерезис СП. Окрім можливості термічного впливу, перемикання між двома станами в інтервалі термічного гістерезису можна зумовити дією магнітних імпульсів [50], світлом [51] чи зміною тиску [11].

СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В СПОЛУКАХ ЗАЛІЗА (II)

Переважає більшість представлених у літературі сполук зі СП є комплексами заліза(II) в оточенні N_6 , значно менша кількість публікацій присвячена сполукам заліза (III) та кобальту (II) [52]. Причину цього слід шукати в значній стійкості до окиснення сполук заліза (II) з гетероциклічними лігандами, а також у відносній простоті синтезу таких лігандів. Додатковим фактором виступає простота детекції СП не лише за допомогою специфічних спектральних та магнетохімічних методів, але й оптичних вимірювань завдяки вираженому термохромізму. Також важливу роль для інтенсифікації таких досліджень відіграв розвиток методу месбаурівської (ядерної γ -резонансної, ЯГР) спектроскопії на ізотопі ^{57}Fe , який дозволив значно спростити і поліпшити якісну та кількісну ідентифікацію валентних та спінових станів іонів заліза.

Згідно з наведеними в літературі чисельними прикладами типів сполук заліза (II), їх зручно класифікувати як моноядерні (0D), полімерні одновимірні (1D), двовимірні (2D) та тривимірні (3D) комплексні сполуки зі СП. Останні два типи представлені в основному комплексами з полімерною будовою, зумовленою містковими поліціанометалато-аніонами, до яких, зокрема, відносяться аналоги так званих клатратів Хофмана і берлінської лазури та які розглянуті в низці публікацій [53, 54]. У цьому огляді будуть представлені моноядерні триподандвмісні та одновимірні полімерні триазолвмісні комплекси. В той час як перший тип проявляє СП без гістерезису, другий є класичним представником бістабільних сполук з кооперативним СП та істотним гістерезисом. Значна кількість експериментальних даних дозволила зробити узагальнення, які представлені нижче.

Моноядерні подандвмісні комплекси заліза (II).

Виділяють декілька структурних типів моноядерних подандвмісних сполук (рис. 11, *а–к*).

Тип 1. Перше повідомлення щодо триподандвмісних комплексів 3d-металів було опубліковано в 1957 Ліонсом та Мартіном [55]. Цей клас сполук одержано конденсацією трифуркатного симетричного триаміну *tach* (*цис,цис*-1,3,5-циклогексантриамін) з трьома еквівалентами піколінальдегіду в присутності солей металів (рис. 11, *а*). Автори від-

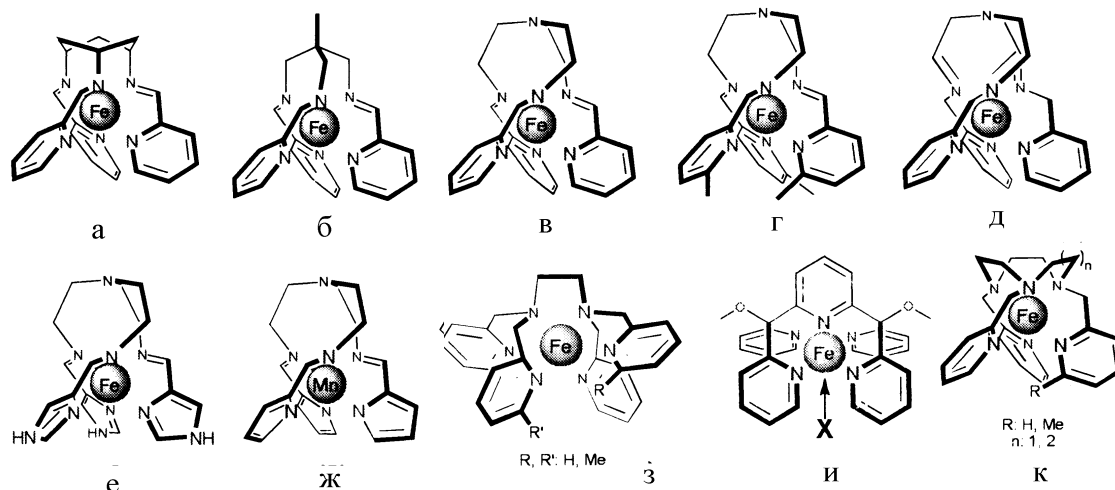


Рис. 11. Схематичні структури подандвмісних моноядерних комплексів заліза (II) типів 1 (а–ж), 2 (з), 3 (и) та 4 (к).

значили, що при кімнатній температурі комплекс з перхлоратом заліза (II) проявляє діамангітну поведінку. Пізніше була досліджена серія подібних комплексів з метою встановлення кореляцій між спектроскопічними даними та молекулярною будовою [56]. Прогрес у даному напрямку було досягнуто Райфом, який на основі даних ^{57}Fe месбауерівської спектроскопії зміг передбачити значне твіст-викривлення координаційного псевдооктаедру FeN_6 для вищезгаданої сполуки [57]. Пізніше було досліджено структури цинку (II) та кобальту (II) і на основі даних РФА зроблено висновок про неізоморфність їх із сполукою заліза (II) [58]. В той же час комплекси 3d-металів на основі триаміну *tame* (2,2,2-трис(амінометил)етан) з трьома піридиновими замісниками привертала увагу дослідників головним чином у зв'язку з їх особливою молекулярною будовою (рис. 11, б) [59]. Виявлено, що у випадку сполук заліза (II) координаційний поліедр є тригонально викривленим октаедром, причому послідовність $\text{Zn}^{\text{II}} \sim \text{Mn}^{\text{II}}(\text{BC}) < \text{Co}^{\text{II}}(\text{BC}) < \text{Ni}^{\text{II}} < \text{Fe}^{\text{II}}(\text{HC})$ відповідає ступеню наближення до октаедричної симетрії. Перший опис HC-комплексу Fe^{II} , утвореного лігандом $\text{tren}(\text{py})_3$ (трис[3-аза-4-(2-піридил)бут-3-енил]амін), був представлений Меаллі та Лінгфелтером [60] (рис. 11, в), однак ця публікація більше стосувалася стереохімічних аспектів і була спробою узагальнити фактори, що приводять до тригональних викривлень координаційного поліедру.

Пізніше з'явилася вичерпна серія публікацій, присвячених СП (у твердому стані) та ефектам спінової рівноваги (у розчині) в метилзаміснених *tren*-

похідних [*tren* = трис(2-аміноетил)амін] [61, 62]. Було знайдено, що комплекс з PF_6^- -аніоном та піридинвмісним лігандом з метильними замісниками $\text{tren}(6\text{-Mepy})_3$ (= трис[3-аза-4-(6-метил-2-піридил)бут-3-енил]амін) (рис. 11, з) виявляє плавний СП з $T_{1/2} = 214 \text{ K}$ [61], а з ClO_4^- — при 233 K [63]. Із структурних даних були опубліковані лише окремі деталі, зокрема, довжини зв'язків Fe–N та твіст-кути викривленого координаційного октаедру. Ця сполука, а також асиметрично-заміснені *tren*-(6-Mepy) $_2$ (py)- та *tren*(6-Mepy)(py) $_2$ -похідні використовувалися як модельні системи в ряді спектроскопічних досліджень [64, 65]. Інший комплекс Fe^{II} (рис. 11, д), одержаний за реакцією відновлення Fe^{III} лігандом $\text{H}_6\text{-tren}(\text{py})_3$ [= трис{2-[(2-піридилметил)аміно]етил}амін], має плавний неповний СП з $T_{1/2} = 140 \text{ K}$ [66].

Протягом останніх років з'явилося декілька детальних досліджень впливу протиіонів та замісників на характеристики СП в імідазолвмісних системах, один з типів яких наведено на рис. 11, е [67, 68]. Виявлено, що в залежності від структурних особливостей та ступеня депротонування, комплекси заліза (II) можуть мати одноступеневий чи двоступеневий, плавний чи різкий перехід з одночасно вираженим термохромним ефектом від помаранчевого (BC) до темно-червоного (HC). Опромінення цих комплексів при низькій температурі зеленим/червоним лазером спричиняло збільшення/зменшення магнітної сприйнятливості, що пояснюється LIESST/зворотним-LIESST-ефектом. На противагу системам з $\text{tren}(\text{py})_3$, що утворюють комплекси виключно із Fe^{II} , імідазолні аналоги

можуть давати також комплекси з Fe^{III} , НС або з СП у залежності, зокрема, від ступеня депротонізації лігандів [69]. Інший тип комплексів, а саме протоновані піразольні *tren*-вмісні комплекси Fe^{II} знаходяться у ВС-стані [70] або показують низькотемпературний СП [71], аналогічно до частково депротонованих змішановалентних псевдодимерів заліза (II)–заліза (III) [72].

Моноядерний хелатний комплекс Fe^{III} з трьохзарядною основою Шифа, похідною піролу, виявляє НС-характер [73]. Це пояснюється надзвичайно сильним лігандним полем, що і спонукало дослідити комплекс з Mn^{III} (рис. 11, ж), який має високе значення сили поля, за якого спостерігається СП. Дійсно, магнітні вимірювання цієї сполуки виявили різку зміну величини спіну S з 1 до 2 при $T_{1/2} = 44$ К (рис. 12).

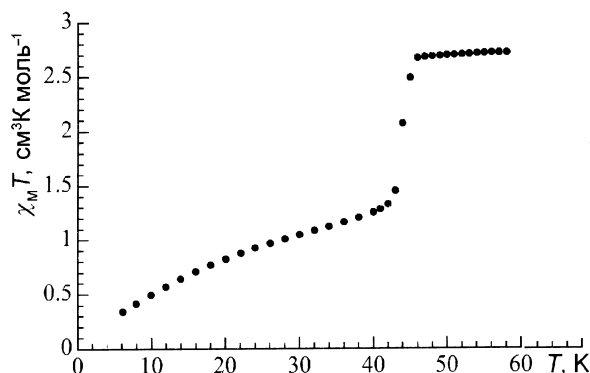


Рис. 12. Крива залежності $\chi_M T$ від температури для $\{\text{Mn}[\text{tren}(\text{pyrol})_3]\}$.

Тун 2. структура якого зображена на рис. 11, з, об'єднує два аліфатичні та чотири піридинові атоми азоту і може створювати лігандне поле, достатнє для спостереження СП. У залежності від числа та типу замісників одержано виключно НС-чи ВС-комплекси або комплекси зі спіновою рівновагою [74]. В монометильно-заміщеному комплексі, який за геометрією наближається до призматичного, на основі РСТА виявлено значне викривлення координаційного поліедру [75]. Для цієї сполуки, а також для іншої з незаміщеним лігандом, швидкість перетворення між спіновими станами складає 10^7 c^{-1} , що відповідає часу життя збудженого ^{57}Fe , тобто унеможливорює адекватну інтерпретацію ^{57}Fe месбауерівських спектрів цих двох сполук [76].

Тун 3. Магнітна поведінка систем заліза (II), утворених лігандом 2,6-біс(метоксидипіридин-2-іл-

метил)піридином (PY5) (рис. 11, и), була описана нещодавно. Знайдено, що властивості комплексів значною мірою визначаються природою групи X (рис. 11, и). Так, з лігандами сильного поля, на зразок ацетонітрилу та піридину, комплексні молекули знаходяться виключно в НС-конфігурації [77], з азид-аніоном та метанолом проявляється СП, в той час як бензойна кислота та хлорид-аніон стабілізують ВС-стан [78]. Також проведено дослідження структури комплексів при різній температурі в різних спінових конфігураціях методами РСТА та за допомогою XANES і EXAFS спектроскопії.

Тун 4. У порівнянні з лінійними триаминами макроциклічний 1,4,7-триазамакродон створює сильне лігандне поле. Так, функціоналізація молекули до симетричного гексадентатного ліганду шляхом введення трьох 2-піридилметильних груп дозволила одержати стабільний НС-комплекс заліза (II) [79] (рис. 11, к). У результаті розширення макроциклу на одну CH_2 -групу до 10-членного триаза-макроциклу спостерігається СП у розчині при $T_{1/2} = 282$ К [80]. Введення метильної групи в один з трьох замісників ліганду також є достатнім для перетворення вихідного НС-комплексу на новий комплекс з СП при $T_{1/2} = 380$ К [80].

1,2,4-Триазольвмісні комплекси заліза(II) зі СП. Серед усіх відомих сполук заліза (II) з СП полімерні триазольні системи мають найбільший потенціал для технічного використання, наприклад, у молекулярній електроніці або в якості температурних сенсорів [30], завдяки майже ідеальним характеристикам СП в цих сполуках: температурі переходу близької до кімнатної, значному термічному гістерезису, високій хімічній стабільності та вираженому термохромізму.

Термохромізм триазольних комплексів визначається майже виключно $d-d$ -переходами в хромофорі $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6$ через відсутність смуг переносу заряду метал—ліганд (MLCT) чи ліганд—метал (LMCT) у видимій області спектру. Тому ВС-форма сполук зазвичай безбарвна, зі смугою поглинання переходу $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ локалізованою при 770–920 нм [81]. В УФ-спектрах НС-сполук спостерігається смуга забороненого за симетрією переходу $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ при 520–550 нм, яка визначає фіолетово-червоне забарвлення комплексів. Кількісно оцінюючи зміни інтенсивностей смуг поглинання УФ-спектру при зміні температури, можна дослідити характер СП [82].

З триазольними лігандами реалізуються декілька типів координації, однак місткове зв'язування $N1, N2$ є найбільш поширеним (рис. 13). У цьо-

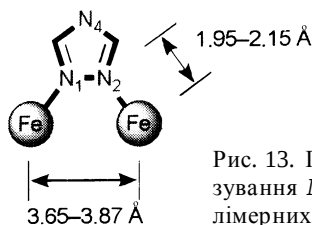


Рис. 13. Геометрія місткового зв'язування N1,N2 1,2,4-триазолу в полімерних комплексах заліза (II).

му випадку два сусідні атоми заліза (II) знаходяться на відстані 3.65—3.87 Å, яка залежить від довжини зв'язку Fe—N, визначеної спіновим станом заліза (1.95—2.15 Å).

Дослідження триазольмісних систем заліза (II), в яких проявляється СП, розпочалися з роботи Хааснута [83] та розвинуті групою Лавренової з Новосибірського державного університету [84, 85]. Значне зростання інтересу до цих систем пов'язано з дослідженнями співробітників групи Кана, які на початку 1990-х років повідомили про успішний контроль властивостей СП у так званих “молекулярних сплавах” триазольних комплексів [86]. Були синтезовані комплекси з температурою переходу та шириною гістерезису, придатними для використання за кімнатної температури.

Відповідно до роботи [30], виокремлюють чотири типи СП у триазольмісних сполуках заліза (II).

1) Дуже різкий повний СП з добре означеним термічним гістерезисом, що відтворюється при декількох термічних циклах. Спостерігається в сполуках $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ($\text{NH}_2\text{trz} = 4H\text{-}1,2,4\text{-триазол-}4\text{-амін}$) [84] та $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ($\text{Htrz} = 4H\text{-}1,2,4\text{-триазол}$, $\text{trz} = 1,2,4\text{-триазолат-аніон}$) [87] (рис. 14).

Різкість переходу пов'язана з кооперативністю взаємодій між суміжними координаційними центрами завдяки сильним короткосяжним внутріш-

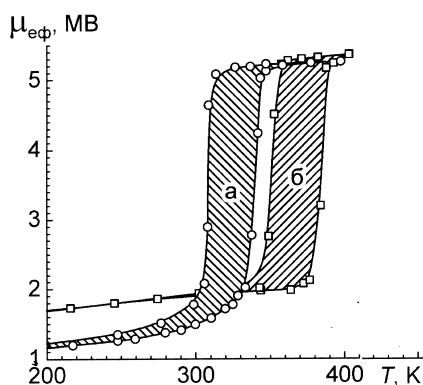


Рис. 14. Петлі гістерезису магнітної сприйнятливості в сполуках $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ (а) та $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (б).

ньоланцюговим взаємодіям через місткові триазольні групи [88]. З іншого боку, кооперативні взаємодії далекого порядку також відіграють важливу роль у визначенні параметрів СП [89].

2) СП відбувається більш плавно, тоді як петля гістерезису сягає 5—20 К. Багато комплексів типу $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{Аніон}_2 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ виявляють таку поведінку [85, 90], наприклад, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ має гістерезис шириною 7 К, центрований при 255 К. У системах з менш різким переходом кооперативність опосередковується молекулами води або сульфонатними групами [86].

3) Зміна спінового стану керована процесами дегідратації-гідратації, наприклад, у сполуці $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](p\text{-tol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($p\text{-tol}$ = тозилат) [82]. При кімнатній температурі сполука є НС та має фіолетове забарвлення, однак при нагріванні до 361 К некоординована молекула води вивільняється, що супроводжується різким переходом з НС- у ВС-стан. Перехід $\text{BC} \leftrightarrow \text{HC}$ для дегідратованої сполуки $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](p\text{-tol})_2$ набагато плавніший. Зазвичай, подібні сполуки гігроскопічні та у вологій атмосфері самочинно повертаються до вихідного гідратованого стану.

4) Сполуки цього типу нагадують попередній тип з двома відмінностями: СП для дегідратованих сполук локалізується при значно нижчій температурі, ніж для кристалогідрату, та сполука не гігроскопічна за звичайних умов. Типовим прикладом є $[\text{Fe}(\text{hyettrz})_3](3\text{-нітрофенілсульфонат})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ($\text{hyettrz} = 4\text{-(}2'\text{-гідроксиетил)-}1,2,4\text{-триазол}$) [91], для якого оптичним способом зафіксовано СП при 370 К, тоді як у зневодненому зразку $[\text{Fe}(\text{hyettrz})_3](\text{Аніон})_2$ перехід центрований при 105 К. Іншими словами, вихідне фіолетове забарвлення зникає при нагріванні вище кімнатної температури та зберігається при охолодженні до низьких температур.

Вже для перших 1,2,4-триазольмісних комплексів заліза (II) на основі даних елементного аналізу та ІЧ-спектральних даних було зроблено припущення щодо їх полімерної будови [83]. Майже двадцять років потому дослідження сполуки $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ EXAFS та WAXS (wide angle X-ray scattering) методами підтвердило її полімерну будову з містковими триазольними і триазолат-групами та з іоном заліза (II) в N_6 -координаційному оточенні (рис. 15) [92]. Напротивагу мідь (II)-вмісним аналогам $[\text{Cu}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_2 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ та незважаючи на багаточисельні спроби так і не вдалося одержати триазольмісні полімери заліза (II) в кристалічному стані [93]. У ряді випадків у ви-

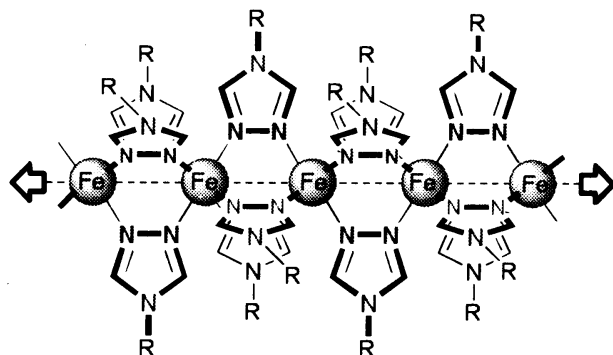


Рис. 15. Одновимірна будова полімерних комплексів на основі триазолу із замісником R.

гляді монокристалів було виділено триядерні комплекси загальної формули $[\text{Fe}_3(\text{Rtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Аніон})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де лише середній іон заліза (II) оточений шістьма триазольними залишками та зазнає СП при охолодженні [94].

Для спостереження кооперативного та повного СП у триазольних комплексах важливим фактором є наявність сольватних молекул води. Загалом, включення молекули розчинника стабілізує НС-стан [95]. Наприклад, для сполуки $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2.85}(\text{NH}_2\text{trz})_{0.15}](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ різкий СП при 305 К зі значним гістерезисом спостерігається лише в герметично запайній ампулі з кількома краплями води. При кімнатній температурі та при нормальному тиску дегідратація призводить до плавного СП з $T_{1/2} = 265 \text{ K}$ та значно меншим гістерезисом [86].

Аналіз впливу типу аніонів на стан центрального іона та локальну симетрію N_6 поліедру для серії сполук $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Аніон})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дозволив встановити, що температура переходу $T_{1/2}$ зворотно пропорційна розміру аніонів: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$ [96]. EXAFS дослідження НС-комплексів виявили, що довжини зв'язків Fe–N мають тенденцію до збільшення у вищезазначеній послідовності [97], а в подальшому ^{57}Fe месбауерівська та флуоресцентна спектроскопії підтвердили наявність кореляції між зменшенням між-атомних відстаней та підвищенням ступеня ковалентності зв'язків Fe–N [98]. Таким чином, збільшення температури СП при зміні аніону пов'язане з підвищенням сили взаємодії аніон–катион та результуючого електростатичного тиску [96]. Також варто зазначити, що для сполуки $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{3-нітрофенілсульфонат})_2$ виявлено зсув температури переходу до вищих значень при накладанні зовнішнього тиску (від 105 К при 1 бар до 270 К

при 8.9 кбар) без суттєвої зміни ширини гістерезису [99]. Ці факти пояснено тим, що електростатичний тиск аніонів та зовнішній тиск зумовлюють подібні ефекти. Обидва приводять до значного зсуву температури переходу без суттєвого впливу на ширину гістерезису.

Незважаючи на те, що для триазольних комплексів не виявлено кореляції між природою замісників у системах типу $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Аніон})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та результуючими магнітними властивостями, було розроблено методи синтезу змішанолігандних сполук з бажаними параметрами СП. Ці так звані “молекулярні сплави” одержують з двох типів триазольних лігандів, наприклад, 4-аміно-1,2,4-триазолу (NH_2trz) та 1H-1,2,4-триазолу (Htrz). Для сполуки $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ встановлено індивідуальні характеристики СП з $T_{1/2}$, що залежать виключно від величини x [100]. Також для контролю СП можна застосувати суміш аніонів: $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Аніон})_{1-x}(\text{Аніон}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [30].

Таким чином, представлено сучасний погляд на явище СП, його теоретичні засади, методи дослідження явища, а також на прикладі моноядерних триподандвмісних та полімерних триазольних комплексів заліза (II) проілюстровано чинники, які впливають на характеристики СП. Окрім багатої фізико-хімічної феноменології, яка спостерігається в комплексах 3d-металів при СП, той факт, що цей процес також супроводжується вираженою зміною кольору, діелектричних та магнітних характеристик, відкриває перспективи застосування подібних матеріалів у техніці.

Можна очікувати, що більш глибоке осмислення факторів, які мають вплив на СП та створення нових сполук, що враховують особливості структурних перетворень при СП, буде сприяти розробці та отриманню у найближчі роки нових високоефективних функціональних матеріалів на основі комплексів зі СП.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены теоретические основы и характеристики протекания явления спинового перехода, являющегося внутреннеионным переносом электронов между e и t_2 энергетическими уровнями иона переходного металла и сопровождающегося структурными превращениями координационного полиэдра. В зависимости от особенностей строения вещества могут реализовываться различные типы спинового перехода, в частности плавный, резкий с гистерезисом или без гистерезиса, двухступенчатый, неполный переход, а также их комбинации. Приведены примеры соединений с разными типами спинового перехода, а именно моноядерные три-

подандсодержащие и одномерные полимерные триазол-содержащие комплексы. В то время как первые проявляют спиновый переход без гистерезиса, вторые являются классическими представителями соединений со значительным гистерезисом спинового перехода.

SUMMARY. The review is devoted to theoretical backgrounds and characteristics of the spin transition phenomenon, which is an intra-ionic electron transfer between e and t_2 energy levels of a transition metal ion, and which is accompanied by structural transformations of coordination polyhedron. Depending on the structural features of compounds, different types of the spin transition can be realized, particularly gradual, abrupt with (without) hysteresis, two-step, incomplete transitions, and also their combinations. Examples of compounds with different types of the spin transition are given, namely, mononuclear tripodand-based and one dimensional polymeric triazolebased complexes. If the first type shows spin transition without hysteresis, the second type represents classical compounds with a large hysteresis of the spin transition.

1. Cambi L., Szego L. // Ber. Deutsch. Chem. Ges. -1931. -**64**. -P. 2591—2598.
2. Coryell C.D., Stitt F., Pauling L. // J. Amer. Chem. Soc. -1937. -**59**, № 4. -P. 633—642.
3. Orgel L. // Proc. 10th Solvay Conf., Brussels, 1956.
4. Ewald A.H., Ross I.G., White A.H., Martin R.L. // Proc. R. Soc. London, A. -1964. -**280**, № 138. -P. 235—257.
5. Real J.A., Gaspar A.B., Mucoz M.C. // Dalton Trans. -2005. -№ 12. -P. 2062—2079.
6. Sorai M., Ensling J., Gülich P. // Chem. Phys. -1976. -**18**, № 1—2. -P. 199—209.
7. Gülich P., Goodwin H.A. // Top. Curr. Chem. -2004. -**233**. -P. 1—47.
8. Shay D.T., Yap G.P.A., Zakharov L.N. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2005. -**44**. -P. 1508—1510.
9. Byrne E.K., Richeson D.S., Theopold K.H. // Chem. Commun. -1986. -№ 19. -P. 1491—1492.
10. Chisholm M.H., Kober E.M., Ironmonger D.J., Thornton P. // Polyhedron. -1985. -**4**, № 11. -P. 1869—1874.
11. Bousseksou A., Molnar G., Demont P., Menegotto J. // J. Mater. Chem. -2003. -**13**, № 9. -P. 2069—2071.
12. Bousseksou A., Molnar G., Matouzenko G. // Eur. J. Inorg. Chem. -2004. -№ 22. -P. 4353—4369.
13. König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K. // Chem. Rev. -1985. -**85**, № 3. -P. 219—234.
14. Зеленцов В.В., Мошкин В.М., Соболев С.С., Шунюлов В.П. // Хим. физика. -1988. -**7**, № 1. -С. 51—59.
15. Gülich P., Hauser A., Spiering H. // Angew. Chem., Int. Ed. -1994. -**33**, № 20. -P. 2024—2054.
16. Decurtins S., Gülich P., Kohler C.P. et al. // Chem. Phys. Lett. -1984. -**105**, № 1. -P. 1—4.
17. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. -Київ: Перун, 1999.
18. Little B.F., Long G.J. // Inorg. Chem. -1978. -**17**, № 12. -P. 3401—3413.
19. Claude R., Real J.A., Zarembowitch J. et al. // Inorg. Chem. -1990. -**29**, № 22. -P. 4442—4448.
20. Real J.A., Gallois B., Granier T. et al. // Ibid. -1992. -**31**, № 24. -P. 4972—4979.
21. Madeja K., König E. // J. Inorganic and Nuclear Chem. -1963. -**25**. -P. 377—385.
22. Gutlich P. // Struct. Bonding (Berlin). -1981. -**44**. -P. 83—195.
23. Sorai M., Ensling J., Hasselbach K.M., Gülich P. // Chem. Phys. -1977. -**20**, № 2. -P. 197—208.
24. Bonhommeau S., Molnar G., Galet A. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2005. -**44**, № 26. -P. 4069—4073.
25. Halder G.J., Kepert C.J., Moubaraki B. et al. // Science. -2002. -**298**, № 5599. -P. 1762—1765.
26. Gülich P., Köppen H., Steinhäuser H.G. // Chem. Phys. Lett. -1980. -**74**, № 3. -P. 475—480.
27. Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 11. -P. 10232—10245.
28. Gallois B., Real J.A., Hauw C., Zarembowitch J. // Ibid. -1990. -**29**, № 6. -P. 1152—1158.
29. Zhong Z.J., Tao J.Q., Yu Z. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1998. -**3**. -P. 327—328.
30. Kahn O., Martinez J. // Science. -1998. -**279**. -P. 44—48.
31. Nakano K., Suemura N., Kawata S. et al. // Dalton Trans. -2004. -№ 7. -P. 982—988.
32. Yoneda K., Adachi K., Hayami S. et al. // Chem. Commun. -2006. -№ 1. -P. 45—47.
33. Garcia Y., Kahn O., Rabardel L. et al. // Inorg. Chem. -1999. -**38**, № 21. -P. 4663—4670.
34. Salmon L., Bousseksou A., Donnadieu B., Tuchagues J.P. // Ibid. -2005. -**44**, № 6. -P. 1763—1773.
35. König E., Madeja K., Watson J.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1968. -**90**. -P. 1146—1153.
36. König E., Madeja K. // Inorg. Chem. -1967. -**6**, № 1. -P. 48—57.
37. Galet A., Gaspar A.B., Muñoz M.C. et al. // Ibid. -2006. -**45**, № 24. -P. 9670—9679.
38. Tayagaki T., Galet A., Molnar G. et al. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 31. -P. 14859—14867.
39. Galan-Mascaros J.R., Coronado E., Forment-Aliaga A. et al. // Inorg. Chem. -2010. -**49**, № 12. -P. 5706—5714.
40. Slichter C.P., Drickamer H.G. // J. Chem. Phys. -1972. -**56**, № 5. -P. 2142—2160.
41. Naggert H., Bannwarth A., Chemnitz S. et al. // Dalton Trans. -2011. -**40**, № 24. -P. 6364—6366.
42. Boldog I., Gaspar A.B., Martinez V. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2008. -**47**. -P. 6433—6437.
43. Pat. France. -Publ. 2002.
44. Prins F., Monrabal-Capilla M., Osorio E.A. et al. // Adv. Mater. -2011. -**23**, № 13. -P. 1545—1549.
45. Boillot M.L., Zarembowitch J., Sour A. // Top. Curr. Chem. -2004. -**234**. -P. 261—276.
46. Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**, № 4. -P. 1431—1439.
47. Li B., Wei R.J., Tao J. et al. // Ibid. -2010. -**132**, № 5. -P. 1558—1566.
48. Gaudry J.B., Capes L., Langot P. et al. // Chem. Phys. Lett. -2000. -**324**, № 5—6. -P. 321—329.
49. Muller R.N., Vander Elst L., Laurent S. // J. Amer.

- Chem. Soc. -2003. -125, № 27. -P. 8405—8407.
50. Kimura S., Narumi Y., Kindo K. et al. // Phys. Rev. B. -2005. -72, № 6. -P. 064448.
51. Cobo S., Ostrovskii D., Bonhommeau S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -130, № 28. -P. 9019—9024.
52. Зеленцов В.В. // Координац. химия. -1992. -18, № 8. -С. 787—795.
53. Muñoz M.C., Real J.A. // Coord. Chem. Rev. -2011. -255, № 17—18. -P. 2068—2093.
54. Kosaka W., Nomura K., Hashimoto K., Ohkoshi S. // J. Amer. Chem. Soc. -2005. -127, № 24. -P. 8590—8591.
55. Lions F., Martin K.V. // Ibid. -1957. -79. -P. 1572—1575.
56. Gillum W.O., Wentworth R.A.D., Childers R.F. // Inorg. Chem. -1970. -9, № 8. -P. 1825—1832.
57. Reiff W.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -95, -P. 3048—3050.
58. Wentworth R.A.D., Dahl P.S., Huffmann C.J. et al. // Inorg. Chem. -1982. -21, № 8. -P. 3060—3063.
59. Fleischer E.B., Gebala A.E., Swift D.R., Tasker P.A. // Ibid. -1972. -11, № 11. -P. 2775—2784.
60. Mealli C., Lingafelter E.C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1970. -№ 14. -P. 885.
61. Wilson L.J.G., Hoselton M.A. // Inorg. Chem. -1975. -14, № 12. -P. 2968—2975.
62. Dose E.V., Hoselton M.A., Sutin N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1978. -100, № 4. -P. 1141—1147.
63. Seredyuk M., Gaspar A.B., Kusz J. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2007. -40, -P. 1135—1145.
64. Adler P., Hauser A., Vef A. et al. // Hyperfine Interact. -1989. -47—48, № 1—4. -P. 343—356.
65. Monat J.E., McCusker J.K. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -122, № 17. -P. 4092—4097.
66. Morgenstern-Badarau I., Lambert F., Renault J.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2000. -297, № 1—2. -P. 338—350.
67. Yamada M., Ooidemizu M., Ikuta Y. et al. // Ibid. -2003. -42, № 25. -P. 8406—8416.
68. Brewer G., Olida M.J., Schmiedekamp A.M. et al. // Dalton Trans. -2006. -№ 47. -P. 5617—5629.
69. Sunatsuki Y., Ohta H., Kojima M. et al. // Inorg. Chem. -2004. -43, № 14. -P. 4154—4171.
70. Hardie M.J., Kilner C.A., Halcrow M.A. // Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun. -2004. -60. -P. M177—M179.
71. Lazar H.Z., Forestier T., Barrett S.A. et al. // Dalton Trans. -2007. -№ 38. -P. 4276—4285.
72. Brewer C.T., Brewer G., Butcher R.J. et al. // Ibid. -2007. -№ 3. -P. 295—298.
73. Sim P.G., Sinn E. // J. Amer. Chem. Soc. -1981. -103, № 1. -P. 241—243.
74. Toftlund H., Yde-Andersen S. // Acta Chem. Scand. A. -1981. -35, № 8. -P. 575—585.
75. McCusker J.K., Toftlund H., Rheingold A.L., Hendrickson D.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115, № 5. -P. 1797—1804.
76. Chang H.R., McCusker J.K., Toftlund H. et al. // Ibid. -1990. -112, № 19. -P. 6814—6827.
77. Goldsmith C.R., Jonas R.T., Cole A.P., Stack T.D.P. // Inorg. Chem. -2002. -41, -P. 4642—4652.
78. Rudd D.J., Goldsmith C.R., Cole A.P. et al. // Ibid. -2005. -44, № 5. -P. 1221—1229.
79. Christiansen L., Hendrickson D.N., Toftlund H. et al. // Ibid. -1986. -25, № 16. -P. 2813—2818.
80. Toftlund H., McGarvey J.J. // Top. Curr. Chem. -2004. -233. -P. 151—166.
81. Hauser A. // Coord. Chem. Rev. -1991. -111. -P. 275—290.
82. Codjovi E., Sommer L., Kahn O., Jay C. // New J. Chem. -1996. -20, № 5. -P. 503—505.
83. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. -1977. -32. -P. 1421—1430.
84. Lavrenova L.G., Ikorskii V.N., Varnek V.A. et al. // Koord. Khim. -1986. -12, № 2. -P. 207—215.
85. Lavrenova L.G., Ikorskii V.N., Varnek V.A. et al. // Ibid. -1990. -16, № 5. -P. 654—661.
86. Kröber J., Codjovi E., Kahn O. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115, № 21. -P. 9810—9811.
87. Kröber J., Audiére R., Claude R. et al. // Chem. Mater. -1994. -6, № 8. -P. 1404—1412.
88. Murray K.S., Kepert C.J. // Top. Curr. Chem. -2004. -233. -P. 195—228.
89. Cantin C., Kliava J., Marbeuf A., Mikailitchenko D. // Eur. Phys. J. B. -1999. -12, № 4. -P. 525—540.
90. Lavrenova L.G., Yudina N.G., Ikorskii V.N. et al. // Polyhedron. -1995. -14, № 10. -P. 1333—1337.
91. Garcia Y., van Koningsbruggen P.J., Codjovi E. et al. // J. Mater. Chem. -1997. -7, № 6. -P. 857—858.
92. Michalowicz A., Moscovici J., Kahn O. // J. Phys. IV. -1997. -7, № C2. -P. 633—635.
93. Drabent K., Ciunik Z. // Chem. Commun. -2001. -№ 14. -P. 1254—1255.
94. Thomann M., Kahn O., Guilhem J., Varret F. // Inorg. Chem. -1994. -33. -P. 6029—6037.
95. Garcia Y., Niel V., Muñoz M.C., Real J.A. // Top. Curr. Chem. -2004. -233. -P. 229—257.
96. Erenburg S.B., Bausk N.V., Lavrenova L.G. et al. // Solid State Ionics. -1997. -101, № 1. -P. 571—577.
97. Bausk N.V., Erenburg S.B., Lavrenova L.G., Mazalov L.N. // J. Struct. Chem. -1995. -36, № 6. -P. 925—931.
98. Varnek V.A., Lavrenova L.G. // Ibid. -1995. -36, № 1. -P. 104—111.
99. Garcia Y., van Koningsbruggen P.J., Lapouyade R. et al. // Chem. Mater. -1998. -10, № 9. -P. 2426—2433.
100. Kahn O., Sommer L., Codjovi E. // Ibid. -1997. -9. -P. 3199—3205.

УДК 546.922'92:543.42

М.І. Буряк, С.В. Волков

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ПЛАТИНИ НА ОКСИДАХ СИЛІЦІУ ТА ЦИРКОНІУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Спектроскопічними методами досліджено стан та поведінку сольватокмплесів Pt(II) в етанолі, етиленгліколі, гліцерині при 20 °С. Показано можливість одержання наногетероструктур платини з дрібнодисперсними оксидами SiO₂ та ZrO₂ у спиртах при використанні відновника.

ВСТУП. Комплексні сполуки платини знаходять все більш широке застосування в різних галузях науки та техніки [1—4]. Нині інтереси дослідників зосереджені на розробці методів хімічного відновлення і стабілізації наночастинок металів [1, 3—7], головним чином для синтезу наночастинок золота, срібла та благородних металів. Особливе значення у вирішенні цієї проблеми відіграють методи одержання та стабілізації наночастинок металів у рідкому середовищі при хімічному відновленні комплексних сполук металів.

Мета роботи — одержання координаційних сполук іонів платини в органічних розчинниках, вивчення їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів, а головне — розробка методів синтезу наночастинок платини із комплексних сполук та забезпечення цілеспрямованого вибору реакційних середовищ для процесів отримання наночастинок платини і наногетероструктурних композитів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження проведено з використанням наступних методів: електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопії (Specord M-80), газової хроматографії (ЛХМ-80), рентгенофазового аналізу (ДРОН-3М), просвічуючої електронної мікроскопії (JEOL-100).

Нами синтезовані та вивчені комплексні сполуки платини (II) в органічних розчинниках — етанолі, етиленгліколі, гліцерині, які і були використані при отриманні металевих наночастинок платини в рідкому середовищі.

Дослідження проводили методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) при температурі 20 °С та ІЧ-спектроскопії. Розчинними сполуками були [(NH₄)₂PtCl₄] та [K₂PtCl₄], які синтезовані по методу [8] і напрацьовані нами.

В ЕСП при розчиненні солі [(NH₄)₂PtCl₄] у спиртах зафіксовані смуги поглинання в етанолі — 29800, 25200, 20000 см⁻¹, етиленгліколі — 29800, 25100, 20000 см⁻¹, гліцерині — 29800, 25000, 20100 см⁻¹ (рис. 1). Вид спектрів і частоти поглинання за даними [9, 10] характерні для комплексів Pt(II) з утворенням центрального вузла [PtO₄] плоскоквадратної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для d⁸-електронної конфігурації три смуги поглинання для хромофорів [PtO₄] симетрії D_{4h} можуть бути віднесені до переходів ¹A_{1g} → ¹E_g, ¹A_{1g} → ¹A_{2g}, ¹A_{1g} → ³A_{2g}.

Таким чином, в етанолі, етиленгліколі та гліцерині відбувається утворення хромофорів [PtO₄] через існування сольватокмплесів [Pt(C₂H₆O)₄]²⁺, [Pt(C₂H₆O)₂]²⁺, [Pt(C₃H₈O)₂]²⁺, де координація Pt(II) молекулами етанолу відбувається монодентатно, а етиленгліколю і гліцерину — бідентатно з утворенням сольватокмплесів плоскоквадратної будови симетрії D_{4h}.

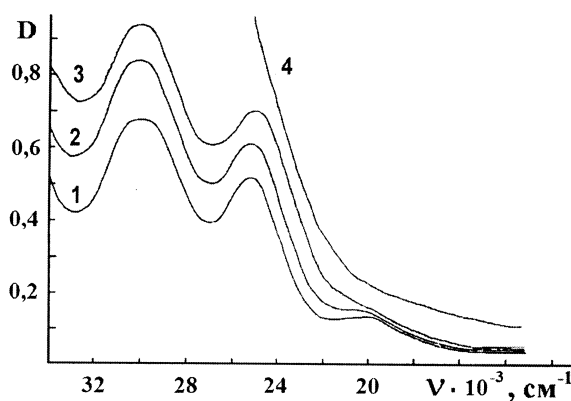


Рис. 1. ЕСП сольватокмплесів Pt(II) в етанолі (1), етиленгліколі (2), гліцерині (3) при температурі 20 °С, це ж після введення відновника NaH₂PO₂ (4).

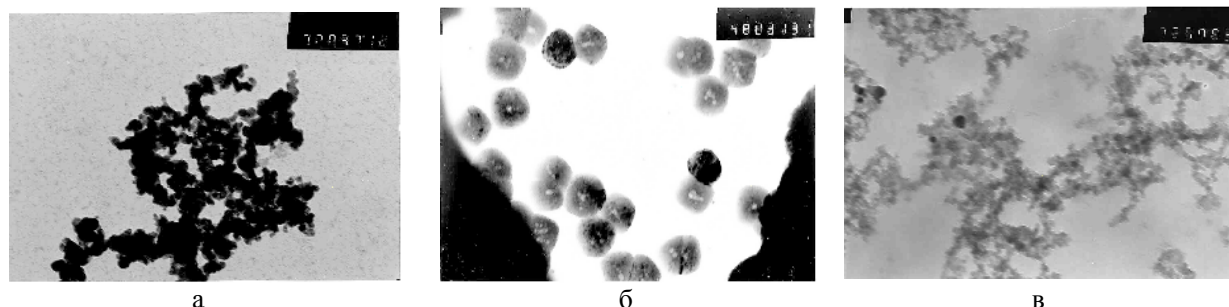
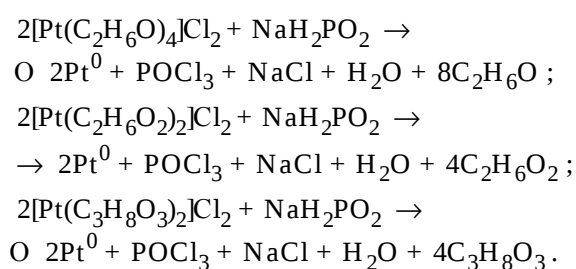


Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія металевих наночастинок платини, отриманих відновленням сольватокмплесів: $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ в етанолі — 5–25 нм (а); $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ в етиленгліколі — 20–30 нм (б); $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ в гліцерині — 3–15 нм (в) при 20 °С.

Запропоновано низькотемпературний метод перетворення сольватокмплесів Pt(II) у спиртах до наночастинок за допомогою відновника. Проведено пошук відновників, які б розчинялися в спиртах і відновлювали утворені там сольватокмплеси Pt(II). Виявлено, що найбільше підходить до даної системи відновлення сольватокмплесів Pt(II) у спиртах гіпофосфіт натрію — NaH_2PO_2 .

При кімнатній температурі 20 °С для сольватокмплесів Pt(II) в етанолі, етиленгліколі, гліцерині (рис. 1) при внесенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП зникають характерні смуги сольватокмплесів Pt(II) у спиртах і фіксується цілковите поглинання (рис. 1, крива 4). Це відбувається через руйнування сольватокмплесів $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ та відновлення Pt(II) до Pt(0). Передбачається, що сольватокмплеси Pt(II) відновлюються до Pt(0) у спиртах за наступними схемами:



Підтвердженням запропонованих процесів є отримані нами продукти реакції при відновленні сольватокмплесів Pt(II) у спиртах відновником NaH_2PO_2 .

Рентгенофазовий аналіз осадів, виділених із досліджуваних систем, показав утворення металічної платини. А величина частинок платини, оцінених по фізичному уширенню піків [11], становить приблизно 3 нм, що відповідає утворенню на-

ночастинок [7]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено утворення в спиртах наночастинок платини при відновленні сольватокмплесів Pt(II) відновником (NaH_2PO_2) з розмірами, що становлять: в етанолі — 5–25, етиленгліколі — 20–30, гліцерині — 3–15 нм (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Pt(II) до Pt(0) відбувається окиснення P^{1+} до P^{5+} і утворення хлористого фосфору POCl_3 з подальшою його взаємодією з H_2O до ортофосфорної кислоти ($\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$). Підтвердженням цього є наявність в ІЧ-спектрах для досліджуваних систем характерних смуг коливань $\nu_1(\text{PCl}_3)$ — 486 та $\nu_2(\text{PO})$ — 1290 cm^{-1} [12].

Для одержання наногетероструктурних композитів платини наночастинок платини наносили на поверхню дрібнодисперсних неорганічних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 у рідкому середовищі. При введенні в спиртові системи, які мають сольватокмплеси Pt(II), дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 на їх поверхнях при деструкції відновником сольватокмплесів Pt(II) сорбуються металеві наночастинок платини. Це підтверджено даними рентгенофазового аналізу осадів із досліджуваних систем і електронною мікроскопією зразків, згідно з якими встановлено утворення наногетероструктур платини з оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром 20–50 нм (рис. 3).

Утворення наногетероструктур платини з оксидами SiO_2 або ZrO_2 у спиртах підтверджено також методом ЕСХА. Цей метод застосовано нами при дослідженні стану атомів платини та силіцію в SiO_2 , а також цирконію в ZrO_2 після деструкції сольватокмплесів Pt(II) до Pt(0) у спиртах — етанолі, етиленгліколі, гліцерині. Розглянуті спектри ЕСХА, які характеризують електронний стан Pt $4f_{5/2}$ (N_{VI} -оболонка) і $4f_{7/2}$ (N_{VII} -оболонка) та

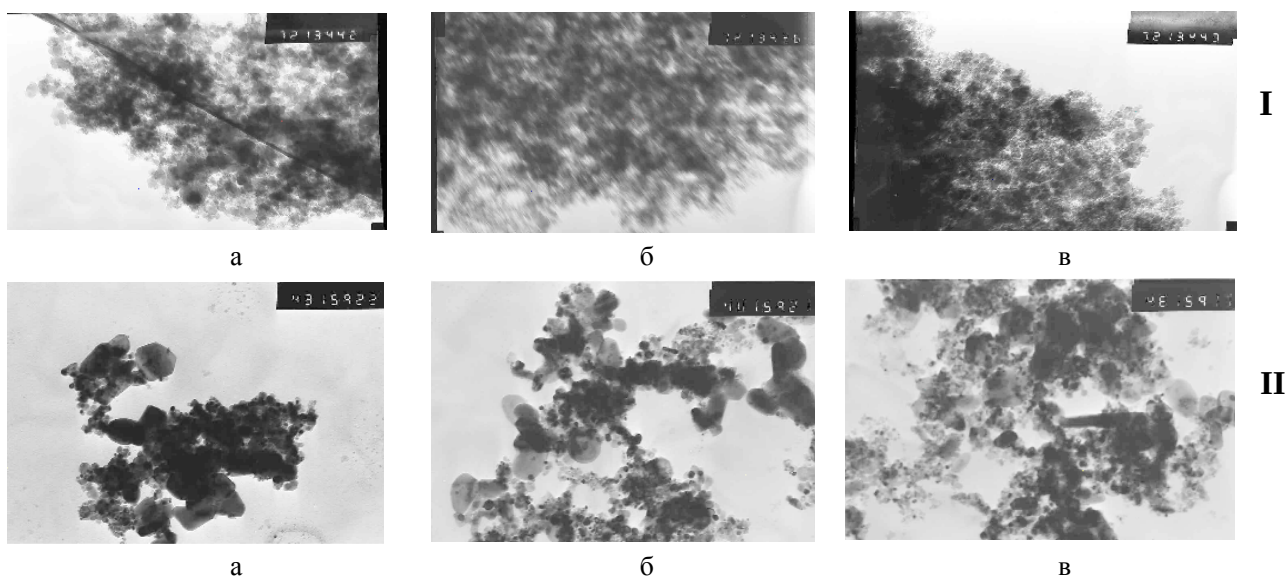


Рис. 3. Просвічуюча електронна мікроскопія наногетероструктурних композитів Pt з SiO_2 (20—30 нм) (I) і з ZrO_2 (30—50 нм) (II), отриманих відновленням сольватокмплесів Pt(II) в етанолі (а), етиленгліколі (б), гліцерині (в).

$2p_{1/2}$ (L_{II} -оболонка) для атомів силіцію в SiO_2 . Із отриманих даних маємо, що для Pt спостерігається хімічний зсув, оскільки знаходження N -оболонки для Pt на поверхні SiO_2 стало рівним ($N_{\text{VI}} — 74.3$, $N_{\text{VII}} — 71$ eV) і відрізняється для вільної металеві Pt, для якої значення енергій оболонок становлять: $N_{\text{VI}} — 75$, $N_{\text{VII}} — 71.7$ eV. Аналогічні зміни проходять і для оболонки L_{II} атомів силіцію в SiO_2 . Якщо для атомів силіцію в SiO_2 енергія оболонки L_{II} складає 103 eV, то після взаємодії з Pt спостерігається хімічний зсув енергії оболонки L_{II} до 103.8 eV. Це можна пояснити перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок елементів при утворенні хімічного зв'язку [13].

Із досліджуваних спектрів ЕСХА отримано електронний стан рівнів для N -оболонки платини, адсорбованої на поверхні ZrO_2 . Встановлено, що в цьому випадку спостерігається хімічний зсув N -оболонки ($N_{\text{VI}} — 74.5$, $N_{\text{VII}} — 71.2$ eV) відносно вільної металеві платини ($N_{\text{VI}} — 75$, $N_{\text{VII}} — 71.7$ eV). Також реєструються зміни і для атомів цирконію в ZrO_2 . Тоді як для атомів цирконію в ZrO_2 значення M_{IV} -оболонки складає 182.7 eV, при взаємодії з платиною відбувається хімічний зсув оболонки цирконію M_{IV} до 182.3 eV. Зміни енергії зв'язку внутрішніх електронів для платини і цирконію можуть бути пояснені перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок при утворенні хімічного зв'язку. Оскільки хімічний зсув для оболонок атомів платини та силіцію і цир-

конію незначний, утворені між ними зв'язки є дуже слабкими і не приводять до змін валентного стану платини та силіцію і цирконію.

Зміни, що відбуваються, можна інтерпретувати в рамках іонної взаємодії між платиною та силіцієм у SiO_2 і цирконієм у ZrO_2 . При цьому хімічні зсуви для всіх внутрішніх електронів повинні бути однакові [14]. Це ж саме спостерігається в наших експериментах для N -оболонки платини, де відстань між N_{VI} та N_{VII} -оболонками зберігається 3.3 eV як для вільного металу, так і для сорбованого.

Розроблені методи синтезу металевих наночастинок Pt деструкцією сольватокмплесів Pt(II) за допомогою відновника в етанолі, етиленгліколі, гліцерині дозволяють контролювати процеси створення різних за величиною наночастинок платини (3—30 нм). Показано можливість синтезу наногетероструктур Pt з дрібнодисперсними оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром 20—50 нм.

Результати досліджень із синтезу металевих наночастинок платини та наногетероструктурних композитів можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів тощо.

РЕЗЮМЕ. Спектроскопічними методами досліджено состояние и поведение сольватокмплесов Pt(II) в этаноле, этиленгликоле, глицерине при 20 °С. Показана возможность получения наногетероструктур пла-

тины с мелкодисперсными оксидами SiO_2 и ZrO_2 в спиртах при использовании восстановителя.

SUMMARY. The state and behavior of Pt(II) solvato complexes in ethanol, ethylene glycol, glycerol at 20 °C have been studied by spectroscopic methods. It has been shown that platinum nanoheterostructures can be obtained with fine SiO_2 and ZrO_2 oxides in alcohols a reductant.

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S. // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -Р. 6620—6625.
3. Сергеев Г.Б. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 10. -С. 915—933.
4. Анисимов М.П. // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664—705.
5. Ролдугин В.И. // Там же. -2000. -**69**, № 10. -С. 899—923.
6. Андриевский Р.А. // Там же. -2005. -**74**, № 12. -С. 1163—1175.

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

7. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
8. Кукушкин Ю.Н., Власов Р.А., Пазухина Ю.Л. // Журн. прикл. химии. -1968. -**44**, № 11. -С. 2381—2385.
9. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
11. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. -М.: Мир, 1971.
14. Силинская Т.А., Буряк Н.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9. -С. 8—12.

Надійшла 18.05.2011

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

Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, ПРОЯВЛЯЮЩИХ ЭФФЕКТ ПТКС

Изучены микроструктура и характеристики эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) материалов на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Определена последовательность реакций, протекающих при синтезе данных материалов. Показано, что размер зерен уменьшается с увеличением значения x . Исследовано влияние размера зерна керамики на характеристики эффекта ПТКС.

ВВЕДЕНИЕ. Материалы на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ проявляют эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1]. В данной системе эффект ПТКС наблюдается при переходе из кубической в тетрагональную фазу. С увеличением значения x температура фазового перехода возрастает от 120 ($x=0$) до 380 °C ($x=1$) [2]. Авторами работы [3] было обнаружено, что полупроводниковые свойства в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) обусловлены частичным восстановлением титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) при спекании керамики в восстановительной атмосфере. Было отмечено, что при дополнительном отжиге керамики в воздушной атмосфере, которая приводит к образованию потенциального барьера на границах зерен, возникает эффект ПТКС. Как известно, синтез керамических об-

разцов является сложным процессом. Для усовершенствования технологии требуются данные о последовательности химических реакций, протекающих во время синтеза. Известно, что при синтезе $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ формируются промежуточные фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ [4—7]. В процессе образования $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{TiO}_3$ обнаружена фаза $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [8]. При синтезе BaTiO_3 из карбоната бария и оксида титана образуются промежуточные фазы BaTi_3O_7 , $\beta\text{-BaCO}_3$, Ba_2TiO_4 , BaTi_4O_9 [9]. Известно, что в некоторых случаях наблюдаются различия в промежуточных фазах и температурах образования в процессе синтеза индивидуальных веществ и твердых растворов [9]. В литературе отсутствуют подробные исследования фазовых преобразований, происходящих при синтезе $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ и материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

© Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, 2011

Фазовый состав порошков в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

$T, ^\circ\text{C}$	$x = 0$ [9]	$x = 0.5$	$x = 1$
20–500	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$
600	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{BaTi}_4\text{O}_9, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{K}_2\text{TiO}_3, \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{K}_2\text{TiO}_3, \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
650	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{BaTi}_4\text{O}_9, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{K}_2\text{TiO}_3, \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}, \text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5, \text{BaTiO}_3$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}, \text{K}_2\text{TiO}_3, \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}, \text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$
700	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}, \text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}, \text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5, \text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$
800	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{BaTi}_3\text{O}_7$	$\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}, \text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5, \text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$
900	$\beta\text{-BaCO}_3, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3$	$\text{BaTiO}_3, \text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$
1000	$\text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{BaTi}_4\text{O}_9$	$(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1100	$\text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ (следы)	$(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	
1200	BaTiO_3		

Кроме того, известно, что параметры ПТКС-эффекта существенно зависят от размера зерен керамики [10, 11]. Однако литературные данные относительно влияния размера зерен керамики на электрические свойства в материалах на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ отсутствуют.

Поэтому цель данной работы — исследование фазовых превращений, происходящих во время синтеза $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ и материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, а также влияние микроструктуры на эффект ПТКС материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ и материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 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 просеивали через капроновое сито. Образцы обжигали при 950–1000 °С в течение 4 ч. Обожженные порошки прессовали с использованием 10 %-го поливинилового 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) при 1100–1200 °С с последующим окислением при охлаждении. Алюминиевые электроды наносили на

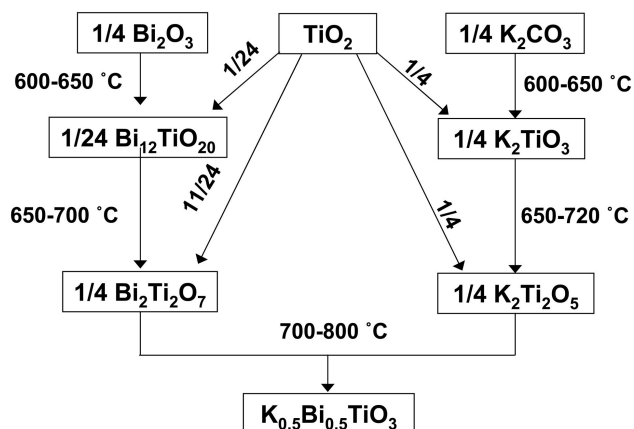
поверхности образцов методом вжигания алюминиевой пасты. Скорости нагрева и охлаждения для всех образцов составляли 300 °С/ч.

Изменение фазового состава исследовали в температурном интервале 20–1100 °С методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (для 2θ) и Al_2O_3 NIST SRM1976 (для интенсивности). Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭМ-101. Электрическое сопротивление образцов измеряли при 20–400 °С. Данные импедансометрических исследований были получены с помощью 1260 Impedance / Grain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 10 Гц до 1 МГц. Компоненты эквивалентной схемы идентифицированы с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates).

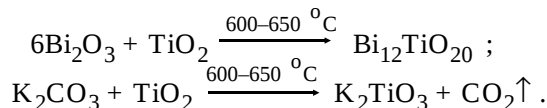
Результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ для $x = 0, 0.5$ и 1 в зависимости от температуры прокалывания в течение 2 ч представлены в таблице.

Однофазный продукт в случае индивидуального вещества $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ образуется при температуре выше 700 °С. Последовательность фазовых преобразований при этом показана на рис. 1.

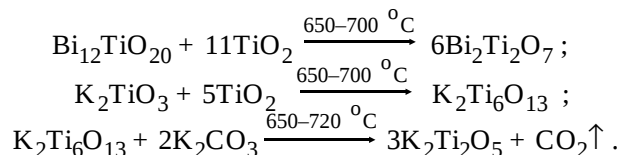
При 600 °С в системе начинается образова-

Рис. 1. Схема синтеза $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

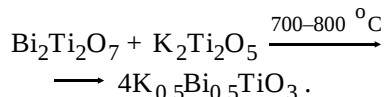
ние фаз $Bi_{12}TiO_{20}$ и K_2TiO_3 :



При повышении температуры формируются промежуточные фазы $Bi_2Ti_2O_7$, $K_2Ti_6O_{13}$ и $K_2Ti_2O_5$ в соответствии с реакциями:



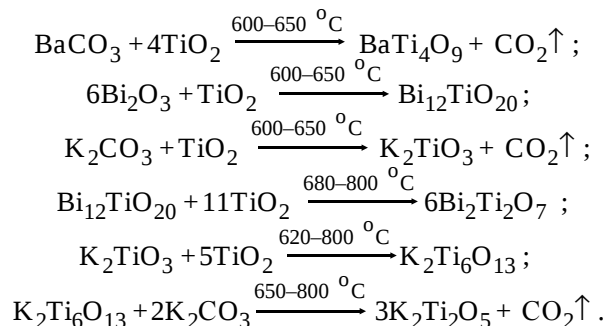
В результате получаем однофазный продукт $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$:



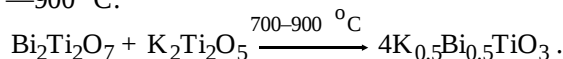
Образование материалов на основе системы $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ происходит в температурном интервале $970-1000^\circ C$. Последовательность фазовых преобразований представлена на рис. 2. На дифрактограммах образцов, прокаленных при $600-1000^\circ C$, кроме исходных компонентов, присутствуют также фазы $BaTi_4O_9$, Ba_2TiO_4 , $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_2Ti_2O_7$, K_2TiO_3 , $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_2O_5$, а на дифрактограммах образцов, прокаленных при $100-500^\circ C$, — только фазы исходных компонентов (K_2CO_3 , $BaCO_3$, Bi_2O_3 , TiO_2).

Взаимодействие между исходны-

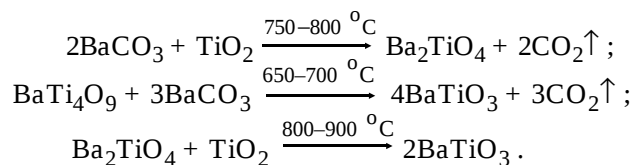
ми веществами начинается при $600^\circ C$ согласно реакциям:



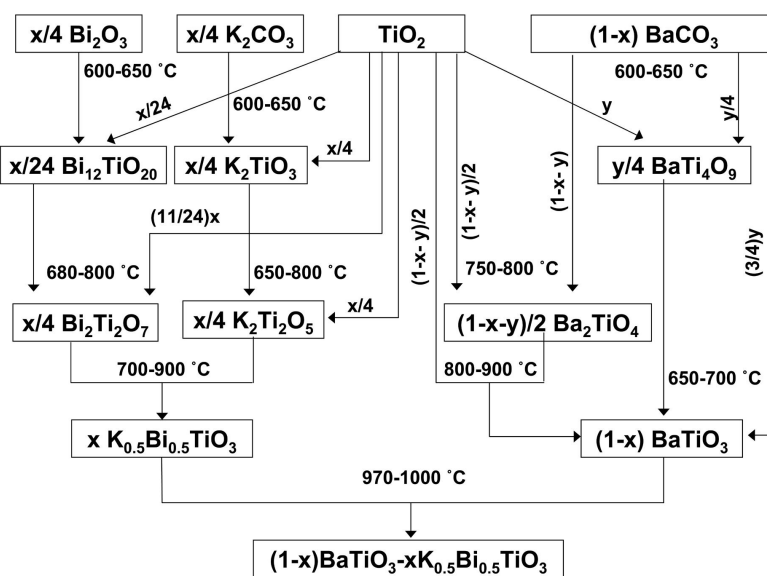
Образование фазы $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ во время синтеза $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ происходит при $700-900^\circ C$:



Фаза $BaTiO_3$ образуется через промежуточные фазы $BaTi_4O_9$ и Ba_2TiO_4 при $650-900^\circ C$ в соответствии с реакциями:



Полностью однофазным продукт становится при температуре $1000^\circ C$. При этом образуется твер-

Рис. 2. Схема синтеза материалов системы $(1-x)BaTiO_3-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

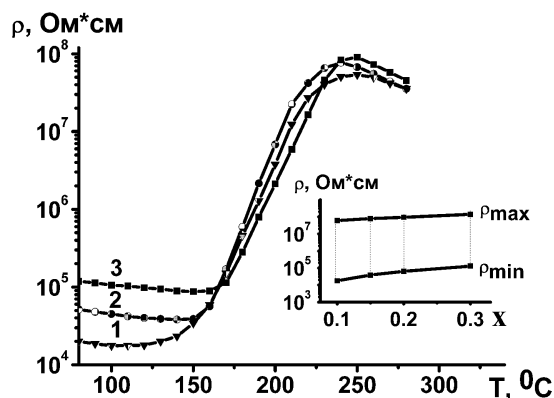
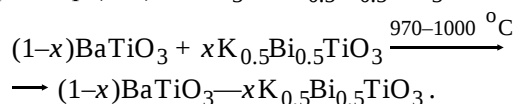


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ от температуры, $x = 0.1$ (1); 0.15 (2); 0.25 (3). На вставке — изменение максимального ($\rho_{\max}$) и минимального ($\rho_{\min}$) значений удельного сопротивления материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ с ростом значений x .

дый раствор $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$:



Сравнивая условия получения BaTiO_3 и $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ как индивидуальных веществ и в смеси, формирующей материалы системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, необходимо отметить, что в процессе образования твердого раствора параллельно идет образование фаз BaTiO_3 и $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Поэтому промежуточные фазы при синтезе материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ подобны таковым при образовании индивидуальных веществ BaTiO_3 и $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Однако есть определенные различия, в частности температура образования фазы BaTiO_3 в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где $x=0.5$, составляет $700\text{ }^\circ\text{C}$, в то

время как температура образования индивидуального вещества BaTiO_3 — $1150\text{ }^\circ\text{C}$. При синтезе BaTiO_3 дополнительно наблюдается наличие промежуточной фазы BaTi_3O_7 [9]. Фаза $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ формируется в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где $x=0.5$, при $900\text{ }^\circ\text{C}$, а индивидуальное вещество $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ — при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 3 показана температурная зависимость удельного сопротивления для материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где $x = 0.1, 0.15$ и 0.25 . С ростом содержания x наблюдается постепенное смещение интервала ПТКС в сторону высоких температур. При повышении концентрации висмута-калия в $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ уменьшается кратность изменения сопротивления $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ в области ПТКС (вставка на рис. 3). С ростом x значение $\rho_{\max}$ мало изменяется, в то время как значение $\rho_{\min}$ увеличивается. В системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где $x = 0.1, 0.15$ и 0.25 , величина эффекта ПТКС при $200\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $6.66, 6.81$ и 6.33% соответственно.

Обнаружено, что с увеличением содержания x размер зерен спеченной керамики уменьшается (рис. 4). Это может быть связано с сегрегацией ионов K^+ вблизи границ зерен [7]. В результате транспорт вещества замедляется и образуются меньшие по размеру зерна. Размер зерен керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ уменьшается от 3.5 до 1 мкм для $x = 0.1$ и 0.4 мкм соответственно.

Известно, что с уменьшением размера зерен в ПТКС-керамике увеличивается общее количество диэлектрических границ зерен. Это приводит к возрастанию общего сопротивления материала [12]. Следовательно, увеличение значения минимального сопротивления $\rho_{\min}$ (вставка на рис. 3) керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ с ростом x обусловлено уменьшением размера зерна (рис. 4).

ВЫВОДЫ. Таким образом, промежуточными

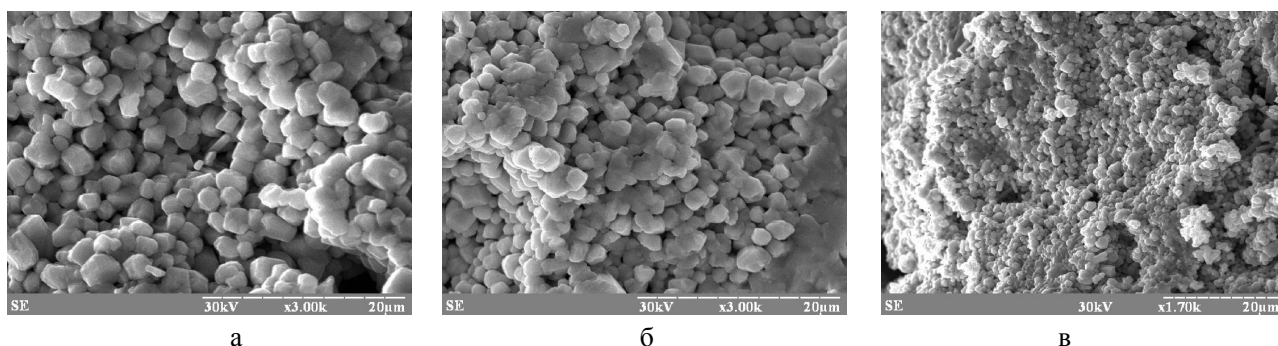


Рис. 4. Микрофотографии материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: $x=0.1$ (а); 0.2 (б); 0.3 (в).

фазами при синтезі матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.5$) являються політитанати барія (BaTi_4O_9 , Ba_2TiO_4 , BaTiO_3), висмута і калія ($\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, K_2TiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$). Температури утворення BaTiO_3 і $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ відрізняються в разі синтезу індивідуальних речовин і матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Виявлено, що з підвищенням вмісту x розмір зерен спекеної кераміки зменшується, що може бути пов'язано з сегрегацією іонів K^+ поблизу меж зерен. Показано, що з підвищенням значення x в $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ зменшується кратність зміни опору $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$. Максимальне значення опору ρ_{max} змінюється незначно, а мінімальне значення опору ρ_{min} збільшується, що можна пояснити зростанням кількості діелектричних меж зерен в кераміці.

РЕЗЮМЕ. Вивчено мікроструктуру та характеристики ефекту позитивного температурного коефіцієнта опору (ПТКО) матеріалів на основі системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Визначено послідовність реакцій, що протікають при синтезі даних матеріалів. Показано, що розмір зерен зменшується зі збільшенням значення x . Досліджено вплив розміру зерен на характеристики ефекту ПТКО.

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

SUMMARY. The microstructure and characteristics of the positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) effect in $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.5$) were studied. The sequence of reactions that occur during the synthesis of these materials was determined. It was shown that the grain size decreases with x increasing. The influence of grain size of ceramics on the characteristics of PTCR effect was investigated.

1. Leng S., Li G., Zheng L. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2009. -**92**, № 11. -P. 2772—2775.
2. Бондаренко Е.И., Павлов А.Н., Раевский И.П., Прокопало И.П. // Физика тв. тела. -1985. -**27**, № 8. -С. 2530—2533.
3. Xiang P.H., Harinaka H., Takeda H. et al. // J. Appl. Phys. -2008. -**104**, № 9. -P. 094108.
4. Hou Y.D., Hou L., Huang S.Y. et al. // Solid State Commun. -2006. -**137**, № 12. -P. 658—661.
5. Zhu M.K., Hou L., Hou Y.D. et al. // Materials Chem. Phys. -2006. -**99**, № 2—3. -P. 329—332.
6. Bhaskar Rao P. V., Ramana E.V., Sankaram T.B. // J. Alloys Compounds. -2009. -**467**, № 1—2. -P. 293—298.
7. Zhou C., Liu X., Li W., Yuan C. // Materials Chem. Phys. -2009. -**114**, № 2—3. -P. 832—836.
8. Otonicar M., Skapin S.D., Spreitzer M., Suvorov D. // J. Eur. Ceram. Soc. -2010. -**30**, № 4. -P. 971—979.
9. Вьюнов О.И. Дисс. ... канд. хим. наук. -Київ, 1998.
10. Drofenik M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -**75**, № 9. -P. 2383—2389.
11. Kumar S., Messing G.L., White W.B. // Ibid. -1993. -**76**, № 3. -P. 617—624.
12. Wang D.Y., Umey K. // Ibid. -1990. -**73**, № 3. -P. 669—677.

Поступила 17.05.2011

УДК 541.13.136

С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, І.В. Стоянова, К.О. Вітюкова

ВЗАЄМОДІЯ CaF_2 З СОЛЬОВИМ РОЗТОПОМ $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl)

Методами рентгенівського фазового аналізу, ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття визначено характер взаємодії між CaF_2 і розтопами $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl). Встановлено, що взаємодія протікає за рахунок гідролізу NaPO_3 і приводить до утворення фтороапатиту. За допомогою ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність кристалізаційної та адсорбційної води у вихідному зразку NaPO_3 , яка втрачається після термообробки. З'ясовано, що при різних умовах термообробки NaPO_3 відбувається зміна структури, що негативно впливає на його реакційну здатність до взаємодії з CaF_2 .

Сольові розтопи різного складу є зручним середовищем для проведення процесів синтезу, вирощування монокристалів і модифікування фор-

ми і розміру часток різноманітних речовин [1, 2]. Нами раніше застосовані хлоридний, карбонатний та нітратний розтопи для результативного

© С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, І.В. Стоянова, К.О. Вітюкова, 2011

синтезу апатитів складу $M_{10}(PO_4)_6X_2$ (M — Ca, Sr, Ba, Pb; X — OH, F) [3, 4]. Один з варіантів синтезу фтороапатитів полягає у взаємодії фториду металу безпосередньо з $NaPO_3$ без участі кисень-вмісних компонентів (карбонату, оксиду). У випадку з PbF_2 взаємодія приводить до утворення $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ [5], що пояснюється наявністю досить великого вмісту домішки PbO у складі фториду плумбуму. Що стосується CaF_2 , продуктом його взаємодії з $NaPO_3$ є, крім $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, неідентифікована фаза з досить значним вмістом (майже половина) [6].

Метою даної роботи є більш детальне з'ясування характеру взаємодії CaF_2 з основними компонентами сольового розтопу, а саме $NaPO_3$ та $NaCl$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Для дослідження використовували CaF_2 високої чистоти (виробництво СНВП „Нові матеріали і технології”, Одеса), продажні препарати $NaPO_3$ кваліфікації ч. (сумарний вміст важких металів не вищий за $10^{-2}\%$) та $NaCl$ кваліфікації х.ч. Перед застосуванням реактиви зневоднювали шляхом тривалого витримання у вакуумній термошафі. Перетоплення зразків $NaPO_3$ проводили в алундових тиглях при $700^\circ C$ протягом 2 год.

Для вивчення процесів взаємодії використовували рентгенівський фазовий аналіз (РФА), ІЧ-спектроскопію пропускання, спектроскопію дифузного відбиття (СДВ). РФА проводили за допомогою автоматизованого рентгенівського апарату ДРОН-ЗУМ. Дифракційні спектри отримували у $CuK\alpha$ -фільтрованому випромінюванні в інтервалі кутів 10 — 60° . ІЧ-спектри знімали за стандартною методикою на спектрофотометрі Shimadzu FTIR-8400S (Shimadzu, Japan). Для запису спектрів зразки розтирали спільно з попередньо прожареним KBr кваліфікації ч.д.а. у співвідношенні $1:20$, обробку проводили з використанням програмного забезпечення OMNISC. СДВ записували за допомогою спектрофотометра Lambda 9 (Perkin-Elmer, Sweden) в УФ (200 — 400 нм) та ближньому ІЧ (1500 — 2400 нм) діапазонах спектра в координатах $F(R) = f(\lambda)$, де $F(R)$ — функція Кубелки-Мунка.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Гексаметафосфат натрію є достатньо гігроскопічною речовиною

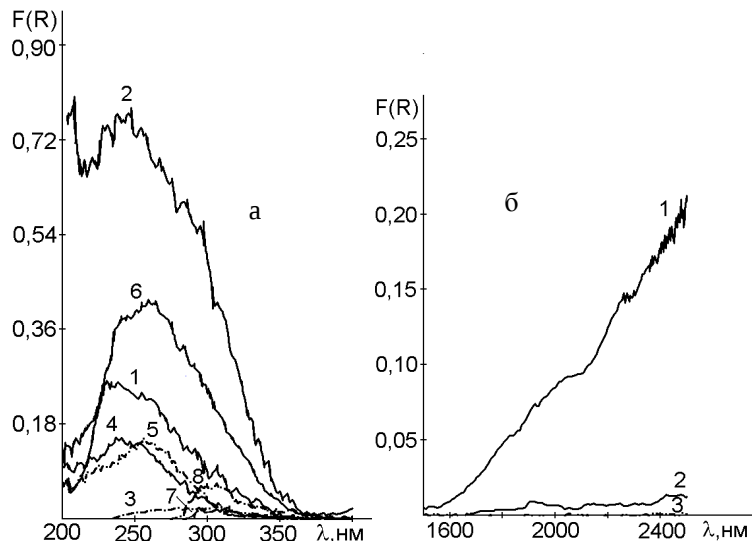


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття метафосфату натрію, перетопленого при різних умовах та продуктів взаємодії CaF_2 з розтопами $NaPO_3$ та $NaPO_3$ — $NaCl(KCl)$ в УФ- (а) та ІЧ- (б) областях: 1 — вихідний $NaPO_3$; 2 — зразок 1; 3 — 3; 4 — 6; 5 — 7; 6 — зразок 6, додатково перетоплений на повітрі 12 год; 7 — 8; 8 — зразок 9.

[7], про що свідчить виразна смуга поглинання у ближньому ІЧ-діапазоні (рис. 1, б, крива 1). Тому було проведено дослідження впливу термообробки $NaPO_3$ (аж до перетоплення) у різних газових середовищах (повітря, форвакуум, гелій) на його фазовий склад та спектральні характеристики. Як випливає з рис. 2, крива 1, ІЧ-спектр вихідного зразка містить досить розмиту смугу в діапазоні 2700 — 3700 см^{-1} , яка завдячує своїй появі валентним коливанням О—Н у різних структурних одиницях (гідроксильні групи, кристалізаційна і адсорбована вода тощо). Крім властивих для $(NaPO_3)_6$ смуг у діапазоні 850 — 1550 та 400 — 650 см^{-1} , чітко проявляється також смуга в діапазоні 700 — 800 см^{-1} , характерна для місткових атомів —О— у пірофосфатних йонах ($P_2O_7^{4-}$) [8, 9]. В усіх випадках, незалежно від середовища, спостерігалася приблизно однакова втрата маси — 1.3 — 1.7% (остання — в умовах форвакууму). При цьому фазовий склад, за даними РФА, не змінився — зразок залишився рентгеноаморфним. Проте у ближньому ІЧ-діапазоні спектра (рис. 1, б, крива 2) різко зменшилась інтенсивність „водяної” смуги (майже до нуля). Це свідчить про майже цілковите видалення адсорбційної та кристалізаційної води. Натомість смуга в діапазоні 3000 — 3800 см^{-1} стала значно чіткішою і набула більшої інтенсивності в області мінімуму

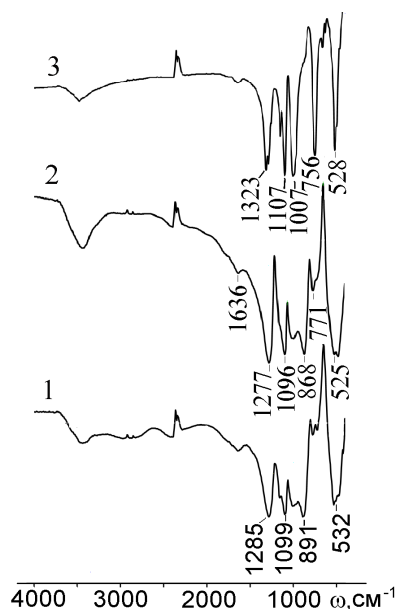
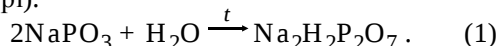


Рис. 2. ІЧ-спектри метафосфату натрію (NaPO_3), перетопленого в різних умовах: 1 — вихідний зразок; 2 — перетоплений на повітрі; 3 — перетоплений з NaCl в інертній атмосфері (He).

(рис. 2, крива 2). Те ж (меншою мірою) стосується і „пірофосфатної” смуги при $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Після стоплення NaPO_3 з NaCl у молярному співвідношенні 70/30 (що відповідає евтектиці) характер і співвідношення інтенсивностей смуг в ІЧ-спектрі суттєво змінилися. По-перше, різко зменшився рівень прозорості, певно, через появу мікрочастин NaCl у матриці скла; по-друге, знизилася інтенсивність O—H коливань (поблизу 3500 см^{-1}) і, нарешті, усі піки й смуги стали значно чіткішими і розділеними, а їхнє положення змінилося (рис. 2, крива 3).

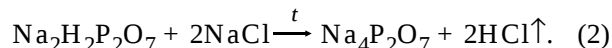
Процеси, що відбуваються з гексаметафосфатом натрію при топленні на повітрі і в середовищі інертного газу, є достатньо складними [8]. Вони пов'язані з руйнуванням наявних полімерних структур та утворенням пірофосфатних угруповань шляхом гідролізу за рахунок як внутрішньої (гідратної) води у NaPO_3 , так і завдяки водяній парі (у повітрі):



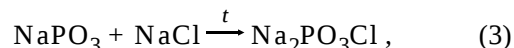
У зв'язку з цим незрозуміло, чому при перетопленні на повітрі спостерігається не приріст, а, навпаки, втрата маси.

При перетопленні NaPO_3 в інертній атмосфері або ж у вакуумі зазначений процес гідролізу має бути значно слабшим. Особливо значні зміни

у складі відбуваються у системі NaPO_3 з NaCl , у якій, очевидно, процес йде аж до вивільнення хімічно зв'язаної води:



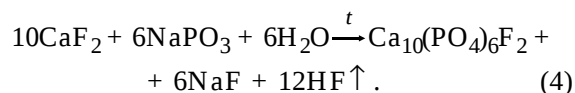
Крім того, NaPO_3 може взаємодіяти з NaCl з утворенням хлорофосфонатів різного складу, зокрема:



що, можливо, є причиною суттєвих змін в ІЧ-спектрі зразка.

Слід зазначити, що в УФ-спектрах як вихідного NaPO_3 , так і тих зразків, що були перетоплені, наявні достатньо широкі смуги поглинання з максимумом поблизу 250 нм (рис. 1, а). Їх природу поки що не з'ясовано, проте можна зробити деякі припущення щодо їх походження. Справа в тому, що фосфатні стекла, за даними роботи [10], виявляють смуги поглинання у глибокому (вакуумному) УФ-діапазоні спектру. Вони викликані, на думку автора, збудженням атомів кисню, пов'язаних з атомами фосфору містковим або не містковим зв'язками. Той факт, що інтенсивність смуг зразків, перетоплених на повітрі, є значно вищою, ніж у інших зразків, наводить на думку про роль компонентів повітря (зокрема, O_2 і H_2O) в їх виникненні. Отже, топлення (NaPO_3)₆, очевидно, супроводжується розривом зв'язків (частковою деполімеризацією) з виникненням дефектів структури, які активно взаємодіють із наявними іонами або молекулами. Не можна виключати, що при цьому має місце утворення переоксидифосфатів, що містять P—O—O—P угруповання [11, 12].

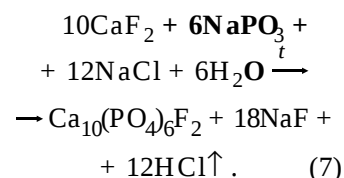
Взаємодія на повітрі CaF_2 з вихідним NaPO_3 у розтопі відбувається з певною ($\sim 10\text{--}15\%$) втраченою маси шихти. Раніше [4, 6] ми вважали, що це пов'язано з утворенням та видаленням POF_3 . Проте цього майже не спостерігається при взаємодії в інертному газу середовищі (He). До того ж у першому випадку утворюється фаза фтороапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), тоді як в інертній атмосфері взаємодія CaF_2 з NaPO_3 практично відсутня (таблиця). Цікавим є той факт, що CaF_2 також майже не реагує із заздалегідь перетопленим на повітрі NaPO_3 , що свідчить про суттєві зміни у структурі останнього при термообробці. Виходячи з цього, взаємодію CaF_2 з вихідним NaPO_3 на повітрі можна описати схемою:



Фазовий склад продуктів взаємодії CaF_2 з розтопами NaPO_3 та $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl) при 700°C (час витримки 2 год) за даними РФА

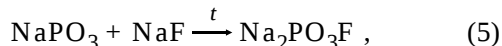
Зразок	Склад шихти	Умови термообробки (топлення)	Фазовий склад продуктів
1	NaPO_3	Повітря	Рентгеноаморфний (скло)
2	NaPO_3	He	Рентгеноаморфний (скло)
3	$\text{NaPO}_3, \text{NaCl}$ (7:3)	He	Рентгеноаморфний + NaCl
4	$\text{CaF}_2, \text{NaPO}_3$ (10:9)	Повітря	СаФАП (деформ.) + х-фаза
5	Зразок 4, відмитий	—	СаФАП (деформ.) + х-фаза
6	$\text{CaF}_2, \text{NaPO}_3$ зразок 1 (10:9)	Повітря	CaF_2 + х-фаза
7	$\text{CaF}_2, \text{NaPO}_3$ зразок 1 (10:9)	He	CaF_2 + х-фаза
8	$\text{CaF}_2, \text{NaPO}_3$ (10:9), NaCl—KCl	Повітря	СаФАП (деформ.) + х-фаза $\text{KCl} + \text{NaCl}$ (деформ.)
9	Зразок 8, відмитий	—	СаФАП (деформ.) + х-фаза

тися дещо іншою схемою:

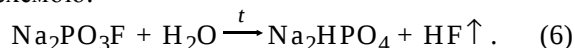


Через те, що NaCl руйнує полімерну сітку NaPO_3 , як зазначалося вище, а також зменшує в'язкість розтопу, процес синтезу СаФАП має бути повнішим. Проте великий надлишок утвореного при цьому NaF має вкорінюватися у структуру NaCl і приводити до її деформації (що й насправді має місце).

Оскільки NaPO_3 наявний у 1.5-разовому надлишку понад стехіометрію, можливою є також його взаємодія з NaF, що утворився:



з подальшим гідролізом фторофосфонату натрію за схемою:



Дані ІЧ-спектроскопії є певним підтвердженням зазначеної взаємодії (рис. 3). Так, ІЧ-спектр зразка 4 (рис. 3, а, крива 1) містить смуги, притаманні як зв'язкам Р—О—Р („пірофосфатним“), так і Р=О („ортофосфатним“), а також досить інтенсивну смугу валентних коливань зв'язків О—Н від 2500 до 3500 см^{-1} з максимумом при 3470 см^{-1} , що підтверджує наявність гідрофосфатів різного складу. Остання зі смуг майже зникає в ІЧ-спектрі відмитого зразка (рис. 3, а, крива 2), наявні лише розщеплені піки поблизу 2900 см^{-1} . Відмитий зразок характеризується наявністю лише смуг коливань PO_4 тетраедра.

Характер взаємодії CaF_2 із системою $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl) є дещо іншим, хоча склад продуктів реакції майже тотожний (крім, звичайно, наявності NaCl та KCl) (таблиця). У цьому випадку реакція має описува-

тися дещо іншою схемою:

Цікавим є питання про наявність смуг погли-

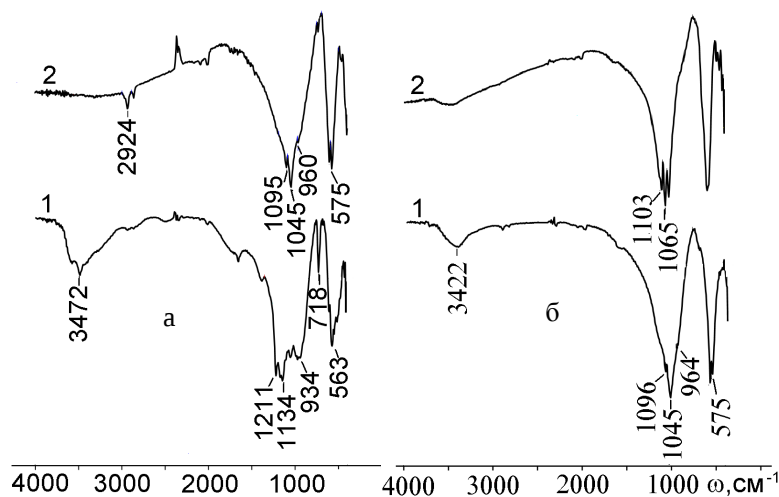


Рис. 3. ІЧ-спектри продуктів взаємодії CaF_2 з розтопами NaPO_3 (а) та $\text{NaPO}_3\text{—NaCl}$ (KCl) (б): 1 — не відмитий продукт; 2 — відмитий.

нання в УФ-діапазоні у СДВ-продуктів взаємодії CaF_2 з розтопом та вплив різних факторів на їх інтенсивність та положення. Зменшення вмісту NaPO_3 майже в 2 рази у шихті з CaF_2 , як і слід було очікувати, суттєво знижує інтенсивність смуги поглинання у СДВ вихідного NaPO_3 , незалежно від умов термообробки — повітря чи He . Натомість зростання тривалості термообробки на повітрі від 2 до 14 год викликає зростання інтенсивності смуг поглинання (рис. 1, *a*). Відмитий продукт взаємодії (СаФАП) на повітрі характеризується майже цілковитою відсутністю смуг поглинання в УФ-діапазоні. Дещо інша картина спостерігається у випадку продуктів взаємодії CaF_2 з NaPO_3 у розтопі NaCl — KCl . Крім очікуваного зниження інтенсивності смуги, відбувається її батохромний зсув приблизно на 50 нм (рис. 1, *a*, крива 7). Крім того, відмитий зразок виявив суттєве збільшення інтенсивності згаданої смуги, що свідчить про слабку розчинність одного з побічних продуктів взаємодії.

Таким чином, характер взаємодії CaF_2 з сольовим розтопом NaPO_3 — NaCl(KCl) значною мірою залежить від умов термообробки та передісторії реагентів.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеновського фазового аналізу, ІК-спектроскопії та спектроскопії дифузного отраження определен характер взаимодействия между CaF_2 и расплавами NaPO_3 , NaCl (KCl). Установлено, что взаимодействие протекает в результате гидролиза NaPO_3 на воздухе и приводит к образованию фторапатита. С помощью ИК-спектроскопии подтверждено наличие кристаллизационной и адсорбционной воды в исходном NaPO_3 , которая удаляется после термообработки. Выяснено, что при различных условиях термообработки NaPO_3 происходит изменение структуры, что негативно влияет на его реакционную способность к взаимодействию с CaF_2 .

SUMMARY. By X-ray diffraction, infrared spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy the nature of the interaction between CaF_2 and NaPO_3 — NaCl (KCl) melts is clarified. The interaction is carried out through hydrolysis NaPO_3 at air, and also results in the formation of fluorapatite. Using IR spectroscopy the presence of crystallization and adsorption water in the initial specimen of NaPO_3 is confirmed, and its losing after the heat treatment is revealed. It was found that under different conditions of heat treatment of NaPO_3 a change of structure is occurred, which negatively affects its reactivity with CaF_2 .

1. Беляев И.Н., Евстифеев Е.Н. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка, 1975. -Вып. 3. -С. 153—166.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
3. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F. // Exit NBC 2008 14th Nordic – Baltic Conf. on Biomedical Engineering and Medical Physics, 2008, Riga, Latvia, IFMBE Proc. -2008. -20. -Р. 83—86.
4. Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Нечипоренко А.В. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 8. -С. 100—104.
5. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А. // Журн. неорг. химии. -2008. -53, № 8. -С. 1405—1408.
6. Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Тимухин Е.В. // Там же. -2010. -55, № 10. -С. 1592—1596.
7. Ван Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения / Пер. с англ. под. ред. А.И. Шерешевского. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Corbridge D.E.C., Lowe E.J. // J. Chem. Soc. -1954. -Р. 493—502.
9. Городилова Н.О., Затовський І.В., Слободяник М.С. // Доп. НАН України. -2010. -№ 11. -С.109—112.
10. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. -Киев: Наук. думка, 2002.
11. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Изд. 3-е, испр. и доп. -М.: Химия, 1973. -Т. 1.
12. Перекись водовода и перекисные соединения / Под ред. проф. М.Е. Позина. -М.: Госхимиздат, 1951.

Ю.И. Тарасевич

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИКИ АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРИРОДНЫХ И ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Изучены теплоты и энтропии адсорбции гексана, циклогексана, бензола, сорбированных на исходных и гидрофобизованных силиках и слоистых силикатах с жесткой структурной ячейкой. Показано наличие линейной корреляционной зависимости (компенсационного эффекта) между энтальпией (теплотой) и энтропией адсорбции. Подчеркнуто, что главным условием проявления компенсационного эффекта является одинаковый ван-дер-ваальсовый характер взаимодействия адсорбат—адсорбент.

ВВЕДЕНИЕ. В работах [1, 2] показано, что для однотипных физических и химических процессов наблюдается линейная корреляция между энтальпией ΔH и энтропией ΔS . Природа такой корреляции в самом общем виде связана с тем, что с изменением энергии взаимодействия между частицами в ходе процесса изменяется упорядоченность в их распределении. Это делает адсорбционные процессы наиболее пригодными для выявления такой ΔH — ΔS корреляции.

В ряде наших публикаций (см., например, [3]) показано, что теплота адсорбции непосредственно влияет на ее энтропию и в конечном счете характер адсорбции является локализованным, нелокализованным, псевдолокализованным, сверхподвижным и др. Таким образом, существует четкая связь между энтальпией (теплотой) и энтропией адсорбции. На эту связь впервые обратил внимание Д. Эверетт [4], подчеркнув линейное соотношение между ΔH и ΔS адсорбции. Он же отметил, что трансляционная и вращательная подвижность адсорбированных молекул и соответствующие вклады энтропии в ее суммарное значение зависят от энергии адсорбции.

Параллелизм между ходом зависимостей $\Delta H(a)$ и $\Delta S(a)$ отмечен при исследовании адсорбции воды на диоксиде германия [5] и слоистых силикатах [6].

Наиболее наглядно линейное соотношение между энтальпией и энтропией адсорбции проявляется при низких степенях заполнения поверхности, когда реализуется прямая пропорциональность между величиной адсорбции и давлением насыщающих газов или паров. Такой адсорбционный эксперимент выполнен в работе [7]. Ее авторы для случая адсорбции различных газов в

области Генри на пористом стекле, пористом угле, алюмосиликатном катализаторе крекинга продемонстрировали линейное соотношение между энергией адсорбции и энтропией.

Линейное соотношение между ΔH и ΔS для различных химических процессов принято называть энтропийно-энтальпийной компенсацией: $\delta\Delta H = T\delta\Delta S$. Ее анализ облегчается в хроматографических экспериментах, когда исследования проводятся в области Генри при дополнительном условии очень малых заполнений поверхности. Это обеспечивает столь малое изменение свободной энергии адсорбции, что величину ΔG можно считать примерно постоянной для различных адсорбционных систем с близким механизмом адсорбции.

Поэтому хроматографический эксперимент стал основным при изучении компенсационного эффекта в адсорбции. В монографии [8] приведен график $\Delta S(Q)$ (Q — дифференциальная теплота адсорбции), который показывает, что соответствующие точки для различных нормальных алканов и некоторых их производных при дисперсионном взаимодействии с графитированной термической сажей ложатся на одну прямую. Компенсационный эффект наблюдался при хроматографическом исследовании термодинамики адсорбции насыщенных углеводородов на синтетических цеолитах [9]. Дисперсионное взаимодействие ряда кислородсодержащих соединений с фторированным углеродом [10] также обеспечивает линейную зависимость $T\Delta S(Q)$, полученную методом газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами выполнен ряд работ по термодинамике адсорбции углеводородов на природных и гидрофобизованных слоистых силикатах. В данном

сообщении ограничимся результатами, полученными для природных и гидрофобизованных сорбентов с жесткой структурной ячейкой — глуховском каолините и черкасской гидрослюда [11, 12]. Их гидрофобизацию проводили хлоридом октадециламмония (далее ОДАХ-образцы) и бромистым цетилпиридинием (ЦПБ-образцы). В табл. 1 даны физико-химические характеристики исследуемых хроматографических сорбентов. В качестве объектов сравнения использовали широкопористый силохром С-2 Ставропольского химического завода (Россия) с радиусом пор $r = 57$ нм и его модифицированную полиэтилгидридсилоксаном форму (далее ПЭГС-силохром) с количеством привитого модификатора 2.5 мг/м^2 . Из табл. 1 видно, что модифицирование сорбентов вследствие агрегации их частиц приводит к уменьшению удельной поверхности исследуемых материалов.

В табл. 2 приведены изостерические теплоты адсорбции Q_a , рассчитанные из начальных участков хроматографических изотерм, измеренных при 3—5 различных температурах, и энтропии адсорбции. Для расчета энтропий адсорбции углеводов на исходных и ЦПБ-образцах каолинита и гидрослюда использовали изотермы адсорбции, измеренные при 130°C , для ОДАХ-каолинита — при 100°C , для силохромов — при 73 и 76°C . В табл. 2 даны также калориметрические теплоты и энтропии адсорбции бензола на ПЭГС-силохроме С-2 при степени заполнения поверхности $\theta = 0.1$ [13] и температуре калориметрического эксперимента $t = 31^\circ\text{C}$ [14].

При анализе данных в табл. 2 обращают на себя внимание близкие значения хроматографических теплот и энтропий адсорбции бензола, взаимодействующего в довольно широком интервале повышенных температур 130 — 76°C со слоистыми силикатами, модифицированными октадециламмонием, цетилпиридинием и ПЭГС-силохромом С-2. Однако в условиях калориметрического эксперимента зафиксированная при $t = 31^\circ\text{C}$ теплота и энтропия существенно ниже (табл. 2). Это позволяет сделать однозначный вывод, что повышенные температуры, в том числе не только 130 — 100°C , но и 76°C , приводят к ин-

тенсификации взаимодействия молекул бензола с элементами структуры модифицирующего слоя.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики исследуемых сорбентов (E — емкость катионного обмена, n — количество привитого катионного модификатора)

Сорбент	E	n	$S, \text{ м}^2/\text{г}$
	мг-экв/г		
Каолинит природный	0.25	—	69
ОДАХ-каолинит	—	0.26	41
ОДАХ-каолинит	—	0.50	39
ЦПБ-каолинит	—	0.30	39
Гидрослюда природная	0.275	—	160
ЦПБ-гидрослюда	—	0.27	69
Сиloxром С-2	—	—	44
ПЭГС-силохром С-2	—	—	33

Т а б л и ц а 2

Теплоты и энтропии адсорбции для различных хроматографических систем

№ п/п	Система	Q_a , кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·К)
1	Каолинит природный—гексан	48	64
2	Каолинит природный—циклогексан	41	53
3	Гидрослюда природная—гексан	48	63
4	Гидрослюда природная—циклогексан	41	52
5	ЦПБ каолинит—гексан	31	35
6	ЦПБ-каолинит—циклогексан	30	34
7	ЦПБ-каолинит—бензол	37	45
8	ЦПБ-гидрослюда—гексан	33	40
9	ЦПБ-гидрослюда—циклогексан	31	35
10	ЦПБ-гидрослюда—бензол	44	53
11	ОДАХ-каолинит (1)—гексан *	29	39
12	ОДАХ-каолинит (2)—гексан	28	36
13	ОДАХ-каолинит (1)—бензол	47	66
14	ОДАХ-каолинит (2)—бензол	36	47
15	Сиloxром исходный—гексан	32	42
16	ПЭГС-силохром—гексан ** (73°C)	27	31
17	ПЭГС-силохром—бензол ** (76°C)	34	44
18	ПЭГС-силохром—бензол ** (31°C)	21.3	24

* В скобках указано количество привитого модификатора, эквивалентное одинарной (1) и удвоенной (2) емкости катионного обмена; ** в скобках — температуры хроматографического (73 и 76°C) и калориметрического (31°C) экспериментов.

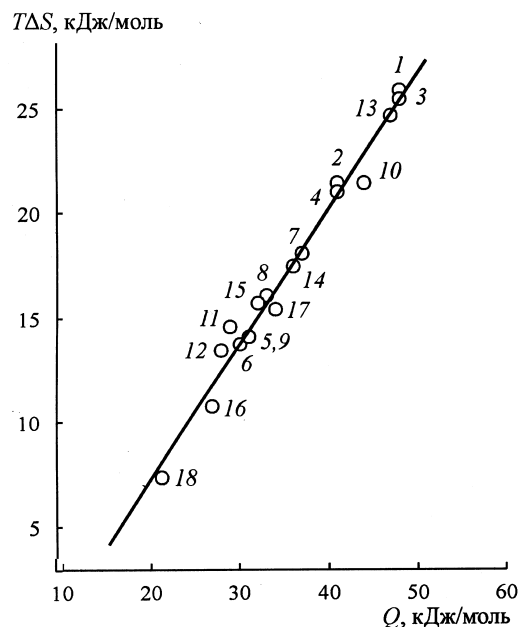
При этом имеет место микронабухание элементов модификатора в парах бензола, так называемое "поверхностное растворение". В результате образуются своего рода молекулярные комплексы: модификатор — бензол с характерными для таких комплексов теплотами $Q_a = 34\text{—}36$ кДж/моль и энтропиями $-(46\text{—}47)$ Дж/(моль·К) адсорбции.

При комнатной температуре модифицирующий ПЭГС-слой на поверхности кремнезема выполняет свою основную функцию — предохраняет активные центры исходной поверхности от взаимодействия с молекулами бензола. При начальных степенях заполнения молекулы бензола взаимодействуют с модифицирующим слоем только по дисперсионному механизму. Однако при увеличении заполнения до $\theta = 0.5\text{—}0.7$ калориметрически измеренная теплота и рассчитанная энтропия адсорбции $Q_a = 31$ кДж/моль и $-\Delta S = 67\text{—}77$ Дж/(моль·К) [13] становятся близкими к значениям, полученным при повышенных температурах в хроматографическом эксперименте (табл. 2). Это свидетельствует об активном микронабухании модификатора в парах бензола.

По полученным в работе данным был построен корреляционный (компенсационный) график $T\Delta S(Q_a)$. Выбор при построении рисунка по оси ординат энтропийного члена $T\Delta S$, а не энтропии ΔS , как это сделано, например, в книге [8], дает возможность получить безразмерный тангенс угла наклона $\text{tg}\alpha$ корреляционного графика. Значение $\text{tg}\alpha$ в принципе позволяет определить энтропию адсорбции по найденной из эксперимента теплоте Q_a для системы с ван-дер-ваальсовым характером взаимодействия.

Из представленного рисунка следует, что точки, характеризующие разные по своей природе системы, хорошо ложатся на корреляционную прямую. Единственное и главное условие — одинаковый ван-дер-ваальсовый характер взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Это относится и к системам, в которых в качестве адсорбата выступает бензол. По-видимому, специфические теплоты взаимодействия его молекул с модификатором при его набухании компенсируются в полной мере эндотермическими затратами на изменение элементов структуры модифицирующего слоя в результате микронабухания.

Ранее исследователи в области адсорбции [8—10] наблюдали компенсационные эффекты с использованием одного адсорбента и различных адсорбатов. Нам впервые удалось продемонстриро-



Корреляционный график между теплотой Q_a и энтропийным членом $T\Delta S$ адсорбции для различных адсорбционных систем. Цифры у точек на графике соответствуют номерам адсорбционных систем, приведенным в табл. 2.

вать проявление корреляционной зависимости $\Delta S(Q_a)$ с использованием различных адсорбентов и нескольких адсорбатов. Подчеркнем, что главное условие — проявление компенсационного эффекта, это одинаковый, в рассматриваемом случае ван-дер-ваальсовый, характер взаимодействия адсорбат—адсорбент.

В заключение автор выражает благодарность А.И.Жуковой за любезно предоставленные данные по термодинамике адсорбции гексана и бензола на исходном и модифицированном силохроме, полученные хроматографическим методом.

РЕЗЮМЕ. Вивчено теплоти та ентропії адсорбції гексану, циклогексану і бензолу, сорбованих на початкових та гідрофобізованих силохромі та шаруватих силікатах з жорсткою структурною коміркою. Показано наявність лінійної кореляційної залежності (компенсаційного ефекту) між ентальпією (теплотою) і ентропією адсорбції. Підкреслено, що головною умовою проявлення компенсаційного ефекту є однаковий ван-дер-ваальсовий характер взаємодії адсорбат—адсорбент.

SUMMARY. The heats and entropies of adsorption of hexane, cyclohexane and benzene on the initial and hydrophobised silochrom and layer silicates with rigid structu-

ral cell are studied. It is shown that linear correlation dependence (compensation effect) exists between the enthalpy (heat) and entropy of adsorption. It is stressed that the main prerequisite for the existence of compensation effect is the similarity of the van-der-waalsian character of the interaction between the adsorbate and adsorbent.

1. Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современной химии. -Минск: Изд-во Университетское, 1989.
2. Карапетянц М.Х. // Журн. физ. химии. -1966. -**40**, № 11. -С. 2805—2812.
3. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 12. -С. 89—102.
4. Everett D.H. // Trans. Faraday Soc. -1950. -**46**, № 11. -Р. 957—969.
5. Low J.T. // J. Phys. Chem. -1955. -**59**, № 1. -Р. 67—71.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
7. Barrer R.M., Rees L.V.C. // Trans. Faraday Soc. -1961. -**57**, № 6. -Р. 999—1007.
8. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. -М.: Наука, 1967.
9. Atkinson D., Curthoys G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. -1981. -**77**, № 4. -Р. 897—907.
10. Рощина Т.М., Глазкова С.В., Зубарева Н.А., Хрычева А.Д. // Журн. физ. химии. -2007. -**81**, № 2. -С. 340—346.
11. Жукова А.И., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 9. -С. 923—930.
12. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Там же. -2009. -**75**, № 10. -С. 72—77.
13. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Bondarenko S.V., Akseenko E.V. // Colloids and Surf. A. -2004. -**245**, № 1—3. -Р. 169—176.
14. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Штах Х., Аксенько Е.В. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 5. -С. 1309—1316.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского, Киев

Поступила 07.06.2011

УДК 546.386+541.49:652

А.К. Трофимчук, В.Н. Лосев, Н.В. Гудыма

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Вопреки доминирующему в литературе мнению об образовании на поверхности химически модифицированных кремнеземов (ХМК) только комплексов $J-LnM$ с $n = 1$ либо 2, показано, что $Pd(II)$ в области Генри может образовывать с привитыми аминопропильными и меркаптопропильными группами и комплексы более сложного состава ($n > 2$). Вероятность образования таких комплексов, вплоть до координационно насыщенных, возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых лигандов, что обуславливает плохую воспроизводимость сорбционных свойств различных партий ХМК, а также сорбционно-фотометрических характеристик в случае образования окрашенных поверхностных комплексов.

ВВЕДЕНИЕ. Среди большого разнообразия сорбентов, предлагаемых для концентрирования микроколичеств элементов, особого внимания заслуживают химически модифицированные кремнеземы (ХМК), так как они обеспечивают высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов. Немаловажную роль играет также отсутствие набухания, собственной окраски и люминесценции. Благодаря этому на основе комплексообразующих и ионообменных ХМК создано значительное количество методик определения элементов гибридными либо комбинированными методами. Многие из

них являются уникальными по своей селективности и чувствительности. Вместе с тем существенным недостатком ХМК является плохая воспроизводимость их сорбционных свойств от партии к партии, даже в том случае, когда процесс химического модифицирования кремнеземов одностадиен и не сопровождается образованием побочных продуктов на поверхности. Известны случаи, когда на ХМК с однотипными комплексообразующими функциональными группами, привитыми к поверхности, получены противоположные результаты по закономерностям сорбционного концентрирования [1—4].

Большинство исследователей высказывает мне-

ние об островковом или случайном распределении функциональных групп, ковалентно связанных с поверхностью [5]. В обоих случаях подразумевается, что на поверхности ХМК имеются места с более плотным расположением групп, и, соответственно, с редким расположением групп. Следовательно, на поверхности возможно образование целого спектра комплексных соединений с разными координационными числами.

Однако в литературе существует почти единое мнение (за исключением работ [6, 7] и наших исследований [8—10]) о том, что на поверхности ХМК, независимо от степени заполнения поверхности металлом (М), образуются только координационно ненасыщенные по отношению к привитому лиганду (L) комплексы с соотношением L : М, равным 1:1 или 2:1. Это объясняется ограничением степени свободы привитых лигандов.

О составе образующихся поверхностных комплексов обычно судят по изотермам сорбции, а именно по соотношению молярных концентраций привитого лиганда и сорбируемого металла в области насыщения. По нашему мнению, это соотношение свидетельствует лишь о минимальном количестве лигандов в поверхностном комплексе, которое может удерживать металл на поверхности. Между тем, в области Генри, где $C_L \gg C_M$, возможно образование на поверхности комплексов L_nM , где $n > 2$. Вполне естественно, что молярная доля таких поверхностных комплексов в значительной степени зависит от поверхностной концентрации (плотности прививки) лигандов и характера их распределения, что, в свою очередь, связано с характеристиками кремнезема (удельной поверхностью, диаметром пор и их распределением в кремнеземной матрице).

Цель настоящей работы — сопоставление протолитических, комплексообразующих и сорбционных характеристик мезопористых силикагелей с ковалентно связанными с поверхностью аминпропильными (NH_2-C) и меркаптопропильными ($SH-C$) группами с различной поверхностной концентрацией; эти же свойства сопоставлены как в отсутствие, так и в присутствии привитых пропильных групп, занимающих "свободную" (не занятую привитыми комплексообразующими группами) поверхность силикагеля; определение влияния плотности

прививки аминпропильных, меркаптопропильных, а также N-аллил-N'-пропилтиомочевинных (АПТМ) групп на координационное состояние палладия (II) в поверхностных комплексах и их спектроскопические характеристики.

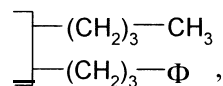
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза всех сорбентов, указанных в таблице, в качестве основы использовали Silica gel 60 фирмы Merck (фракция 0.06—0.16 мм) с удельной поверхностью 260 м²/г, определенной по низкотемпературной сорбции азота по БЭТ, и средним диаметром пор 12 нм [11].

Кремнеземы с ковалентно связанными с поверхностью комплексообразующими группами

Ковалентная функциональная группа	Обозначение сорбента	Функциональная группа	Концентрация привитых групп, ммоль/г	
			NH ₂	SH
Меркаптопропильная	SH-C	—(CH ₂) ₃ SH	—	0.78
			—	0.5
			—	0.35
			—	0.12
Аминопропильная	NH ₂ -C	—(CH ₂) ₃ NH ₂	0.85	—
			0.46	—
			0.25	—
			0.14	—
Меркаптопропильная и пропильная	SH : Pr-C	—(CH ₂) ₃ SH	—	0.45
		—(CH ₂) ₃ CH ₃	—	0.30
			—	0.12
Аминопропильная и пропильная	NH ₂ : Pr-C	—(CH ₂) ₃ NH ₂	0.46	—
		—(CH ₂) ₂ CH ₃	0.26	—
			0.14	—

Модифицирование проводили по единой методике: к 50 г силикагеля, предварительно высушенного при 200 °С, приливали 150 см³ абсолютированного толуола и 0.01—0.1 моль модификатора для получения химически модифицированных силикагелей (ХМС) с различной поверхностной концентрацией привитых лигандов. Смесь нагревали до кипения в реакторе с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 6 ч. Затем ХМС промывали в аппарате Сокслета толуолом на протяжении 48 ч. Промытый продукт сушили в вакууме 2·10³ Па при температуре 100 °С.

Для получения мезопористых сорбентов с различным молярным соотношением комплексообразующих и пропильных групп общей формулы



где Φ — NH_2 либо SH -группы, готовили в толуоле смесь, состоящую из соответствующего органофункционального силана и пропилтриэтоксисилана с различным молярным соотношением, с общим содержанием модификаторов 0.1 моль. Далее осуществляли синтез по приведенной выше методике.

АПТМС синтезировали по методике, данной в работе [12]. В качестве модификаторов использовали коммерческие препараты 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-меркаптопропилметоксисилан, а также 3-метоксипропилсилан фирмы Merck (таблица).

Потенциометрическое титрование ХМС проводили по стандартной методике [13] с применением стеклянного электрода и рН-метра МА-150. Ионную силу растворов поддерживали равной 1 моль/дм³ с помощью KNO_3 марки х.ч.

Спектры диффузного отражения в области 380—720 нм регистрировали на спектроколориметре Пульсар. Спектры приведены в координатах $F(R) = (1-R)^2/2R$ (функция Гуревича–Кубелки–Мунка) — λ (длина волны).

Исходный раствор палладия (II) готовили растворением точной навески коммерческого препарата PdCl_2 квалификации ч. в 1 М HCl . Точную концентрацию устанавливали гравиметрически диметилглиоксимом [14]. Необходимую кислотность создавали добавлением HCl или NaOH и контролировали рН-метром. Равновесную концентрацию палладия определяли атомно-абсорбционным методом с пламенным атомизатором (ацетилен—воздух) на спектрофотометре Analyst 800 фирмы Perkin-Elmer.

Распределение палладия исследовали в статическом режиме, для этого в пробирку с притертой пробкой емкостью 20 см³ вводили раствор металла, добавляли NaOH или HCl для создания необходимой кислотности, доводили деионизованной водой до 10 см³. Вносили 0.1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в течение необходимого для достижения равновесия времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Аминокремнеземы являются наиболее простой моделью для исследования взаимодействия между привитыми лигандами и силанольными группами поверхности. Состояние аминопропильных групп на поверхности ХМК изучалось рядом авторов различными

ми физическими методами [5]. Полученные данные свидетельствуют о том, что аминопропильные группы образуют водородные связи с непрореагировавшими силанольными группами и располагаются горизонтально либо наклонно относительно плоскости кремнезема. Нами сопоставлены протолитические свойства аминопропильных групп на поверхности силикагелей с протолитическими свойствами аминопропильных групп, находящихся совместно с пропильными группами, в зависимости от степени заполнения поверхности. В простейшем виде состояние привитых групп на поверхности такого силикагеля можно представить схемой *a*.

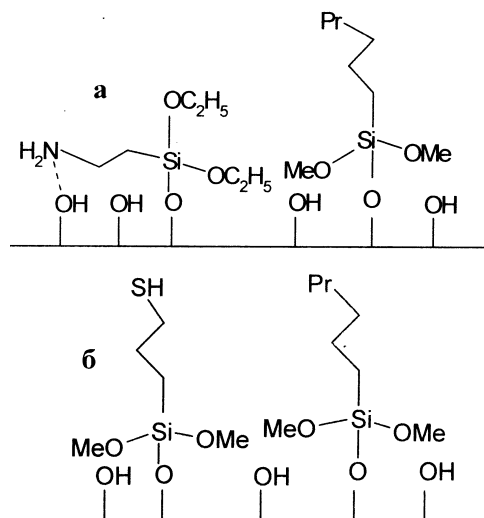


Схема расположения привитых групп на мезопористых сорбентах NH_2 :Pr-C (*a*) и SH :Pr-с (*б*).

Как видно из рис. 1, с уменьшением поверхностной концентрации аминопропильных групп на NH_2 -С кажущаяся константа протонирования (pK_a) уменьшается (кривая 1), что обусловлено усилением взаимодействия аминопропильных групп с силанольными группами поверхности. Подобная картина наблюдается и в случае сорбентов NH_2 :Pr-C, однако при одной и той же поверхностной концентрации аминопропильных групп их основность выше, чем на сорбентах NH_2 -С (кривая 2). Причем разность $pK_{\text{NH}_2:\text{Pr}} - pK_{\text{NH}_2}$ возрастает с увеличением степени заполнения поверхности пропильными группами. Это свидетельствует о том, что гидрофобные пропильные группы, несмотря на их вертикальное расположение относительно поверхности, все же оказывают влияние на образование водородной связи между привитыми ами-

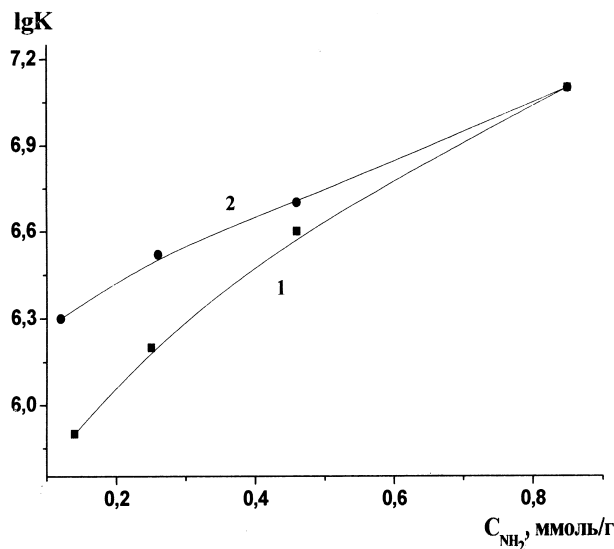


Рис. 1. Зависимость pK_a от концентрации привитых аминопропильных групп на сорбентах NH_2-C (1) и $2-NH_2:Pr-C$ (2).

нопропильными и силанольными группами поверхности.

Изменение pK_a аминопропильных групп и их поверхностной концентрации на сорбентах NH_2-C и $NH_2:Pr-C$ должно отражаться на процессах комплексообразования и, соответственно, сорбционной способности по отношению к ионам металлов. Это подтверждается рассмотренной нами сорбцией хлоридных комплексов $Pd(II)$, для которых характерно координационное число 4 со структурой плоского квадрата, обеспечивающей возможность образования координационно насыщенных соединений с ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема функциональными группами. Как видно из рис. 2, в оптимальных условиях сорбции при концентрации аминопропильных групп на NH_2-C 0.85 ммоль/г степень извлечения палладия (R) составляет 99 %, на аminosиликагеле с концентрацией аминопропильных групп 0.26 ммоль/г — 80 %, а при концентрации аминопропильных групп 0.15 ммоль/г — лишь 30 %. По всей видимости, столь резкое изменение сорбционной способности аminosиликагелей с понижением поверхностной концентрации аминопропильных групп обусловлено уменьшением как основности, так и их локальной концентрации. Согласно работе [6], при полном заполнении поверхности палладием на поверхности NH_2-C образуются комплексы $(RNH_2)_2PdCl_2$. Таким образом, чтобы палладий (II) в водном растворе дос-

таточно прочно фиксировался на поверхности NH_2-C , необходимо наличие центров координации как минимум с двумя аминопропильными группами. Естественно, что с уменьшением поверхностной концентрации лиганда доля таких благоприятных для координации металла центров будет уменьшаться, что и обуславливает ухудшение сорбционных свойств рассматриваемых ХМК. При одной и той же поверхностной концентрации аминопропильных групп сорбция палладия на $NH_2:Pr-C$ несколько выше, чем на NH_2-C (рис. 2), что может быть обусловлено как увеличением pK_a аминопропильных групп, так и их более равномерным распределением на поверхности.

Изучение протолитических свойств меркаптопропильных групп на сорбентах $SH-C$ и $SH:Pr-C$ усложняется тем, что меркаптосоединения являются слабыми кислотами ($pK_{C_2H_5SH} = 10.6$ [15]), и значения их pK_a определить потенциометрически сложно, так как при титровании меркаптопропильных групп растворами щелочей они могут взаимодействовать с силанольными группами, значения pK_a которых составляют около 4 [16]. Поэтому в качестве характеристики, определяющей протолитические свойства $-SH$ групп, мы воспользовались равновесным значением pH при контакте 0.1 г сорбента с 50 см³ бидистиллированной воды. Оказалось, что при одной и той же концентрации привитых меркаптопропильных групп pH растворов с $SH:Pr-C$ выше по сравнению с $SH-C$ неза-

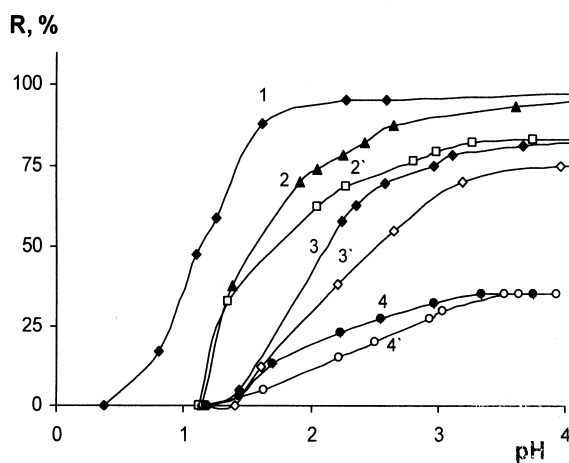


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $Pd(II)$ от pH на сорбентах NH_2-C с концентрацией аминопропильных групп, ммоль/г: 0.85 (1), 0.46 (2'), 0.25 (3'), 0.14 (4') и на $NH_2:Pr-C$ с концентрацией аминопропильных групп, ммоль/г: 0.46 (2), 0.26 (3) и 0.14 (4). $m_{сorb} = 0.1$ г, $V = 25$ см³, $t = 20$ °C.

висимо от степени заполнения поверхности. В случае сорбентов SH : Pr-C, у которых обе привитые группы расположены перпендикулярно либо наклонно относительно поверхности кремнезема (схема б), с уменьшением степени заполнения поверхности меркаптопропильными группами и одновременным увеличением количества пропильных групп pH растворов возрастает. Это можно объяснить тем, что в присутствии гидрофобных пропильных групп на поверхности создается среда, препятствующая взаимодействию меркаптогрупп с водой. Пропильные группы играют роль локального "поверхностного разбавителя" с низкой диэлектрической проницаемостью, что и обуславливает уменьшение степени электролитической диссоциации поверхностных меркаптопропильных групп.

Прочность комплексов палладия с серосодержащими лигандами значительно выше азотсодержащих [17]. Это прослеживается и при сравнении сорбционной способности меркаптопропильных и аминпропильных силикагелей. Если количественная сорбция палладия на $\text{NH}_2\text{-C}$ происходит только при $\text{pH} > 1$, то на SH-C сорбентах количественное извлечение палладия достигается даже из 5 М растворов HCl [18]. Отражается это и на составе комплексов, образующихся на поверхности этих сорбентов при насыщении палладием. Как указывалось выше, на поверхности $\text{NH}_2\text{-C}$ палладий при полном заполнении поверхности координируется с двумя лигандами, в то время как на поверхности SH-C образуется комплекс эквимолекулярного состава. Как видно из рис. 3, молярное соотношение L : M в области насыщения поверхности сорбента палладием близко к единице как на SH-C, так и на SH : Pr-C, и не зависит от поверхностной концентрации меркаптопропильных групп.

При низких концентрациях Pd(II) в растворе (область Генри) на поверхности рассматриваемых SH-C реализуются комплексы с более высоким координационным числом, что и обеспечивает высокие (>99.9 %) степени извлечения палладия (рис. 3). По всей видимости, с увеличением поверхностной концентрации меркаптопропильных групп увеличива-

ется доля комплексов с высоким координационным числом по отношению к привитому лиганду, в том числе координационно насыщенным соединений ($\text{Pd} : \text{S} = 1:4$). Подтверждением этому служат спектры диффузного отражения сорбированного Pd (II) одинаковой концентрации (C_{Pd}^{K}) на SH-C и АПТМС с различной концентрацией ковалентно связанных с поверхностью лигандов (C_{L}), при условии, что $C_{\text{L}} \gg C_{\text{Pd}}^{\text{K}}$. Как видно из рис. 4, интенсивность окраски сорбентов при одной и той же поверхностной концентрации металла возрастает с увеличением концентрации привитых лигандов.

Подобное влияние концентрации групп на

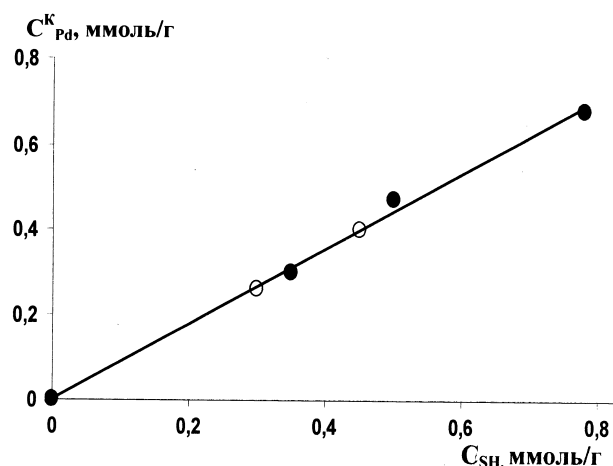


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости сорбентов SH-C (●) и SH : Pr-C (○) по отношению к Pd(II) от концентрации меркаптопропильных групп на их поверхности.

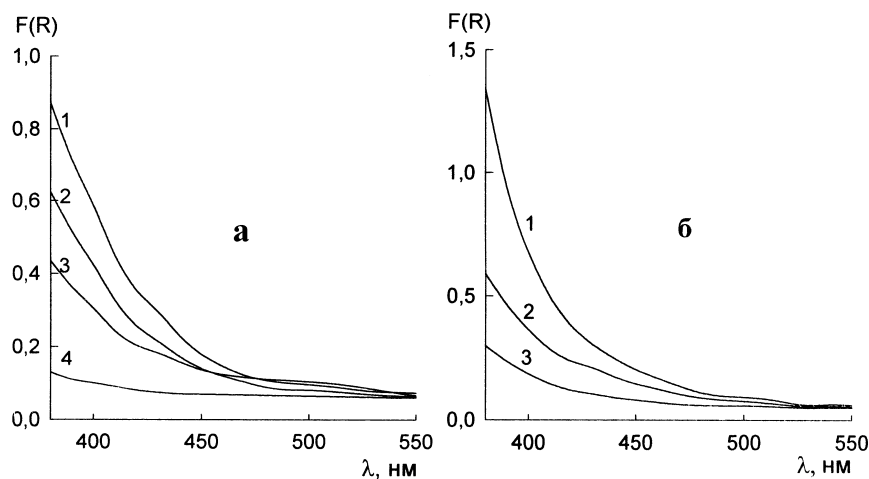
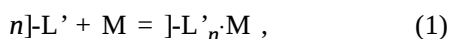


Рис. 4. СДО комплексов палладия (II), образующихся на поверхности МПС (а) и АТМС (б) с различным количеством привитых групп: $C_{\text{групп}}$, ммоль/г: 0.87 (1), 0.27 (2), 0.11 (3) (а); 0.55 (1), 0.30 (2), 0.12 (3) (б). C_{Pd} , мг/г: 5 (1–3), 0 (4); 0.1 г сорбента, 2 М HCl.

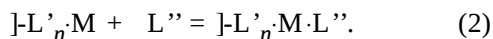
спектроскопические характеристики поверхностных комплексов наблюдалось нами и в случае сорбции рутения (III) кремнеземами, химически модифицированными различным количеством N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп [8].

Проведенные нами исследования, а также данные работ [6, 7] достаточно убедительно свидетельствуют о том, что на поверхности ХМК возможно образование не только комплексов состава ML либо ML_2 , но и комплексов с $n > 2$. Вероятность их образования возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых лигандов при сохранении условия $C_L \gg C_M^k$.

Возможность образования координационно насыщенных по отношению к привитому лиганду комплексов металлов в области Генри может существенно сказываться на образовании поверхностных смешанолигандных комплексов типа $\text{J-L}'_n\text{M}\cdot\text{L}''$. Синтез таких комплексов происходит в две стадии: в процессе сорбции металла на поверхности ХМК образуются комплексы состава:



затем сорбент обрабатывают раствором лиганда L'' , в процессе обработки на поверхности образуется смешанолигандный комплекс:



Как указано в работе [19], чем выше устойчивость комплексов ML' и чем ниже она для комплексов ML'' в растворах, тем больше возможность образования поверхностного смешанолигандного комплекса. Соответственно, необходимым условием образования таких комплексов является координационная ненасыщенность металла в поверхностном комплексе (1).

При сорбции палладия на поверхности силикагелей с привитыми серосодержащими лигандами с увеличением их поверхностной концентрации возрастает вероятность образования (в области Генри) поверхностных координационно насыщенных комплексов палладия ($\text{Pd} : \text{S} = 1:4$). Существование таких координационно насыщенных комплексов палладия, в свою очередь, ограничивает образование соответствующих смешанолигандных комплексов $\text{J-L}'_n\text{Pd}\cdot\text{L}''_{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$.

Подтверждение образования смешанолигандных комплексов палладия с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера (ТКМ), образующем с палладием интенсивно ок-

рашенные комплексы с максимумом поглощения при 540–550 нм, приведено на рис. 5. Интенсивность полосы поглощения в СДО при 540 нм, как видно из рисунка, при одной и той же концентрации палладия на поверхности уменьшается с увеличением концентрации меркаптопропильных групп. Данный эффект обусловлен возрастанием доли координационно насыщенных поверхностных комплексов палладия $\text{J-L}''_4\text{Pd}$ на поверхности SH-C и отсутствием координации внешнего лиганда — ТКМ. Слабая полоса поглощения при 620 нм (кривая 4) принадлежит окисленной форме ТКМ.

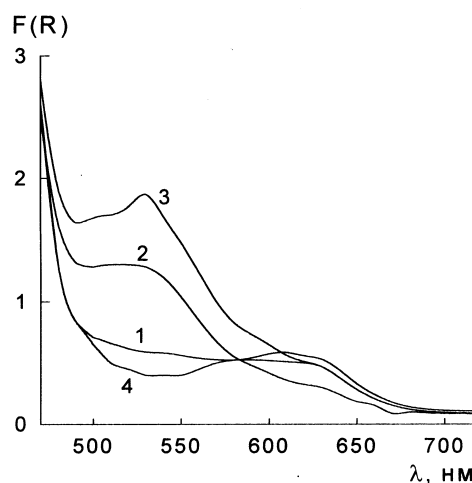


Рис. 5. СДО смешанолигандных комплексов палладия (II) с меркаптопропильными группами и тиокетоном Михлера на поверхности МПС. $C_{\text{групп}}$, ммоль/г: 0,87 (1), 0,27 (2), 0,11 (3). C_{Pd} , мкг: 5 (1–3), 0 (4); 0,1 г сорбента.

Таким образом, образование комплексов с различным количеством координированных лигандов, ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема, оказывает существенное влияние на составы образующихся поверхностных смешанолигандных комплексов и их спектроскопические характеристики, что в свою очередь будет оказывать значительное влияние на метрологические характеристики сорбционно-фотометрических методов с их использованием.

РЕЗЮМЕ. Всупереч домінуючій в літературі думці про утворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК) лише комплексів $\text{J-L}'_n\text{M}$ з $n = 1$ або 2, показано, що Pd(II) в області Генрі може утворювати з прищепленими амінопропільними та меркаптопропільними групами і комплекси більш складного складу ($n > 2$). Імовірність утворення таких комплексів, аж до координаційно насичених, зростає зі збільшенням поверх-

невої концентрації прищеплених лігандів, що обумовлює погану відтворюваність сорбційних властивостей різних партій ХМК, а також сорбційно-фотометричних характеристик у випадку утворення забарвлених поверхневих комплексів.

SUMMARY. It was shown, that Pd(II) in the Henry region can form complexes with grafted aminopropyl and mercaptopropyl groups $\text{J-L}_n\text{M}$ with more complicated composition ($n > 2$) regardless of the dominant literature consideration about the formation of its complexes only with $n = 1$ or 2 , on the surface of chemically modified silica gels (CMS). Probability of the formation of such complexes, up to the coordinative saturated, enhances with the increase of superficial concentration of grafted ligands, what causes bad repeatability of the sorption properties of different sets of CMS, as well as of the sorption-photometric characteristics in case of the formation of coloured superficial complexes.

1. Рунов В.К., Стрелетова Т.В., Пуховская В.М. и др. // Журн. аналит. химии. -1993. -**48**, № 11. -С. 43.
2. Рунов В.К., Стрелетова Т.В., Трофимчук А.К. и др. // Там же. -1994. -**49**, № 7. -С. 680.
3. Лосев В.Н., Рунов В.К., Стрелетова Т.В. и др. // Там же. -1994. -**48**, № 12. -С. 1915.
4. Змиевская И.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. -М., 1988.
5. Химия привитых поверхностных соединений / Под

ред. Г.В. Лисичкина. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.

6. Яцимирский К.Б., Филиппов А.П., Карпенко Г.А. // Докл. АН СССР. -1980. -**251**, № 3. -С. 652.
7. Филиппов А.П., Затовский В.М., Карпенко Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1981. -**17**, № 3. -С. 363.
8. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Трофимчук А.К. // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология. -2006. -**49**, № 2. -С. 33.
9. Trokhimchuk A.K., Tsyganovich E.A., Losev V.N., Buyko E.V. // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -Р. 461.
10. Лосев В.Н. Автореф. ... докт. хим. наук. -Томск, 2007.
11. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. // Коллоид. журн. -2004. -**66**, № 1. -С. 88.
12. Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 51.
13. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
14. Гинзбург С.И., Езерская И.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
15. Нейланд О.Я. Органическая химия. -М.: Высш. шк., 1990.
16. Айлер Р. Химия кремнеземов. -М.: Мир, 1982. -Ч.1, 2.
17. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
18. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 2. -С. 146.
19. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К. // Там же. -1993. -**48**, № 9. -С. 1514.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Научно-исследовательский центр "Кристалл", Россия

Поступила 02.06.2011

УДК 541.141

Е.М. Хоменко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЫ NOBr МЕТОДАМИ ab initio

Проведена оптимизация геометрии для основного и первого возбужденного триплетного состояний молекулы NOBr , рассчитаны колебательно-вращательные константы, а также интенсивности инфракрасного спектра поглощения методом многоконфигурационного самосогласованного поля в разных базисных наборах. Обсуждено влияние бирадикальной структуры триплетного состояния молекулы NOBr на реакцию рекомбинации $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{OH}$.

ВВЕДЕНИЕ. Участие галогенсодержащих соединений в фотокаталитическом цикле разложения озона в стратосфере стало объектом многочисленных исследований их спектроскопических ха-

рактеристик, фотохимии и реакционной способности этих молекул. Для понимания явлений, связанных с разрушением озонового слоя в стратосфере, необходимой становится детальная информа-

© Е.М. Хоменко, 2011

ция о константах скоростей большого ряда реакций, важное место среди которых занимают именно реакции с участием хлор- и бромсодержащих оксидов и кислот. Однако во многих случаях экспериментальное определение спектроскопических параметров для электронно-возбужденных состояний этих молекул, а также исследование механизмов реакций в газовой фазе, протекающих через стадии образования короткоживущих интермедиатов, значительно усложнено из-за низкой энергии диссоциации и преддиссоциативного характера молекул. В связи с этим важным инструментом исследования становятся именно квантово-химические расчеты электронной структуры, колебательных частот и ряда электрических, магнитных и вращательных свойств галогенсодержащих соединений с учетом релятивистских эффектов.

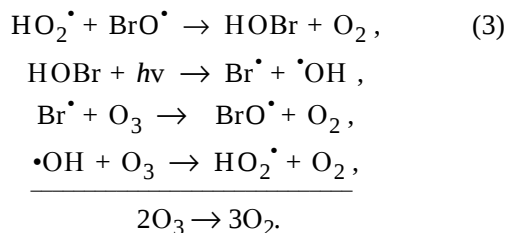
Спектроскопические исследования гипобромной кислоты, полученной в результате быстрой экзотермической реакции радикалов $\text{OH}^\bullet$ с молекулярным бромом



показывают, что константа скорости реакции (1) при 298 К составляет $k_1 = (4.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$ [1]. Причем реакция (1) в температурной области 262—303 К протекает с незначительной энергией активации, что составляет приблизительно 1 ккал/моль. При исследовании ультрафиолетового спектра поглощения газообразной HOBr обнаружено, что более чем 97 % радикалов $\text{OH}^\bullet$, генерирующихся фотолизом H_2O_2 , при комнатной температуре расходуется по реакции (1) и менее чем 3 % — по реакции



Реакцию с участием радикалов $\text{HO}_2^\bullet + \text{BrO}^\bullet$, приводящую к образованию гипобромной кислоты, следует учитывать при моделировании процессов, происходящих в атмосфере и принимающих участие в разрушении стратосферного озона:



Необходимо отметить, что реакция $\text{HO}_2^\bullet + \text{BrO}^\bullet$ протекает главным образом по направле-

нию (3), вклад реакции



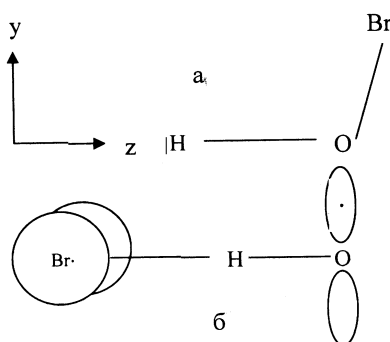
является незначительным, поскольку соотношение констант скоростей $k_3 : k_4$ не превышает 0.004 при 298 К [2]. Энергия активации реакции (3) составляет около –1 ккал/моль, но константы скорости, полученные при 298 К разными авторами, несколько отличаются и находятся в пределах $(1.4\text{—}3.4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$ [3].

Анализ литературных источников показал, что в литературе недостаточно данных по спектроскопии, электронным, магнитным и вращательным свойствам HOBr . Также известно, что спектр поглощения газообразной HOBr в области 200—420 нм впервые был исследован в работе [4], и найдены две бесструктурные полосы с максимумом около 280 нм (сечение $\sigma = (3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$) и около 350 нм ($\sigma = 6.1 \pm 1.0 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$). Позже была обнаружена третья полоса поглощения HOBr около 440 нм ($\sigma = 9 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$), отнесенная предварительно к триплетному состоянию молекулы [5]. Данное предположение было подтверждено нашими предыдущими квантово-химическими расчетами методами *ab initio* спектра поглощения молекулы HOBr с учетом спин-орбитального взаимодействия (COV) в рамках теории отклика [6]. Согласно данным работы [7], спектр HOBr при 295 К характеризуется тремя широкими полосами с максимумами при 284, 351 и 457 нм и сечениями σ ($25.0 \pm 1.2 \cdot 10^{-20}$, $(12.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-20}$ и $(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ соответственно. Предыдущими квантово-химическими расчетами было показано, что поглощение HOBr в длинноволновой области должно существенно влиять на скорость фотолиза кислоты [8].

В данной работе проведена оптимизация геометрии для основного и первого возбужденного триплетного состояний молекулы HOBr , рассчитаны колебательно-вращательные константы, а также интенсивности инфракрасного спектра поглощения методом многоконфигурационного самосогласованного поля (МК ССП) в базисном наборе Садлея и проведено сравнение с результатами расчетов в других базисах. Полученные нами спектроскопические параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными.

МЕТОД РАСЧЕТА. Оптимизация геометрии для основного синглетного состояния X^1A' молекулы HOBr проведена методом МК ССП с использованием расширенного базисного набора Садлея [9], который включал набор орбиталей $(15s12p9d)/[9s$

7p4d] для атома брома. Расчеты спектральных свойств молекулы НОВг выполнены в таком же приближении с учетом квадратичных функций отклика. Общее число атомных орбиталей (АО), включенных в расчет, составляет 83. Для сравнения результатов проведены расчеты молекулы гипобромной кислоты с использованием меньших базисов VDZ Алриха [10] и 3-21 G [11]. Причем базис VDZ Алриха включает набор орбиталей (14s10p5d)/[5s4p2d] для атома брома с меньшими наборами для атомов водорода и кислорода. Общее количество АО составляет 38. Базисный набор 3-21G также является не расширенным (12s9p3d)/[5s4p1d] набор орбиталей для атома брома) и включает в целом 33 АО. Все расчеты по методу МК ССП выполнены с использованием программы Дальтон [12]. Выбор осей и геометрия для молекулы НОВг в основном состоянии (а) и первом возбужденном триплетном состоянии с оптимизированной геометрией (б) представлены на рисунке.



Выбор осей и геометрия молекулы НОВг (а); бирадикальная структура нижнего триплетного состояния при равновесной геометрии (б).

Вначале был проведен расчет основного состояния молекулы НОВг по методу Хартри–Фока (ХФ) для замкнутой оболочки, на основе которого строилась теория возмущения Меллера–Плессета второго порядка (МП2). Заселенности натуральных орбиталей, полученные по методу МП2, в дальнейшем использовались для выбора полного активного пространства (ПАП) в методе МК ССП.

В методе ХФ электронная конфигурация молекулы НОВг при равновесной геометрии основного состояния может быть представлена как

$$1^1A' = (\text{ост})^{30} (12a')^2 (13'a)^2 (14a')^2 (5a'')^2 (15a')^2 (16a')^2 (6a'')^2. \quad (5)$$

Причем орбитали остова плюс нижняя заня-

тая валентная орбиталь, 12a' молекулярная орбиталь (МО) с низкой энергией (1.39 а.о.), описывающая главным образом 2s-АО кислорода, были неактивными во всех МК ССП расчетах. Другие занятые МО (4,2) и три свободные МО (2,1) включены в ПАП для МК ССП расчета (12 электронов на 9 орбиталях), что соответствует 3560 конфигурациям $1^1A'$ -симметрии для основного состояния. Исключение нижних по энергии занятых валентных орбиталей практически не влияет на результаты расчетов спектральных характеристик. Поэтому оптимизация геометрии выполнена в вышеописанном ПАП.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА. В табл. 1 представлены результаты расчета основного и первого возбужденного триплетного состояний молекулы НОВг при полной оптимизации геометрии по методу МК ССП с использованием разных базисных наборов и в сравнении с экспериментальными данными [13, 14].

Из анализа табл. 1 можно сделать вывод, что используемые нами базисные наборы 3-21G [11] и VDZ Алриха [10] лишь незначительно переоценивают длины связей в молекуле НОВг, однако результаты расчета геометрии молекулы в более расширенном базисном наборе Садлея [9] достаточно хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [13, 14]. Молекула НОВг представляет собой почти симметричный вытянутый волчок с дипольным моментом молекулы, равным 1.384 D [14].

Частоты колебаний в ИК-спектре и ИК-интенсивности молекулы НОВг наилучшим образом воспроизведены результатами расчетов по методу МК ССП в базисе Садлея (табл. 1).

Проведенный нами МК ССП расчет с использованием базисного набора Садлея дает значения полной энергии молекулы НОВг в основном синглетном состоянии -2647.88932 а.е., что является самым низким значением среди других используемых нами базисов и занимает промежуточный результат между расчетами методами ХФ и МП2. Известно, что полная энергия по методу МП2, в которой учтены корреляционные поправки от всех орбиталей данного базиса, как правило, лежит намного ниже, чем все другие значения методов учета корреляции, которые не базируются на теории возмущения. Несмотря на то, что замкнутая оболочка, полученная в методе ХФ, является достаточно близкой к истинной волновой функции, учет корреляции по методу МК ССП дает значитель-

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов геометрических параметров, колебательных частот и ИК-интенсивностей для основного синглетного X^1A' и первого нижнего возбужденного триплетного $1^3A''$ состояний молекулы $HOBr$

Базисный набор	r_{O-H}	r_{O-Br}	$\angle HOBr$	$\nu_{1,O-H}$	$\nu_{2,колеб}$	$\nu_{3,Br-O}$	$-E_{полн}$
Основное состояние, $1^1A'$							
3-21G	1.0076	1.941	101.92	3334.6 (8.3)	1226.1 (41.4)	534.5 (3.4)	2635.11549
Алрих VDZ	1.000	1.953	103.56	3434.4 (52.8)	1185.5 (33.4)	506.3 (2.2)	2647.47392
Садлей	0.964	1.849	102.82	3918.0 (59.1)	1181.5 (31.5)	603.0 (2.3)	2647.88932
Эксперимент ^a	0.961	1.834	102.3	3614.9	1162.6	620.2	
Первое возбужденное триплетное состояние, $1^3A''$							
3-21G	1.0173	8.9802	0	3171.27 (32.62)	—	—	2635.03880
Алрих VDZ	0.9763	3.9880	0	3761.8 (42.09)	145.86 (195.00)	59.39 (0.15)	2647.42068
Садлей	0.9852	4.0059	0	3358.2	138.2	52.3	2647.80453

П р и м е ч а н и я. r — Межмолекулярное расстояние, Å; $\angle HOBr$ — валентный угол, град.; $\nu_{1,O-H}$, $\nu_{3,Br-O}$ — частоты валентного колебания, cm^{-1} ; ν_2 — частота деформационного колебания, cm^{-1} ; ИК-интенсивности приведены в скобках, км/моль; $E_{полн}$ — полная энергия молекулы, а.е.; ^a — экспериментальные данные с вращательного спектра молекулы $HOBr$ [13, 14].

ное понижение полной энергии молекулы, а также существенно влияет на результаты оптимизации геометрии и ИК-частоты колебаний.

Необходимо отметить, что абсолютный минимум для нижнего возбужденного триплетного $1^3A''$ состояния получен оптимизацией геометрии по методу МК ССП и соответствует колебанию связи $O-Br$ до тех пор, пока значение угла $\angle HOBr$ станет равным нулю. При этом происходит разрыв связи $O-Br$, что приводит к образованию бирадикальной структуры $Br-OH$ (рисунок, б). Такой процесс образования бирадикала был рассчитан в базисном наборе 3-21 G с одновременной оптимизацией геометрии по методу МК ССП, однако более точные результаты получены в более расширенном базисном наборе Садлея. Рассчитанная нами в базисном наборе Садлея частота деформационного колебания ν_2 для нижнего триплетного состояния $HOBr$ составляет 138.2 см^{-1} (табл. 1) и является значительной для слабого межмолекулярного комплекса, в то время как ν_3 , полученная равной 52.3 см^{-1} , есть типичной частотой для межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса. Частота деформационного колебания для бирадикала предсказана нами достаточно интенсивной в его ИК-спектре (табл. 1). Полученная нами радикально-подобная структура триплетного состояния $HOBr$ может быть важной для реакций ре-

комбинации $Br(^2P) + OH$ и процесса (3), поскольку по статистическому фактору столкновение двух радикалов в триплетных состояниях является более вероятным процессом, чем подобное столкновение для двух синглетных радикалов (3:1). Слабосвязанная радикальная триплетная пара, образованная в результате медленных столкновений в холодной стратосфере, является метастабильной структурой. Ее можно охарактеризовать как квази-вырожденное состояние с достаточно большими значениями матричных элементов СОВ между синглетным $1^1A''$ и триплетным $1^3A'$ состояниями. Это дает основание предполагать, что синглет-триплетный $1^3A' \leftarrow 1^1A''$ переход может оказывать существенное влияние на общее увеличение константы скорости реакции рекомбинации.

Также в работе проведен расчет по методу МК ССП в базисном наборе 3-21 G вращательных констант для основного состояния молекулы $HOBr$, результаты которого приведены в табл. 2 в сравнении с экспериментальными данными [14].

Анализ полученных результатов для эффективных вращательных констант (табл. 2) показывает, что рассчитанная константа A для основного колебательного состояния молекулы $HOBr$ отличается на 1.8 см^{-1} от экспериментального значения, а для вращательных констант B и C эта разница составляет только 0.35 см^{-1} .

Т а б л и ц а 2

Результаты расчетов вращательных констант (см^{-1}) для основного состояния молекулы HOBr методом МК ССП в базисе 3-21 G

Вращательные константы	Расчет методом МК ССП	Экспериментальные данные [14]
A	18.564	20.4559
B	0.315	0.352
C	0.310	0.346

Таким образом, проведенный нами квантово-химический расчет по методу МК ССП дает значения геометрических параметров, колебательных частот, вращательных констант и ИК-интенсивностей, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Полученные результаты дают основание утверждать, что с помощью этого метода можно рассчитать реакционную способность молекул, принимающих участие в фотокалалитическом цикле разложения озона.

РЕЗЮМЕ. Проведено оптимізацію геометрії для основного і першого збудженого триплетного станів молекули HOBr, розраховано коливально-обертальні константи, а також інтенсивності інфрачервоного спектру поглинання методом багатоконфігураційного самоузгодженого поля в різних базисних наборах. Обговорено вплив бірадикальної структури триплетного стану молекули HOBr на реакцію рекомбінації $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{OH}$.

SUMMARY. The optimization of geometry for the ground and the first excited triplet states of HOBr molecule is spent. The vibrational and rotational constants and al-

so infra-red absorption spectrum intensities have been calculated by multi-configuration self-consistent field method in the different basis sets. The influence biradical structure of triplet state of the molecule HOBr on reaction of recombination $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{H}$ is discussed.

1. Poulet G., Laverget G., Le Bras G. // Chem. Phys. Lett. -1983. -**94**. -P. 129—132.
2. Bedjanian Y., Riffault V., Poulet G. // J. Phys. Chem. A. -2001. -**105**. -P. 3167—3175.
3. Cronkhite J.M., Stickej R.E., Nicovich J.M., Wine P.H. // Ibid. -1998. -**102**. -P. 6651—6659.
4. Orlando J.J., Burkholder J.B. // J. Phys. Chem. -1995. -**99**. -P. 1143—1150.
5. Barnes R.J., Look M., Coteman J., Sinha A. // Ibid. -1996. -**100**. -P. 453—457.
6. Minaev B.F. // J. Phys. Chem. A. -1999. -**103**. -P. 7294—7309.
7. Ingham T., Bauer D., Landgraf J., Crowley J.N. // Ibid. -1998. -**102**. -P. 3293—3298.
8. Minaev B.F., Agren H. // J. Mol. Struct. (Theochem). -1999. -**492**. -P. 53—66.
9. Sadlej A.J. // Theor. Chim. Acta. -1991. -**79**. -P. 123—125.
10. Schafer J., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. -1992. -**97**. -P. 2571—2577.
11. Gordon S., Binkley J.S., Pople J.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -**104**. -P. 2797—2808.
12. Helgaker T., Jensen H.J.Aa, Joergensen P., Olsen J., Ruud K., Agren H., Andersen T., Bak K.L., Bakken V., Christiansen O., Dahle P., Dalskov E.K., Enevoldsen T., Fernandez B., Heiberg H., Hettrema H., Jonsson D., Kirpekar S., Kobayashi R., Koch H., Mikkelsen K.V., Norman P., Packer M.J., Saue T., Taylor P.R., Vahtras O. Dalton release 2.0. 2005. An Electronic Structure Program.
13. Cohen E.A., McRae G.A., Yan T.L. et al. // J. Mol. Spectrosc. -1995. -**173**. -P. 55—61.
14. Koga Y., Takeo H., Kondo S. et al. // J. Mol. Spectrosc. -1989. -**138**. -P. 467—481.

УДК 541.135

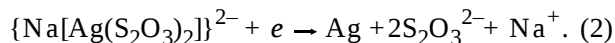
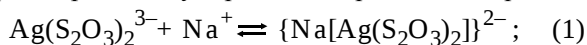
Э.А. Стезержанский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОННОЙ ПАРЫ $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Методами гидродинамической вольтамперометрии и потенциометрии с Na^+ -селективным электродом изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из водных растворов, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} AgClO_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2S_2O_3$ (соотношение $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) и разное количество перхлората натрия ($C_{Na^+} = 0.05\text{--}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Токи обмена восстановления комплексов серебра ($\lg i_0 = -4.00 \text{--}-3.20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) и значения коэффициентов переноса α ($0.11\text{--}0.39$) зависят от концентрации катионов натрия. Первый порядок электрохимической реакции по ионам натрия определен из зависимостей токов обмена и токов прямой реакции при постоянном потенциале от равновесной концентрации катионов Na^+ . В диапазоне концентраций ионов натрия $0.05\text{--}0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ среднее координационное число разряжающегося иона k близко к единице. Электрохимически активным комплексом при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является ионная пара $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$.

ВВЕДЕНИЕ. Изучение особенностей электродных процессов в тиосульфатных растворах представляет интерес в связи с применением тиосульфатных солей в качестве нетоксичного компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии золота и серебра [1], а также разработкой технологии рациональной утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов.

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра зависит от концентрации катионов натрия, введенных в раствор в качестве катионов фоновой электролиты [2—4]. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при соотношении $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$, где в объеме раствора преобладает комплекс $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, изучено нами в растворах, содержащих диметилформамид и карбамид [3, 4]. Введение в водные растворы амидов изменяет структуру этих растворов и сольватацию ионов. Установлено, что электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является внешнесферный ассоциат (ионная пара — ИП) $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$, образование которого предшествует реакции переноса электрона:



Целью данной работы является изучение кинетики электрохимического восстановления ионной пары $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} AgClO_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2S_2O_3$ (соотношение $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) и разное количество перхлората натрия $NaClO_4$. Аналитическая концентрация ионов Na^+ составляла $0.05\text{--}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Необходимое значение кислотности растворов ($pH 9.5 \pm 0.3$) создавали добавлением гидроксида натрия. Растворы готовили из реактивов квалификации ч.д.а. и бидистиллированной воды.

Исследование кинетики восстановления комплексов серебра проводили методом вращающегося дискового серебряного электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимического датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли на персональном компьютере с помощью программы IPC2000. Равновесную концентрацию ионов натрия Na^+ измеряли иономером И-160 МИ и натрий-селективным электродом ЭЛИС-112Na (Измерительная техника ИТ, РФ). Перед измерениями ион-селективный электрод выдерживали в $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе $NaCl$ в течение 1 сут.

Диаметр дискового серебряного поликристаллического электрода 3 мм. Электрод сравнения — хлоридсеребряный электрод с насыщенным раствором $NaCl$, вспомогательный электрод — платиновая проволока. Поляризационные кривые снимали в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5 ^\circ C$ в атмосфере аргона. Ско-

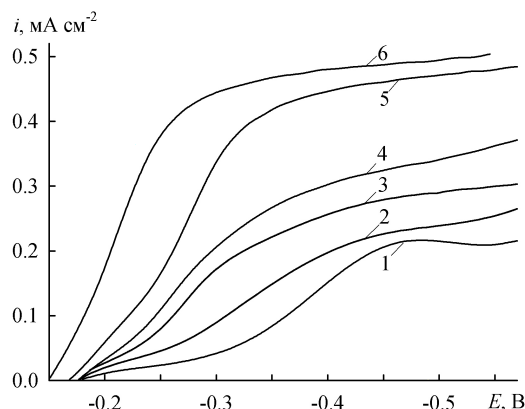


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра в растворах, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ AgClO₄, 25 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и разное количество NaClO₄, моль·л⁻¹: 1 — 0.050; 2 — 0.069; 3 — 0.092; 4 — 0.123; 5 — 0.249; 6 — 1.000. $n = 1000$ об·мин⁻¹; $v = 5$ мВ·с⁻¹.

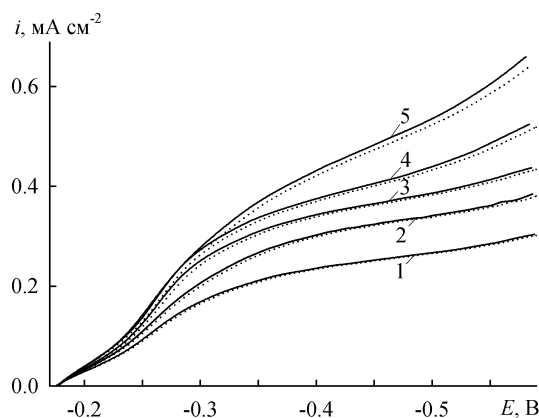


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра с учетом и без учета (пунктир) омических потерь в растворе, содержащем 1 ммоль·л⁻¹ AgClO₄, 25 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и 123 ммоль·л⁻¹ NaClO₄ при разных скоростях вращения электрода, об·мин⁻¹: 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 1500; 4 — 2000; 5 — 2500. $v = 5$ мВ·с⁻¹.

рост развертки потенциала 5 мВ·с⁻¹.

Особенности приготовления растворов, подготовки электродов и обработки поляризационных кривых (учет омических потерь IR) приведены в работах [3, 4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1, 2 приведены поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра, полученные в растворах с разной концентрацией катионов натрия (рис. 1) и при разных скоростях вращения электрода (рис. 2). Рост предельных токов восстановления комплексов серебра при увеличении

концентрации фонового электролита обусловлен уменьшением вклада миграционной составляющей. С увеличением содержания катионов натрия стационарный потенциал (рис. 1) смещается в сторону положительных значений. Такое поведение потенциала характерно для внешнесферного комплексообразования [5].

Для определения параметров реакции электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра разделяли кинетическую i_k и диффузионную i_d составляющие тока, анализируя поляризационные зависимости в координатах $i^{-1} - \omega^{-0.5}$ при разных потенциалах (рис. 3) согласно уравнению [6]

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C\omega^{1/2}}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии; v — кинематическая вязкость; ω — скорость вращения электрода.

Величины i_k определяли при экстраполяции линейных зависимостей $i^{-1} - \omega^{-0.5}$ на ось ординат и представляли в тафельских координатах $\lg i_k - \eta$ для определения токов обмена и коэффициентов переноса α .

Кинетические параметры реакции электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в водных растворах приведены в таблице. Токи обмена восстановления тиосульфатного комплекса серебра и значения коэффициентов переноса зависят от концентрации Na^+ (таблица). На рис. 4 приведены зависимости $\lg i_0$ от логарифма равновесной концентрации ионов натрия $\lg[\text{Na}^+]$. В интервале концентраций C_{Na^+} 0.05—0.25 моль·л⁻¹ порядок p электрохимической реак-

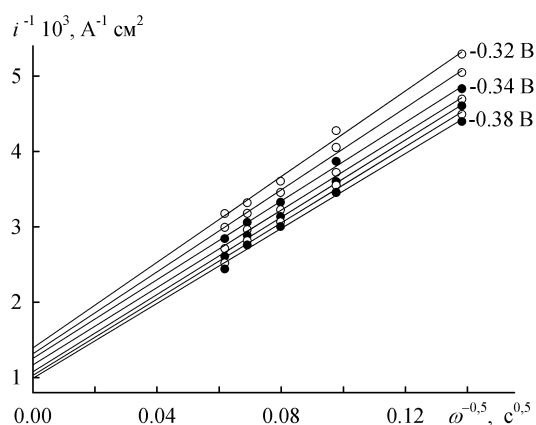


Рис. 3. Зависимости $i^{-1} - \omega^{-0.5}$, полученные при разных потенциалах. Состав раствора, как на рис. 2.

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в водных растворах

C_{Na^+} ммоль·л ⁻¹	$[\text{Na}^+]$	$-E$, В	$-\lg i_{\text{о}_2}$ А·см ⁻²	α	$\frac{\partial \lg i_{\text{o}}}{\partial \lg [\text{Na}]}$	$\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{Na}]}$	k
50	27.5	0.182	4.00	0.39	1.079	0.014	0.94
69	42.9	0.180	3.88	0.11	1.079	0.014	0.87
92	55.2	0.179	3.74	0.13	1.079	0.014	0.87
123	80.3	0.177	3.50	0.15	1.079	0.014	0.88
249	168.4	0.171	3.24	0.18	1.079	0.014	0.88
1000	862.0	0.149	3.20	0.33	0.047	0.031	-0.30

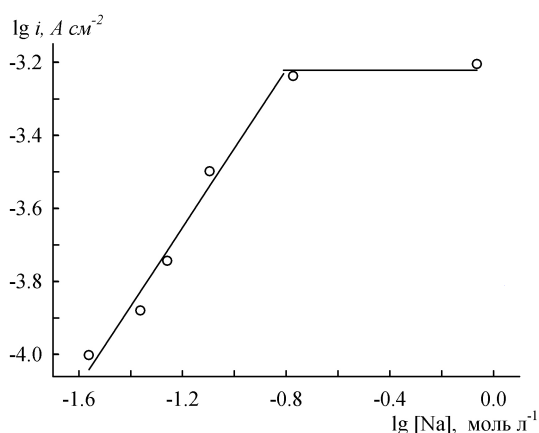


Рис. 4. Зависимость логарифмов токов обмена от логарифма равновесной концентрации ионов натрия.

ции по ионам натрия составляет:

$$p = \frac{\partial \lg i_{\text{o}}}{\partial \lg [\text{Na}]} = 1.08 \approx 1.$$

С увеличением концентрации Na^+ он стремится к нулю. Это свидетельствует о том, что в состав разряжающей комплексной частицы входит катион натрия Na^+ . Так же, как при катодном восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из растворов, содержащих амиды — диметилформамид и карбамид [3, 4], при восстановлении из водного раствора электрохимически активным комплексом является ионная пара $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. Увеличение концентрации катионов Na^+ сдвигает равновесие химической реакции (1) в сторону образования ионной пары $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. Этот внешнесферный комплекс становится доминирующим в растворе и дальнейший рост концентрации Na^+ не влияет на скорость его восстановления, порядок реакции по ионам натрия становится равным нулю.

Среднее координационное число электрохимически активного комплекса k можно определить по уравнению Геришера [7]:

$$k = \frac{\partial \lg i_{\text{o}}}{\partial \lg [\text{Na}]} - (1-\alpha) \frac{zF}{2.303RT} \frac{\partial E}{\partial \lg [\text{Na}]} \quad (4)$$

В диапазоне концентраций ионов натрия 0.05—0.25 моль·л⁻¹ величина k составляет 0.87—0.94 ≈ 1 (таблица). При большей концентрации ионов натрия $k \approx 0$. Уменьшение величины k до нуля при $C_{\text{Na}^+} > 0.25$ моль·л⁻¹ также объясняется образованием доминирующей в объеме раствора ионной пары $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

Среднее координационное число электрохимически активного комплекса k можно также определить при постоянном потенциале из зависимости логарифмов тока прямой реакции $\lg(i_{\text{пр}}i)/(i_{\text{пр}}-i)$ от логарифма равновесной концентрации катионов натрия $[\text{Na}^+]$ по уравнению [8]:

$$\frac{\partial \lg \frac{i_{\text{пр}}i}{1-i/i_d}}{\partial \lg [\text{Na}]} = k - n \quad (5)$$

В уравнении n — среднее координационное число ионной пары, в изучаемой электрохимической системе изменяется от 0 до 1.

Зависимость логарифмов тока прямой реакции $\lg(i_{\text{пр}}i)/(i_{\text{пр}}-i)$, определенных из поляризационных кривых (рис. 1), от логарифма равновесной концентрации катионов натрия $\lg[\text{Na}]$ приведена на рис. 5. Порядки реакции по катионам натрия, полученные при потенциалах -0.20, -0.22, -0.25 и

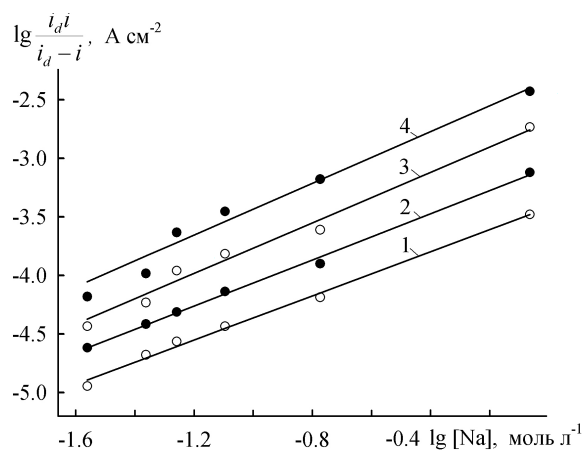


Рис. 5. Зависимости логарифмов токов прямой реакции $\lg i_d i / (i_d - i)$ от логарифма равновесной концентрации ионов натрия $\lg[\text{Na}^+]$, полученные при потенциалах E , В: 1 — -0.20; 2 — -0.22; 3 — -0.25; 4 — -0.28.

–0.28 В, соответственно равны 0.94, 0.99, 1.08 и 1.10. Значение k близко к единице.

Таким образом, электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из водных растворов является ионная пара $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$. Среднее координационное число по катионам натрия этого внешнесферного ассоциата можно рассчитать по известным уравнениям для определения k внутрисферных комплексов.

РЕЗЮМЕ. Методами гідродинамічної вольтамперометрії і потенціометрії з Na^+ -селективним електродом вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла з водних розчинів, що містили $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (співвідношення $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) і різну кількість перхлорату натрію ($C_{Na^+} = 0.05\text{—}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Струми обміну відновлення комплексів срібла ($lg i_0 = -4.00 \text{—}-3.20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) і значення коефіцієнтів переносу α ($0.11\text{—}0.39$) залежать від концентрації катіонів натрію. Із залежностей струмів обміну і струмів прямої реакції при постійному потенціалі від рівноважної концентрації катіонів Na^+ визначено перший порядок електрохімічної реакції по іонах натрію. У діапазоні концентрацій іонів натрію $0.05\text{—}0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ середнє координаційне число іона, що розряджається, k близьке до одиниці. Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів срібла є іонна пара $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$.

SUMMARY. The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from water solutions containing

$1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ratio $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$) and different amounts of sodium perchlorate ($C_{Na^+} = 0.05\text{—}1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. The exchange current of reduction of silver complexes ($lg i_0 = -4.00$ to $-3.20 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) and the values of transfer coefficients ($0.11\text{—}0.39$) depend on the concentration of sodium cations. The first order electrochemical reaction of sodium ions has been determined from the dependence of exchange currents and direct reaction currents at constant potential on the equilibrium concentration of Na^+ cations. The average coordination number of discharging ion k , is 1 in the concentration range sodium ion $0.05\text{—}0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The electrochemically active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes is the ion pair $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Miner. Eng. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.
2. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23–24. -P. 3429—3441.
3. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 46—50.
4. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2011. -77, № 1. -С. 40—43.
5. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Gerischer H. // Z. phys.Chem. -1953. -202. -S. 292—301.
8. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.

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

Поступила 15.06.2011

УДК 543.272.3

С.И. Кричмар, В.М. Безпальченко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР С ИОД-ИОДИДНОЙ СИСТЕМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ДИОКСИДА АЗОТА В ГАЗАХ

Предложена конструкция электрохимического газового сенсора для определения концентрации примеси диоксида азота в атмосфере на уровне в несколько сотен раз ниже ПДК. Электродная система расположена на перфорированном цилиндрическом корпусе, внутри которого находится раствор иодида калия. Электрод сравнения — слой углеродной ткани — расположен под индикаторным электродом, а между ними находится электролитический ключ в виде слоя бумаги. Испытание модели сенсора показало совпадение результатов теоретического расчета чувствительности с опытными данными.

© С.И. Кричмар, В.М. Безпальченко, 2011

ВВЕДЕНИЕ. Контроль за содержанием диоксида азота необходим не только при мониторинге атмосферы рабочей зоны заводов по производству аммиака и азотной кислоты, но и в технологии получения особо чистых газов, где указанная примесь является каталитическим ядом. Поэтому требования к содержанию ее значительно ниже, чем, например, ПДК (5 мг/м^3). Российской промышленностью выпускаются электрохимические газоанализаторы, предназначенные для контроля токсичных газов в воздухе рабочей зоны помещений и открытых площадок, в частности ДАХ-М-хх- NO_2 -10 на содержание диоксида азота с пределом обнаружения 3 мг/м^3 , что в 2 раза чувствительнее ПДК — 5 мг/м^3 [1]. Представляет интерес обнаружение оксидов азота при более низких концентрациях. В работе [2] описан амперометрический датчик на основе нафiona с электродами NiO и углеродным с чувствительностью по диоксиду азота примерно в 50 раз выше, чем в работе [1]. Известен также газовый сенсор, представляющий собой концентрационный гальванический элемент с увлажненными электродами на основе иод-иодидной системы [3]. Предел обнаружения газа составляет $2 \cdot 10^{-7} \% \text{ об.}$, что примерно в 500 раз превышает ПДК. В работах [4, 5] описано использование электрохимической иод-иодидной системы в устройствах для анализа микроколичеств окислителей и восстановителей, в частности диоксида азота, в газах и жидкостях. Предложен способ увеличения чувствительности этих устройств благодаря эффекту электрохимического усиления по току, который реализуется в режиме перемещения электролита по поверхности индикаторного электрода.

Цель данной работы — получить максимальный сигнал в обратимой иод-иодидной электрохимической системе в отсутствие перемещения электролита по поверхности электрода. В качестве такого объекта исследуется газовый сенсор с пористым индикаторным электродом для определения следов диоксида азота.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В предлагаемом конструктивном решении (рис. 1) примесь, сорбированная из газа электролитом, смачивающим индикаторный электрод сенсора, вызывает изменения состояния иод-иодидной системы [6]. По сравнению с приведенной в работе [3], данная конструкция выгодно отличается простотой, так как в ней исключено использование фильтра электрода сравнения. Здесь фильтром является индикаторный электрод и слой бу-

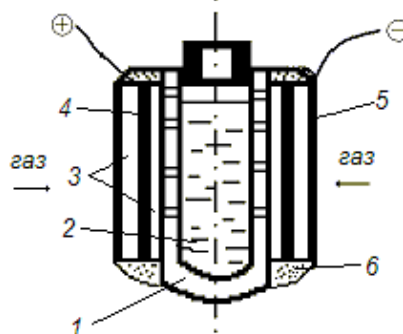
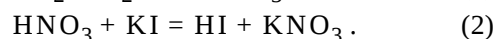


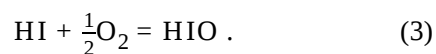
Рис. 1. Сенсор: 1 — перфорированный корпус; 2 — электролит (раствор иодида калия); 3 — электролитический ключ; 4 — электрод сравнения; 5 — индикаторный электрод; 6 — изоляционный материал из акрилонитрила.

маги 3. В качестве корпуса использован пластмассовый шприц на 5 мл, в котором в средней части выполнен ряд отверстий диаметром 2 мм. Электроды представляли собой ленты углеродной ткани ТМП-4. Электролитическим ключом служила прессованная бумага. Сопротивление изготовленного опытного образца в зависимости от температуры составляло 100—160 Ом.

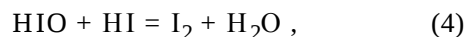
Образующийся в результате взаимодействия с диоксидом азота иод практически полностью электрохимически восстанавливается на индикаторном электроде. На электрод сравнения, расположенный под индикаторным, примесь, таким образом, не воздействует. На индикаторном электроде реакции взаимодействия диоксида азота с водным раствором иодида калия можно записать следующим образом:



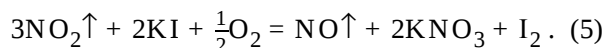
Присутствие кислорода приводит к реакции:



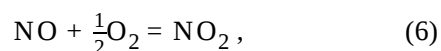
HIO реагирует в свою очередь с HI с образованием молекулярного иода:



Таким образом, суммарная химическая реакция в растворе имеет вид:

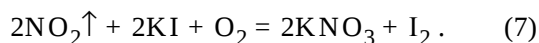


Монооксид азота, немедленно окисляясь до диоксида азота по реакции



снова вызывает реакцию (5).

В итоге имеем:



Избыток кислоты (снижение pH в электролите) приводит к образованию молекулярного иода в растворе иодида калия независимо от наличия в газовой фазе оксидов азота (реакция (4)). Таким образом, повышение кислотности приводит к повышению фонового сигнала. Это явление наблюдалось при испытании различных моделей сенсоров.

Теоретически чувствительность сенсора может быть оценена из следующих соображений. Диоксид азота в присутствии кислорода воздуха реагирует с иодидом калия, вызывая образование эквивалентного количества трииодида согласно реакциям (1)–(7). Теоретическую оценку чувствительности предлагаемого технического решения проведем из соображений, что сенсор представляет собой концентрационный гальванический элемент, включенный в цепь измерителя тока. Величину измеряемого тока I (сигнал) найдем, используя закон Фарадея и второй закон Фика для диффузии трииодид-иона к поверхности волокна радиуса r :

$$I \approx \frac{SzFD(c - c_0)}{\delta}, \quad (8)$$

где I — ток восстановления трииодид-иона на электрод (А) с эффективной поверхностью S , см²; D — эффективный коэффициент диффузии иода, см²/с в пленке жидкости δ , см, покрывающей волокна электрода; z — число электронов, участвующих в процессе электровосстановления; F — число Фарадея; c — концентрация трииодид-иона на внешней границе жидкостной пленки; c_0 — концентрация трииодид-иона на поверхности волокна (моль/см³).

В отличие от систем с электрохимическим усилением по току, используемых нами ранее [4, 5], в этом случае сигнал в приближении будет зависеть только от изменения концентрации трииодид-иона, который восстанавливается на внешнем индикаторном электроде практически полностью.

В данном случае сигнал представляет собой диффузионный ток к индикаторному электроду, который покрыт пленкой жидкости, на поверхности из микровыступов и микровпадин так, что в первом приближении плотность тока i может быть рассчитана по второму закону Фика, как на полусфере. Вспомогательный электрод, расположенный под слоем бумаги, благодаря высокой концентрации иодид-иона практически не поляризу-

ется. В этом случае

$$I = Si \approx \frac{SzFD}{r} c$$

в предположении, что непосредственно на поверхности электрода концентрация трииодид-иона c_0 практически равна нулю.

Если считать, что примесь, например, диоксида азота полностью реагирует на границе раздела фаз газ—жидкость с образованием иода, то тогда концентрация иода c связана с концентрацией примеси в газовой фазе c_Γ соотношением $c = c_\Gamma/V_m$, где V_m — молярный объем, моль/см³; c_Γ — относительная концентрация загрязнителей в газе, см³/см³. Тогда формула (8) приобретает вид:

$$I = \frac{SzFDc_\Gamma}{rV_m}.$$

Оценим чувствительность сенсора σ по соотношению $\sigma = c_\Gamma/I$.

Если $F=96500$ Кл/моль, $V_m=2.24 \cdot 10^4$ см³/моль, $z=2$, $D \approx 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с для водных электролитов, $\delta \approx r \approx 1 \cdot 10^{-2}$ см, $S \approx 10$ см², то $\sigma \approx 10$ А⁻¹. Для испытанной модели рабочая площадь индикаторного электрода измерена через емкость двойного электрического слоя в 0.01 моль/л растворе хлорида калия по отношению к емкости единичного волокна, для которого рабочая поверхность одного сантиметра равна $2\pi r$.

В таблице приведены сравнительные данные характеристик сенсора при определении диоксида азота в воздухе.

Сравнительные характеристики сенсора

Сопротивление, Ом	Величина сигнала, 10^{-7} А	Концентрация диоксида азота, % об.		Чувствительность, % об./А	
		Теория	Опыт	Теория	Опыт
110	6.0	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	10	8.33
105	11.2	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	10	8.93
120	8.4	$8.4 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	10	11.9
118	18.0	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	10	11.11
160	13.2	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	10	30.3

Опыты проведены в камере для моделирования атмосферы (рис. 2) в разные дни при комнатных температурах в пределах 18–25 °С. Среднеквадратичная ошибка из 5 параллельных измерений газовой смеси с концентрацией диоксида азота $5.0 \cdot 10^{-6}$ % об. составляет 6 %. Исходя из данных

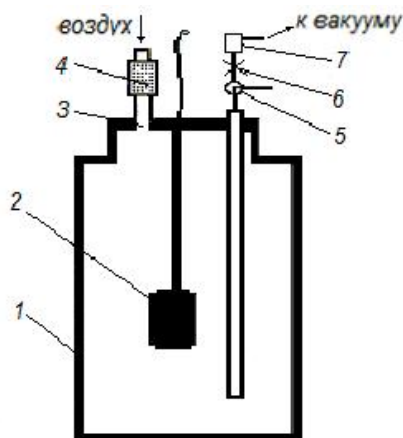
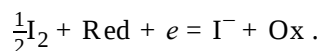


Рис. 2. Камера для моделирования атмосферы: 1 — стеклянный сосуд объемом 10 л; 2 — сенсор; 3 — отверстие для поступления очищенного воздуха и ввода пробы концентрированного газа; 4 — фильтр; 5 — трехходовой кран; 6 — регулируемый дроссель; 7 — измеритель скорости газа.

таблицы, предел обнаружения находится на уровне 10^{-7} % об. (с допустимой ошибкой 30 %).

Предложенное конструктивное решение позволяет согласно теоретическим оценкам полностью преобразовать концентрацию в газе в полезный сигнал. При дальнейшем усовершенствовании конструкции сенсора может быть достигнут предел обнаружения до 10^{-9} % об., что важно для современных технологий получения особо чистых газов. Следует отметить, что иод-иодидная система чувствительна не только к окислителям, например, диоксиду азота, озону, но и к восстановителям — сероводороду, аммиаку, аминам, диоксиду серы, органическим сульфидам. Для того чтобы система реагировала на восстановители достаточно содержания в электролите небольшого избытка трииодида калия. В этом случае наличие восстановителя в анализируемом газе вызывает понижение сигнала сенсора согласно схеме:



В дальнейшем предполагается испытать модель сенсора, в котором будет обеспечено поддер-

жание заданной концентрации избытка трииодида калия в электролите, что обеспечит надежное выделение сигнала от восстановителя.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано конструкцію електрохімічного газового сенсору для виявлення концентрації домішків діоксиду азоту в атмосфері на рівні, що нижче ГДК у декілька сотень разів. Електродна система розташована на перфорованому циліндричному корпусі, всередині якого знаходиться розчин йодиду калію. Електрод порівняння у вигляді шару вуглецевої тканини розташовано під індикаторним електродом, а між ними знаходиться електролітичний ключ у вигляді шару паперу. Випробування моделі сенсору показало відповідність результатів теоретичного розрахунку чутливості дослідним даним.

SUMMARY. The construction of electrochemical gas sensor for definition of nitrogen dioxide in an atmosphere on level in a few hundred times lower minimum concentration was offered and tested. The electrode system is located on the perforated cylindrical corps with solution of iodide of potassium inside. The electrode of comparison as a layer of carbon fabric is located under an indicator electrode, and between them there is the electrolytic key as a layer of paper. The test of gas sensor model was shown by the coincidence of results of theoretical calculation of sensitiveness with experimental information.

1. Сайм <http://kipkomplekt.ru/index.php>.
2. Fort A., Lotti C., Mugnaini M. et al. // Microelectronics J. archive. -2009. -40, № 9. -Р. 1308—1312.
3. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Мишекин А.А., Синицкий Ю.В. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2005. -№ 3. -С. 80—82.
4. Кричмар С.И. // Журн. аналит. химии. -1990. -45, вып. 10. -С. 1960—1966.
5. Кричмар С.И. // Там же. -1990. -45, вып. 10. -С. 1967—1973.
6. Пат. України на корисну модель № 38558. МПК G01N27/26. -Опубл. 12.01.2009; Бюл. № 1. -С. 5.105.

УДК 544.6:544.478+544.653.3:546.2

Ю.К. Пирский, Ю.М. Давиденко, А.В. Ткаченко, В.А. Павленко, И.О. Фрицкий

ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Синтезированы электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе полиядерных пиразолсодержащих координационных соединений меди (II) с различным содержанием меди в комплексе. Установлено, что во время высокотемпературного синтеза на углеродном носителе в инертной атмосфере в таких комплексах происходит восстановление меди. Активность полученных электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода незначительно выше по сравнению с таковой чистого углеродного носителя.

Полиядерные координационные соединения [1, 2] представляют интерес как для различных областей координационной, неорганической и супрамолекулярной химии, так и для электрокатализа в качестве прекурсоров электрокатализаторов химических источников тока, топливных элементов, сенсоров. Как было показано ранее [3], пиролиз комплексов на углеродном носителе позволяет образовывать каталитически активные центры в виде металлов, оксидов и продуктов неполного разложения координационных соединений путем частичного или полного встраивания координационных полиэдров в поверхность углеродного носителя при высоких температурах в инертной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В данной работе исследована возможность получения электрокатализаторов восстановления кислорода пиролитическим разложением нанесенных на углеродную матрицу пиразолсодержащих координационных соединений меди с различным содержанием меди в комплексе.

Пиразольные лиганды содержат два химических неэквивалентных атома азота: пиррольного и пиридинового типов, что обуславливает их разное поведение в зависимости от условий синтеза комплексов. В пиразолсодержащих координационных соединениях меди благодаря координации пиразольных циклов возможна ассоциация пиразольных лигандов в цепи и циклы с образованием структур высокой ядерности [4].

В настоящей работе были использованы моноядерный и многоядерные пиразолсодержащие комплексы: $\text{Cu}(\text{3,5-DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (1), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (2), $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+ [\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})(\text{NCS})_3(\text{OH})\text{F}]^-$ (3), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (4), где DMPZ — 3,5-диметил-1*H*-пиразол. По данным рентгено-

структурного анализа, в составе всех полиядерных комплексов присутствуют трехъядерные фрагменты с мостиково-координированными пиразольными лигандами, которые соединяют три атома меди между собой, формируя треугольные трехъядерные мотивы $[\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$, где L — пиразолсодержащий лиганд. Центром координации таких трехъядерных фрагментов выступает инкапсулированная мостиково-координированная гидроксогруппа [5]. В качестве примера на рис. 1 (с учетом данных рентгеноструктурного исследования) представлено строение моноядерного комплекса (1) [6] и шестиядерного комплекса (3), основным фрагментом которого является трехъядерный мотив $[\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$.

Моно- и полиядерные комплексы получали методом окислительного растворения [7], который предусматривает применение металлических порошков или оксидов металлов как исходных веществ, взаимодействием металлической меди с 3,5-диметил-1*H*-пиразолом в неводных растворах (диметилформамида, диметилсульфоксида или ацетонитрила) в присутствии солей аммония (NH_4SCN , $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$) в условиях свободного доступа кислорода воздуха [5].

Электрокатализаторы восстановления кислорода готовили следующим образом. К 1 г угля СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм, удельной поверхностью (измеренной методом БЭТ) 850 м²/г добавляли 5 мл раствора комплекса меди (II) в диметилформамиде в количестве, рассчитанном на 10 %-е содержание меди в углеродном носителе. Раствор оставляли на 24 ч для адсорбции и высушивали содержимое до постоянной массы.

Навеску угля 200 мг с адсорбированным пиразолсодержащим комплексом меди помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон, постепенно нагревали до нуж-

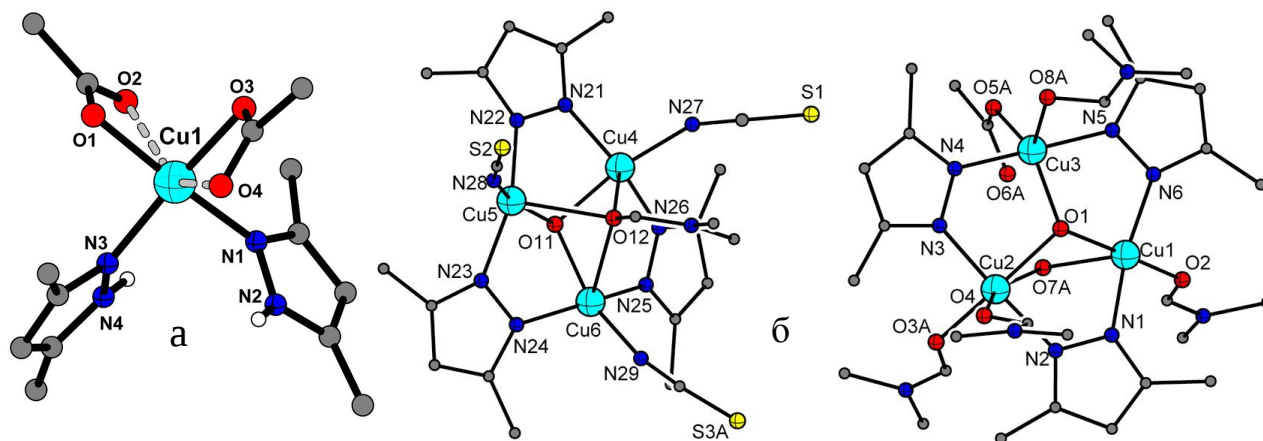


Рис. 1. Структура комплексов $\text{Cu}(\text{3,5-DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (1) (а) и $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+ - [\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})(\text{NCS})_3(\text{OH})]^-$ (3) (б).

ной температуры и выдерживали в течение одного часа, затем температуру снижали до комнатной. Образцы подвергали термообработке в интервале 200—800 °С с шагом 200 °С, после чего их исследовали на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

Электрохимические измерения в реакции восстановления кислорода проводили на "плавающем" газодиффузионном электроде [8] в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ–50–1.1 в 1 М растворе КОН. Ток регистрировали миллиамперметром М 2020, электрод сравнения — хлорсеребряный.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку диаметром 10.13 мм плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную при давлении 5—7 МПа, с никелевым проволочным токоотводом. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц диаметром 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более 1 мг/см², который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равноступенчатость подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

С целью определения продуктов пиролиза комплексов на поверхности углеродного носителя про-

водили термический анализ комплексов и композиций комплексов с углеродным носителем. Термический анализ исследуемых веществ выполняли на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500D MOM Будапешт. Условия при измерении: навеска 650 мг, чувствительность гальванометра TG-500, фазовые превращения фиксировали в температурном интервале 16—800 °С как в атмосфере воздуха, так и аргона при скорости нагрева 10 °С/мин. В качестве эталонного образца использовали свежепрокаленный Al_2O_3 .

Из данных термического анализа следует, что для комплекса 1 масса остатка после пиролиза составляет 58.7 % (вычислено 57.2 %), для 2 — 63.3 % (вычислено 65 %), для 3 — 66.7 % (вычислено 66.0 %) и для 4 — 72.0 % (вычислено 71.1 %). Таким образом, для комплексов 1, 2 и 4, термообработанных в атмосфере аргона, в конце разложения образуется металлическая медь, причем уголь в результате пиролиза имеет убыль ~10 % массы. Комплекс 3 образует сульфид меди (I), так как сера присутствует в тиоцианатном лиганде. Все комплексы термически неустойчивы, их разложение начинается при температуре 160—200 °С.

Для комплексов, термообработанных в атмосфере кислорода, конечным продуктом является оксид меди (I), который формируется из оксида меди (II) при 800 °С, за исключением комплекса 3, из которого образуется сульфид меди.

Кинетические параметры электрокатализаторов электровосстановления кислорода на основе пирозолсодержащих комплексов приведены в таблице.

Из данных таблицы прослеживаются некото-

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах — продуктах пиролиза комплексов меди с 3,5-диметил-1*H*-пиразолом в атмосфере аргона

Катализатор	$t_{\text{пиролиз}}, ^\circ\text{C}$	$-E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E / \partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/г}$
			b_1	b_2	
Сажа П-803	—	0.120	0.065	0.130	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Уголь СИТ1	—	0.036	0.068	0.120	$3.9 \cdot 10^{-3}$
1+СИТ1	800	0.006	0.061	0.125	$4.2 \cdot 10^{-3}$
2+СИТ1	800	0.013	0.065	0.125	$1.7 \cdot 10^{-3}$
3+СИТ1	800	0.049	0.068	0.130	$0.3 \cdot 10^{-3}$
4+СИТ1	800	0.020	0.065	0.120	$1.6 \cdot 10^{-3}$

рые закономерности, связанные с температурной обработкой исследуемых комплексов. Наиболее высокая величина тока обмена наблюдается для катализатора, полученного из моноядерного комплекса при температуре пиролиза 800°C , что связано с температурой образования активных центров. Из таблицы видно, что с увеличением количества ядер меди в комплексе активность падает из-за образования, вероятно, более крупных частиц меди. Наименьший ток обмена имеет электрокатализатор, полученный из комплекса 3, из-за наличия в нем серы. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых для всех электрокатализаторов лежат в пределах: $b_1=0.061\text{—}0.068 \text{ В}$, $b_2=0.120\text{—}0.130 \text{ В}$.

На рис. 2 представлены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов. Как видно из рисунка, вначале активность электрокатализаторов падает и достигает минимума в связи с разложением и отщеплением большей части комплекса при 400°C . Далее активность начинает расти в связи с образованием активных центров на поверхности углеродного носителя до 800°C , что соответствует максимуму токоотдачи. Наименее активным является электрокатализатор, полученный из комплекса 3 (кривая 4), в котором присутствовала сера в составе тиоцианата.

На рис. 3 приведены потенциостатические поляризационные кривые катализаторов, полученных при 800°C . Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает для исследуемых катализаторов по схожему механизму [9]. Также можно считать, что электровосстановление кислоро-

да осуществляется по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через стадию образования пероксида водорода, что характерно для активированных углей [10]. Для электрокатализаторов, полученных на основе комплексов Cu(II) с диметилпиразолом, более активным является катализатор на основе моноядерного комплекса (кривая 6), стационарная поляризационная зависимость которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на 0.04 В .

Активность электрокатализаторов, получен-

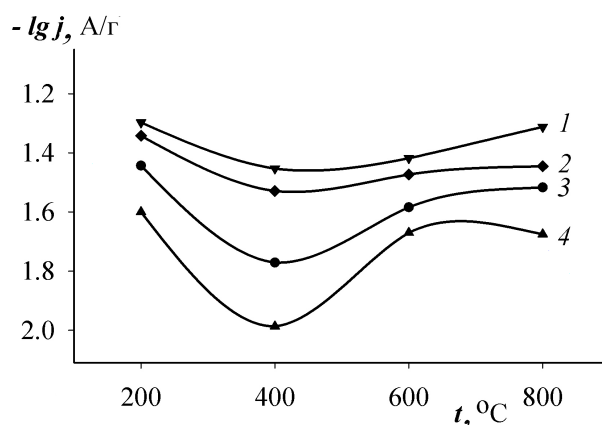


Рис. 2. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза пиразолсодержащих комплексов меди на СИТ-1 при потенциале $E = -0.15 \text{ В}$ в 1 М КОН при 20°C . Катализаторы: 1 — комплекс 1+СИТ1; 2 — 2+СИТ1; 3 — 4+СИТ1; 4 — комплекс 3+СИТ1.

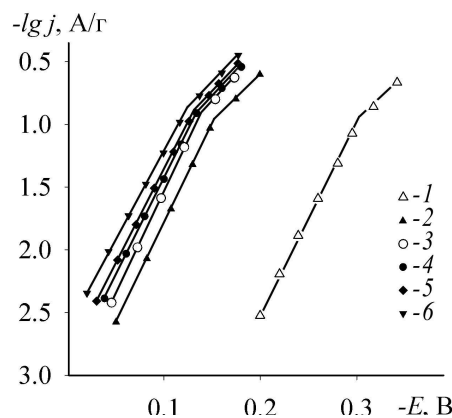


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20°C на подложке из гидрофобизированной сажи (1), на СИТ-1 (3); электрокатализаторы, полученные при 800°C в аргоне: комплекс 3+СИТ1 (2), 1+СИТ1 (6), 2+СИТ1 (5), комплекс 4+СИТ1 (4).

ных из комплексов 2 и 4, увеличивается незначительно, что соответствует сдвигу стационарной поляризационной кривой (кривые 4 и 5) примерно на 10—20 мВ. Активность электрокатализатора, в котором присутствует сера (кривая 2), уменьшается на 30 мВ относительно подложки угля СИТ-1 (кривая 3).

Сравнивая полученные зависимости скорости электровосстановления кислорода на катализаторах, полученных на основе пиразолсодержащих комплексов с медью в реакции восстановления кислорода, можно сделать вывод, что применение комплексов для получения электрокатализаторов с меньшим числом атомов меди в комплексе оказалось более эффективным, чем при использовании комплексов с большим количеством ядер.

Таким образом, в результате исследования установлено, что оптимальная температура пиролиза пиразолсодержащих комплексов меди (II) и в атмосфере аргона составляет 800 °С. На основании электрохимических измерений и результатов термического анализа можно предположить, что активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода является металлическая медь, закрепленная на поверхности углеродного носителя СИТ-1. Присутствие серы ухудшает активность полученного электрокатализатора.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі багатоядерних піразолвмісних координаційних сполук міді з різним вмістом міді в комплексі. Встановлено, що під час високо-температурного синтезу мідь у таких комплексах на вуг-

лецевому носії в інертній атмосфері відновлюється. Активність одержаних електрокаталізаторів має незначне збільшення щодо вуглецевого носія.

SUMMARY. The electrocatalysts of molecular oxygen reduction based on polynuclear pyrazol-containing coordination compounds of copper with a different copper content of complex have been synthesized. It has been found that during high temperature synthesis, copper is reduced in such complexes on a carbon support in an inert atmosphere. Activity of electrocatalysts is somewhat higher in relation to a carbon support.

1. *Elguero J.* Pyrazoles. Comprehensive Heterocyclic Chemistry II / Eds. A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriven. -Oxford: Pergamon-Elsevier, 1996. -Vol. 3. -P. 1—75.
2. *Mezei G., Baran P., Raptis R.G.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2004. -**43**. -P. 574—577.
3. *Пирский Ю.К.* // *Вісн. Харків. ун-ту.* -2005. -№ 648. -С. 55—58.
4. *Smith J.A.S., Wehrle B., Elguero J. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1989. -**111**. -P. 7304—7312.
5. *Mikhaýlichenko Y.M.* // *Book of abstr. of Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-08)* (Дюссельдорф, ФРГ). -2008. -С. 292—293.
6. *Davydenko Y.M.* // *Acta Cryst.* -2009. -E65, m691—m692.
7. *Скопенко В.В., Кокозей В.Н., Гарновский Д.А.* Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
8. *Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р.* // *Электрохимия.* -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
9. *Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.* // Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982.
10. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.

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

Поступила 29.07.2011

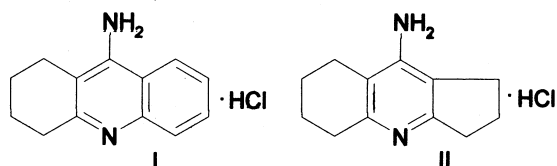
УДК 547.79

В.И. Марков, О.К. Фарат, Е.В. Великая, С.А. Варениченко

РЕАКЦИИ 1,2,3,4,5,6,7,8-ОКТАГИДРОАКРИДИН-4-КАРБОНИТРИЛА

Изучены химические свойства 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбонитрила (III), на основе которого синтезированы новые соединения из класса гидрированных акридинов, представляющие интерес как потенциально физиологически активные вещества.

Гидрированные производные акридина и его аналоги обладают значительной биологической активностью. В медицинской практике в последнее время нашли применение антихолинэстеразные препараты такрин (I) и амирадин (II), которые предложены для лечения болезни Альцгеймера [1, 2].

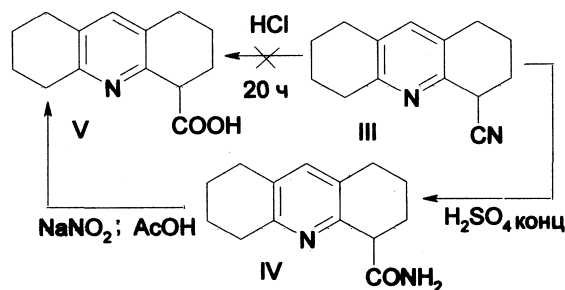


Производные 4-аминопиридина могут стимулировать нейромышечную передачу, усиливать возбуждение в тканях, проявлять антидепрессантную активность, восстанавливают проводимость в нервах и нейромышечных синапсах в случае их повреждения [3]. В связи с этим исследования в области гидрированных производных акридина представляет значительный практический интерес.

1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидроакридин-4-карбонитрил (III) был получен ранее с низким выходом (10 %) из труднодоступных реагентов: октагидроакридина, диизопропиламида лития и N,N-диизопропилцианамиды [4], химические свойства которого совершенно не исследованы.

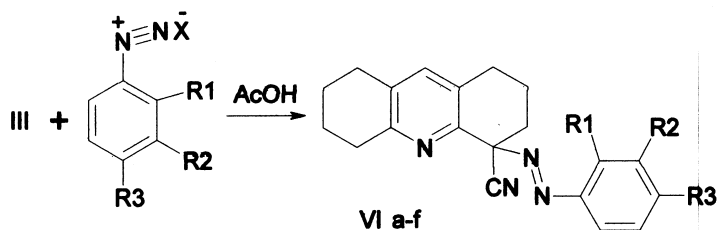
Разработанный нами способ позволил получить карбонитрил (III) с удовлетворительным выходом в две стадии, исходя из продукта конденсации циклогексанона с мочевиной [5, 6]. Нитрил (III) весьма устойчив к кислотному гидролизу. При кипячении в концентрированной соляной кислоте в течение 20 ч нитрил III остался неизменным. Амид (IV), как и ожидалось, был получен в результате взаимодействия с концентрированной серной кислотой.

Действием на амид IV нитрита натрия в уксусной кислоте была получена соответствующая кислота (V):



Строение амида IV подтверждает спектр ЯМР ^1H , на котором очень четко видно сигналы двух атомов водорода амидной группы в виде синглетов — 6.8 и 7.4 м.д., сигнал ароматического протона пиридинового цикла — 7.1 м.д., СН-протон в положении 4 акридинового цикла дает триплет в области 4.5 м.д., а также сложный массив сигналов 14 алифатических протонов. Для кислоты V был определен эквивалент титрованием 0.1 н. раствором NaOH.

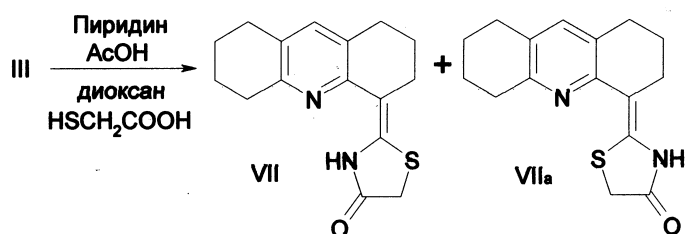
Взаимное влияние акцепторной циангруппы и пиридинового цикла повышает реакционную способность СН-группы настолько, что дает возможность провести азосочетание с солями диазония.



a: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{NO}_2$; b: $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{NO}_2$; c: $\text{R}_3=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{NO}_2$; d: $\text{R}_1=\text{Me}$, $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{NO}_2$; e: $\text{R}_1=\text{NO}_2$, $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{Me}$; f: $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CO}_2\text{H}$; для a–e $\text{X}^-=\text{HSO}_4^-$, f — Cl^- .

В спектре ЯМР H^1 азосоединения VIa наблюдаются сигналы протонов нитробензольного цикла (AB-система в области 7.5 и 8.5 м.д.), сигнал ароматического протона пиридинового цикла 7.3 м.д. и сложный мультиплет алифатических протонов 1.5—3.0 м.д., исчезает триплет СН-протона в положении 4 акридинового цикла.

К карбонитрилу III легко присоединяется меркаптоуксусная кислота по методу, описанному А.А. Толмачевым [7]. Реакция протекает в кипящем пиридине в присутствии уксусной кислоты в течение 10 ч. Анализ спектра ЯМР H^1 подтверждает предложенную нами структуру соединений VII и VIIa:

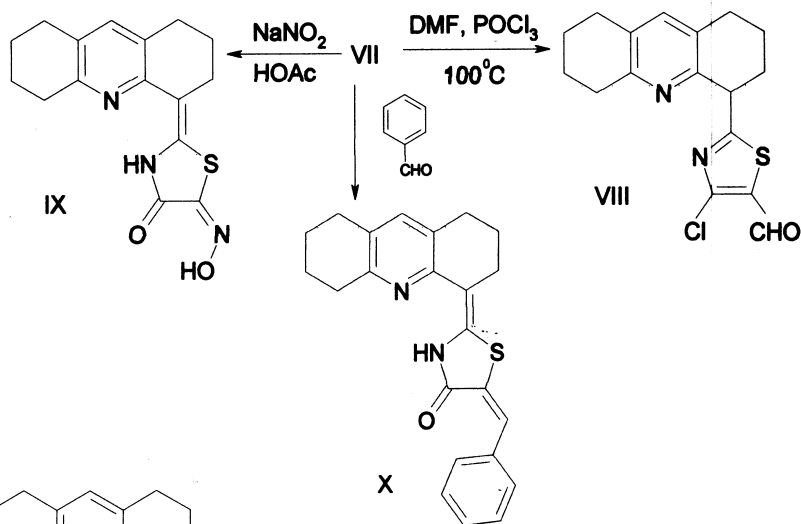


В спектре ЯМР H^1 четко видны сигналы: 13 м.д. — синглет NH-протона тиазолидонового цикла, 7.2 м.д. — СН-протон пиридинового цикла у изомера VII, а также алифатические протоны в виде мультиплета. Интересно отметить, что для групп NH- и СН-протонов пиридинового цикла наблюдаются сигналы минорного изомера VIIa, составляющего не более 10 % от количества основного изомера.

Таким образом, установлено, что на основе карбонитрила III могут быть получены разнообразные производные, представляющие интерес как потенциально биологически активные вещества или как билдинг-блоки для дальнейших преобразований.

Синтез тиазолидона VII представляет интерес, поскольку веществам данного класса присущи разнообразные фармакологические свойства: антимикробные, противовирусные, также некоторые известные производные 4-тиазолидонов применяются при заболеваниях сердечно-сосудистой системы, диабете, при воспалительных состояниях, значительную перспективу 4-тиазолидоны имеют в терапии рака [8, 9]. По этой причине были исследованы химические свойства этого соединения.

Формилирование вещества VII по методу Вильмайера–Хаака привело к 4-хлор-5-формил производному тиазола VIII.



При взаимодействии 4-тиазолидона VII с нитритом натрия в уксусной кислоте образуется 2-(2,3,5,6,7,8-гексагидроакридин-4(1H)-илиден)-1,3-тиазолидин-4,5-дион-5-оксим (IX).

В положении 5 тиазолидонового цикла находится достаточно активная метиленовая группа, которая проявляет СН-кислотные свойства, поэтому проведенные реакции и дают продукты модификации в указанном положении.

Следует отметить, что для поиска новых биологически активных веществ среди 4-тиазолидонов достаточно часто используется реакция Кневенегеля с карбонильными соединениями в условиях щелочного катализа с образованием 5-арил-иденпроизводных, которые проявляют разноплановую фармакологическую активность [8, 9]. Мы установили, что при взаимодействии тиазолидона VII с бензальдегидом образуется соединение X.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Спектры ЯМР H^1 получены на приборе Varian VXR-200 (200 МГц) относительно ТМС в $DMCO-d_6$. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silica gel (Merck) 60 F₂₅₄ (хлороформ — изопропиловый спирт, 10:1).

1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбоксамид (IV). Соединение III 1.06 г (0.005 моль) при охлаждении растворили в 5—7 мл концентрированной серной кислоты (удельный вес — 1.83 г/мл) и оставили на 3 дня, после чего вылили на

лёд и нейтрализовали аммиаком до pH 6—7. Выпавший осадок отфильтровали и очистили кристаллизацией из толуола. Выход 0.78 г (68 %), $T_{пл}$ = 165—167 °C.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.8 и 7.4 (2H, с, NH_2), 7.12 (1H, с, CH-10), 3.6 (1H, т, CH-4), 1.5—2.8 (14H, м).

1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбоновая кислота (V). 0.92 г (0.004 моль) соединения IV растворили в уксусной кислоте и при перемешивании добавили 0.008 моль нитрита натрия. Через 2 ч нейтрализовали раствором соды до нейтральной среды. Перекристаллизация из метанола. Выход 0.55 г (60 %), $T_{пл}$ = 195 °C.

1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбонитрил-2-азо-*n*-нитробензол (VIa). К раствору соли диазония, приготовленного из 1.38 г (0.01 моль) *p*-нитроанилина и 0.69 г (0.01 моль) нитрита натрия в 5 мл концентрированной серной кислоты, влили раствор 2.12 г (0.01 моль) карбонитрила (III) в уксусной кислоте, при сильном охлаждении и механическом перемешивании. Смесь перемешивали 30—40 мин и нейтрализовали 1 н. раствором карбоната калия. Выпавшее азосоединение VIa кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 2 г 56 %, $T_{пл}$ = 135 °C (разл.).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.5 и 8.5 (4H, АВ система, Ar), 7.2 (1H, с, CH-10), 1.5—2.8 (14H, м).

Аналогично получены соединения: VIb — выход 65 %, $T_{пл}$ = 140 °C (разл.); VIc — выход 61 %, $T_{пл}$ = 142 °C (разл.); Vid — выход 70 %, $T_{пл}$ = 145 °C (разл.); VIe — выход 70 %, $T_{пл}$ = 145 °C (разл.); VIf — выход 60 %, $T_{пл}$ = 143 °C (разл.).

1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-тиазолидон (VII). К раствору 1.06 г (0.005 моль) соединения III в диоксане добавили уксусную кислоту, пиридин, тиогликолевую кислоту в мольном соотношении к III как 1:1:2:2 соответственно. Смесь кипятили на протяжении 10 ч, затем в осадок выпало вещество VII. Смесь охлаждали и кристаллы отфильтровывали. Кристаллизовали из ДМФА. Выход 1 г (70 %), $T_{пл}$ = 255 °C.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 13 (1H, с, NH), 10.6 (0.1H, с, NH), 7.2 (1H, с, CH-10), 7.1 (0.1H, с, CH-10), 3.8 (2H, с), 3.5 (0.2H, с), 1.5—2.8 (16H, м).

4-хлор-2-(1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-ил)-1,3-тиазол-5-карбальдегид (VIII). 0.57 г (0.002 моль) соединения VII растворили в комплексе Вильсмайера (0.012 моль POCl_3 и 0.026 моль ДМФА). Смесь нагревали в течение 3 ч при температуре, не превышающей 110 °C, нейтрализова-

ли 1 н. раствором поташа, выпавший осадок отфильтровали и очистили перекристаллизацией из диоксана. Выход 0.33 г (50 %), $T_{пл}$ = 260 °C.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.5 (1H, с, CHO), 7.2 (1H, с, CH-10), 3.6 (1H, т, CH-4), 1.5—2.8 (14H, м).

2-(2,3,5,6,7,8-гексагидроакридин-4(1H)-илиден)-1,3-тиазолидин-4,5-дион-5-оксим (IX). К раствору 0.72 г (0.002 моль) соединения VII в 5 мл уксусной кислоты добавили 0.004 моль нитрита натрия при перемешивании и охлаждении. Через сутки осадок отфильтровали и перекристаллизовали из ДМФА. Выход 0.34 г (54 %), $T_{пл}$ = 270 °C.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 13.8 (1H, с, NOH), 13 (1H, с, NH), 7.2 (1H, с, CH-10), 1.5—2.8 (14H, м).

5-бензилиден-2-(1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4(1H)-илиден)-1,3-тиазолидин-4-он (X). К раствору 0.72 г (0.002 моль) соединения VII в уксусной кислоте добавили ацетат натрия (1:1) и 0.21 г (0.002 моль) бензальдегида. Смесь нагревали при температуре 100 °C на протяжении 8 ч. После охлаждения реакционной массы выпал осадок, который отфильтровали и перекристаллизовали из ДМФА. Выход 0.56 г (75 %), $T_{пл}$ = 250 °C.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 13.4 (1H, с, NH), 7.4—7.7 (5H, м, Ph), 7.3 (2H, с ушир., CH-10 и CH), 1.5—2.8 (14H, м).

РЕЗЮМЕ. Вивчено хімічні властивості 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-4-карбонітрилу (III), на основі якого синтезовані нові сполуки з класу гідрованих акридинів, що викликають інтерес як потенційно фізіологічно активні речовини.

SUMMARY. Chemical properties of 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroacridine-4-carbonitrile have been studied. On the basis of 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroacridine-4-carbonitrile new compounds — derivatives of hydrogenated acridines have been synthesized as potential biologically active compounds.

1. Машковский М.Д. Лекарства XX века. -М.: Новая волна, 1998. -Т. 1.
2. Huanan Hu, Liangfu Song, Junjun Zheng et al. // Molecules. -2011. -16. -Р. 1878—1887.
3. Пат. 2039058 Россия, МКИ C07D471/02. -Опубл. 1995.
4. Марков В.И., Великая Е.В., Варениченко С.В., Фарат О.К. // Химия и современные технологии. Тез. V Международ. научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. -Днепропетровск, 2011.
5. Пат. US № 4160094, МКУ C07D 215/16. -Publ. 1975.
6. Харченко А.В., Строев Ю.П., Маркова И.В. Вопросы химии и хим. технологии. -2009. -№ 5. -С. 16—22.

7. Tolmachev A.V., Tverdokhlebov A.P., Andrushko M.M. // Synthesis. -2006. -№ 9. -P. 1433—1436.
8. Brown C.F. // Chem. Rev. -1961. -**61**. -P. 463—521.

9. Shiva P. Singh, Surendra S. Parmar, Krishna Raman, Virgil I. Steinbtrg. // Ibid. -1981. -**81**. -P. 175—203.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепропетровск

Поступила 04.07.2011

УДК 547.781.4 + 547.783 + 547.298.1

В.О. Черноус, А.М. Грозав, М.В. Вовк

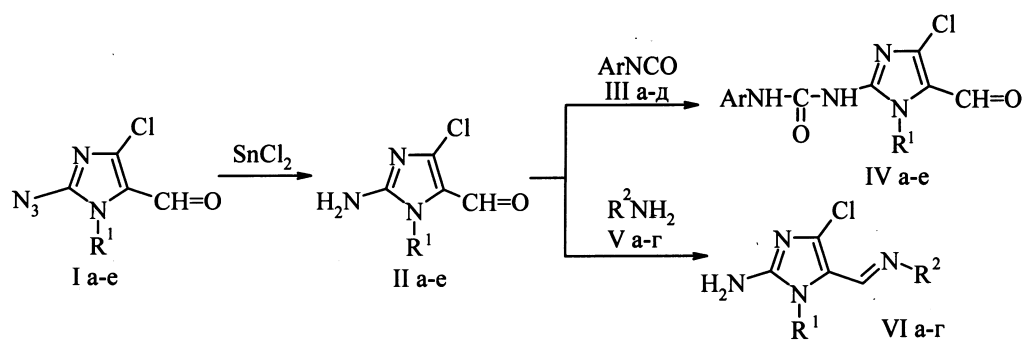
СИНТЕЗ ТА ДЕЯКІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 2-АМІНО-4-ХЛОРО-1H-5-ФОРМІЛІМІДАЗОЛІВ

Відновленням 2-азидо-4-хлоро-1H-5-формілімідазолів дихлоридом олова синтезовані 2-аміно-4-хлоро-1H-5-формілімідазоли, які були використані для отримання відповідних N-(2-імідазоліл)-N'-арилсечовин та N-(5-імідазоліл)метиленамінів.

ВСТУП. Поліфункціональні імідазоли є важливими синтетичними темплатами для раціонального дизайну нових біоактивних систем [1—3]. Особливого значення серед них набувають сполуки, які містять у своїй структурі відмінні за електронними параметрами замісники, наприклад, аміно- та альдегідну групи. Зокрема, відносно доступні 2-аміно-4-формілімідазоли використовуються для одержання ряду природних алкалоїдів, виділених із морепродуктів [4]. В той же час їх 5-формілізаміщені аналоги описані тільки для похідних імідазолу із діалкіламіногрупою в положенні 2 гетероциклу [5, 6]. В цьому ключі, з урахуванням синтетичного та фармакологічного потенціалу похідних 4-хлоро-5-формілімідазолів [7—9],

видається доцільним пошук нових представників такого типу сполук, додатково функціоналізованих у положенні 2 первинною аміногрупою.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Базовими сполуками для вирішення поставленої цілі були обрані нещодавно [6] синтезовані нами 2-азидо-4-хлоро-5-формілімідазоли (I а–е). Показано, що при дії дихлориду олова вони селективно, не зачіпаючи альдегідної групи, відновлюються до 2-аміно-4-хлоро-5-формілімідазолів (II а–д) (табл. 1). В їх ЯМР ^1H спектрах (табл. 2) присутні синглети протонів груп NH_2 (6.71—6.96 м.ч.) та CH=O (9.25—9.30 м.ч.). Остання в спектрах ЯМР ^{13}C прописується синглетом у діапазоні 172.28—172.52 м.ч.



I, II: $\text{R}^1 = \text{Me}$ (а), Ph (б), 4- FC_6H_4 (в), 4- ClC_6H_4 (г), 4- MeC_6H_4 (д), 4- MeOC_6H_4 (е); III: Ar = Ph (а), 3- ClC_6H_4 (б), 4- ClC_6H_4 (в), 3- MeC_6H_4 (г), 4-*мет*- $\text{Bu-C}_6\text{H}_4$ (г); IV: $\text{R}^1 = \text{Ph}$, Ar = 3- ClC_6H_4 (а), 4- ClC_6H_4 (б); $\text{R}^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, Ar = Ph (в), 4-*мет*- $\text{Bu-C}_6\text{H}_4$ (г); $\text{R}^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, Ar = 4- ClC_6H_4 (д), 3- MeC_6H_4 (е); V: $\text{R}^2 = \text{Me}$ (а), $(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (б), 4- FC_6H_4 (в), 4- MeC_6H_4 (г); VI: $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (а), $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (б); $\text{R}^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (г); $\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (в).

© В.О. Черноус, А.М. Грозав, М.В. Вовк, 2011

Т а б л и ц я 1

2-Аміно-4-хлоро-1R¹-1H-імідазол-5-карбальдегіди (II а-е), N-(1-арил-5-форміл-4-хлоро-1H-імідазо-2-іл)-N'-арилсечовини (IV а-е) та N-[(1-R¹-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл)метиле]алкіл(арил)аміни (VI а-д)

Сполука	Вихід, %	T _{топл} , °C	Формула	Знайдено Розраховано, %			[M+1] ⁺
				C	H	N	
II а	60	192–194	C ₅ H ₆ ClN ₃ O	37.32 37.63	3.58 3.79	26.02 26.33	160
б	72	175–177	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	54.02 54.19	3.58 3.64	18.77 18.96	222
в	60	152–154	C ₁₀ H ₇ FCIN ₃ O	50.34 50.12	2.90 2.94	17.50 17.53	240
г	61	155–157	C ₁₀ H ₇ Cl ₂ N ₃ O	46.62 46.90	2.63 2.76	16.22 16.41	257
д	63	144–146	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₃ O	55.86 56.06	4.28 4.43	17.62 17.83	236
е	67	168–170	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₃ O ₂	52.76 52.50	3.93 4.01	16.62 16.70	252
IV а	71	211–213	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂	54.18 54.42	3.07 3.22	15.16 14.93	376
б	65	198–200	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂	54.57 54.42	3.32 3.22	15.05 14.93	376
в	73	218–220	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂	54.59 54.42	3.14 3.22	14.74 14.93	376
г	74	202–204	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂	58.57 58.48	4.53 4.67	12.84 12.99	432
д	63	196–197	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₂	55.32 55.54	3.57 3.63	14.33 14.39	390
е	71	211–213	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄ O ₂	61.57 61.88	4.50 4.65	15.39 15.19	369
VI а	75	122–124	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₄	56.15 56.30	4.68 4.72	23.94 23.87	235
б	64	170–172	C ₁₆ H ₂₀ ClN ₅ O	57.34 57.57	5.97 6.04	20.89 20.98	334
в	70	145–147	C ₁₇ H ₁₄ ClFN ₄	62.37 62.11	4.17 4.29	17.17 17.04	329
г	68	139–141	C ₁₇ H ₁₄ ClFN ₄ O	59.14 59.22	3.97 4.09	16.49 16.25	345

Встановлено, що наявність у положеннях 4 та 5 імідазолів II двох сильних акцепторів зменшує основність аміногрупи в положенні 2 до такої міри, що типові електрофільні реагенти (оцтовий ангідрид, хлорангідриди карбонових кислот, ізотіоціанати) навіть у жорстких умовах не схильні до її ацилювання. Натомість, взаємодія більш високоелектрофільних арилізоціанатів (III а–д) із імід-

азолами II б–г у киплячому ацетонітрилі приводить до N-імідазол-N'-арилсечовин (IV а–е) з виходами 63–75 % (табл. 1, 2).

У свою чергу аміногрупа в положенні 2 імідазольного циклу значно понижує електрофільний характер альдегідної групи і вона не реагує з СН-кислотами в умовах основного каталізу. Разом з тим, при дії сильноосновних N-нуклеofilів, якими є первинні аміни (V а–г), відносно легко перебігає реакція за її участю з утворенням з виходами 70–75 % азометинів (VI а–г), структура яких узгоджується з їх спектральними характеристиками (табл. 1, 2; схема).

ІЧ-спектри сполук записані на приладі UR-20 в таблетках КВг. Спектри ЯМР ¹H та ¹³C в ДМСО-*d*₆ виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт – ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SC-XAPI 150EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

2-Аміно-4-хлоро-1-R¹-1H-імідазол-5-карбальдегіди (II а-е). До розчину 1 ммоль аміну (I а-е) у 20 мл етанолу при перемішуванні та охолодженні додавали 3.39 г (1.5 ммоль) дихлориду олова дигідрату, а через 30 хв додавали по краплях охолоджений 25%-й розчин гідроксиду натрію до сильнолужної реакції. Утворений осад відфільтровували і кристалізували з етанолу.

N-(1-R¹-5-форміл-4-хлоро-1H-імідазо-2-іл)-N'-арилсечовини (IV а-е). До розчину 1 ммоль 2-аміно-5-формілімідазолу (II б-д) у 20 мл ацетонітрилу додавали 1.2 ммоль ізоціанату (III а-д) і нагрівали при кип'ятінні впродовж 2 год. Утворений осад відфільтровували і кристалізували з етанолу.

N-[(1-R¹-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл)метиле]алкіл(арил)аміни (VI а-г). До розчину 1 ммоль 2-аміно-5-формілімідазолу (II б,в,е) у 10 мл етанолу додавали 1.2 ммоль аміну (V а-г), кип'ятили 15 хв і додавали 10 мл води. Осад, що випав при охолодженні, відфільтровували і кристалізували з етанолу.

Т а б л и ц я 2

Спектральні характеристики сполук II а–е, IV а–е, VI а–г

Спо- лука	ІЧ-спектр, ν , см^{-1}	Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C , δ , м.ч, J , Гц
II а	1695 (CH=O), 3370 (NH ₂)	^1H : 3.56 с (3H, CH ₃ N), 6.96 с (2H, NH ₂), 9.30 с (1H, CH=O) ^{13}C : 30.50 (CH ₃ N), 120.37 (C ⁵), 143.04 (C ²), 153.69 (C ⁴), 173.52 (CH=O)
б	1690 (CH=O), 3375 (NH ₂)	^1H : 6.71 с (2H, NH ₂), 7.32–7.50 м (5H _{аром}), 9.27 с (1H, CH=O) ^{13}C : 126.06 (C ⁵), 127.12, 128.68, 129.24, 134.22 (C _{аром}), 143.37 (C ²), 151.17 (C ⁴), 172.38 (CH=O)
в	1695 (CH=O), 3360 (NH ₂)	^1H : 6.84 с (2H, NH ₂), 7.31–7.45 м (4H _{аром}), 9.27 с (1H, CH=O) ^{13}C : 122.02 (C ⁵), 127.33, 129.25, 133.45 (C _{аром}), 143.51 (C ²), 152.52 (C ⁴), 158.03 д (C _{аром} , $J_{\text{C-F}}=245.4$ Гц), 172.49 (CH=O)
г	1695 (CH=O), 3360 (NH ₂)	^1H : 6.88 с (2H, NH ₂), 7.38 д (2H _{аром} , $J=8.8$ Гц), 7.54 д (2H _{аром} , $J=8.8$ Гц), 9.28 с (1H, CH=O) ^{13}C : 121.02 (C ⁵), 129.28, 129.48, 133.27, 133.36 (C _{аром}), 143.68 (C ²), 153.22 (C ⁴), 172.36 (CH=O)
д	1690 (CH=O), 3380 (NH ₂)	^1H : 2.34 с (3H, CH ₃), 6.76 с (2H, NH ₂), 7.14 д (2H _{аром} , $J=8.0$ Гц), 7.35 д (2H _{аром} , $J=8.0$ Гц), 9.24 с (1H, CH=O) ^{13}C : 25.56 (CH ₃), 121.17 (C ⁵), 114.36, 126.83, 128.73, 139.54 (C _{аром}), 143.28 (C ²), 152.85 (C ⁴), 172.50 (CH=O)
е	1695 (CH=O), 3370 (NH ₂)	^1H : 3.82 с (3H, CH ₃ O), 6.72 с (2H, NH ₂), 7.04 д (2H _{аром} , $J=9.0$ Гц), 7.27 д (2H _{аром} , $J=9.0$ Гц), 9.26 с (1H, CH=O) ^{13}C : 55.36 (CH ₃ O), 121.26 (C ⁵), 114.36, 126.83, 128.73, 159.21 (C _{аром}), 143.18 (C ²), 153.38 (C ⁴), 172.28 (CH=O)
IV а	1660, 1695 (C=O), 3310 (NH)	^1H : 7.04–7.66 м (9H _{аром}), 9.24 с (1H, NH), 9.38 с (1H, NH), 9.54 с (1H, CH=O)
б	1655, 1695 (C=O), 3320 (NH)	^1H : 7.31–7.52 м (9H _{аром}), 9.17 с (1H, NH), 9.42 с (1H, NH), 9.52 с (1H, CH=O)
в	1660, 1700 (C=O), 3340 (NH)	^1H : 6.89–7.66 м (9H _{аром}), 9.27 с (1H, NH), 9.48 с (1H, NH), 9.54 с (1H, CH=O)
г	1660, 1700 (C=O), 3335 (NH)	^1H : 1.25 с (9H, <i>трет</i> -C ₄ H ₉), 7.30 с (4H _{аром}), 7.49 д (2H _{аром} , $J=7.8$ Гц), 7.59 д (2H _{аром} , $J=7.8$ Гц), 9.22 с (1H, NH), 9.39 с (1H, NH), 9.54 с (1H, CH=O)
д	1650, 1690 (C=O), 3340 (NH)	^1H : 7.34–7.41 м (6H _{аром}), 7.48 д (2H _{аром} , $J=8.2$ Гц), 9.12 с (1H, NH), 9.42 с (1H, NH), 9.50 с (1H, CH=O)
е	1665, 1695 (C=O), 3325 (NH)	^1H : 2.25 с (3H, CH ₃), 2.38 с (3H, CH ₃), 6.82 с (1H _{аром}), 7.15–7.34 м (7H _{аром}), 8.96 с (1H, NH), 9.28 с (1H, NH), 9.49 с (1H, CH=O)
VI а	1660, 1695 (C=N), 3310 (NH)	^1H : 3.07 с (3H, CH ₃), 5.99 с (2H, NH ₂), 7.28–7.49 м (5H _{аром}), 7.85 с (1H, CH=N)
б	1655, 1695 (C=N), 3320 (NH)	^1H : 2.20–2.26 м (8H, 4CH ₂), 3.46–3.53 м (4H, 2CH ₂), 6.00 с (2H, NH ₂), 7.18–7.45 м (5H _{аром}), 7.85 с (1H, CH=N)
в	1660, 1700 (C=N), 3340 (NH)	^1H : 2.24 с (3H, CH ₃), 6.36 с (2H, NH ₂), 6.74 д (2H _{аром} , $J=7.8$ Гц), 7.07 д (2H _{аром} , $J=7.8$ Гц), 7.31–7.44 м (4H _{аром}), 8.05 с (1H, CH=N)
г	1660, 1700 (C=N), 3335 (NH)	^1H : 3.82 с (3H, CH ₃ O), 6.28 с (2H, NH ₂), 6.89–7.08 м (6H _{аром}), 7.32 д (2H _{аром} , $J=9.0$ Гц), 7.97 с (1H, CH=N)

РЕЗЮМЕ. Восстановлением 2-азидо-4-хлор-1H-5-формилимидазолов дихлоридом олова синтезированы 2-амино-4-хлор-1H-5-формилимидазолы, которые были использованы для получения соответствующих N-(2-имидазолил)-N'-арилмочевин и N-(5-имидазолил)метиленаминов.

SUMMARY. 2-Amino-4-chloro-1H-5-formylimidazoles have been synthesized by reduction of 2-azido-4-chloro-1H-5-formylimidazoles with tin dichloride. The compounds obtained were used for the synthesis of the corresponding N-(2-imidazolyl)-N'-arylureas and N-(5-imidazolyl)methyleamines.

1. Nebert D. V., Gouzales F.J. // Ann. Rev. Biochem. -1987.-**56**. -P. 945—993.
2. Pastor I.M. // Cur. Chem. Biochem. -2009. -**3**. -P. 385—408.
3. Bellina F., Rossi R. // Adv. Synt. Catal. -2010. -**352**. -P. 1223—1276.
4. Ando N., Tarashima S. // Tetrahedron. -2010. -**66**. -P. 6224—6237.
5. Moschny T., Hartmann H. // Helv. Chim. Acta. -1999. -**82**. -P. 1981—1992.
6. Черноус В.А., Грозав А.Н., Русанов Е.Б. и др. // Журн. орган. химии. -2011. -**47**, № 5. -С. 699—706.
7. Weinstock J., Keenan R.M., Samanen J. et al. // J. Med. Chem. -1991. -**34**. -P. 1514—1517.
8. Keenan R.M., Weinstock J., Finkelstein J. et al. // Ibid. -1993. -**36**. -P. 1880—1892.
9. Nouet S., Dodey P.R., Bondoux M.R. et al. // Ibid. -1999. -**42**. -P. 4572—4583.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 01.07.2011