
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
В.И. ПЕХНЬО

Заместители главного редактора
Р. Е. ГЛАДЫШЕВСКИЙ
Г. Я. КОЛБАСОВ

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

В. П. АНТОНОВИЧ
В. Б. АРИОН
А. Г. БЕЛОУС
Л. А. БЕЛЯКОВА
В. В. БОНЬ
В. В. БРЕЙ
А. А. БРОВКО
А. И. ВОВК
А. В. ГРАФОВ
Ю. С. ДЗЯЗЬКО
В. И. КАЛЬЧЕНКО
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. С. КУБЛАНОВСКИЙ
С. В. МИХАЛОВСКИЙ
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
В. Н. НЕМЫКИН
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Н. С. СЛОБОДЯНИК
ТАН ДЗЯНГО
И. О. ФРИЦКИЙ
В. Я. ЧЕРНИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03142 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

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

Телефон: (044) 225 30 21; факс: (044) 225 15 16; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО, компьютерная верстка В.П. МАЛИЦКАЯ

Сдано в печать 28.12.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 95 экз. Заказ

МПП «Лино». 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 83
декабрь
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ЧЕРНИЙ В.Я., ТРЕТЯКОВА І.М., ДОВБИЙ Я.М., ГОРСЬКИЙ А.В. Фталоціаніни цирконію та гафнію з позаплощинно координованими куркумінатними лігандами — синтез та спектральні властивості 69
- ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., ВЬЮНОВ О.І., ПОПОВ М.О. Синтез, структура і властивості залізо-іт-трієвих гранатів зі спільним заміщенням алюмінієм і марганцем 76
- ІЗЬОМСЬКИЙ М.С., МЕЛЬНИК С.Г., ШТЕМЕНКО О.В. Термічна деструкція та цис-транс ізо-меризація кластерних цис-тетрахлороди- μ -пропонатів диренію(III) з аксіальними замісниками 86

Фізична хімія

- ШТЕЙНБЕРГ Л.Я. Вплив концентрації аніліну на швидкість утворення бензанілідів, що каталізуються продуктами гідролізу тетрабутоксититану 93
- ЗАГРЕВСЬКИЙ П.М., БЕЛІКОВ К.М. Електрохімічне відновлення метандієнону на вугільно-пастових електродах 105
- ЛАПКО В.Ф., ІСАЄВА Є.В., СВАРКОВСЬКА І.П., ЗАЙЦЕВ Ю.П. Каталітична активність нанесених на активне вугілля наночастинок паладію в реакції окиснення монооксиду вуглецю 111
- МІЛОВАНОВА О.І., МАЛЬОВАНІЙ С.М., ПАНОВ Е.В. Вплив допантів на фізико-хімічні та газочутливі властивості діоксиду олова 118
- Показчик до тому 83 "Украинского химического журнала" за 2017 рік 124

Содержание

Неорганическая химия

- ЧЕРНИЙ В.Я., ТРЕТЯКОВА И.Н., ДОВБИЙ Я.М., ГОРСКИЙ А.В. Фталоцианины циркония и гафния с внеплоскостно координированными куркуминатными лигандами — синтез и спектральные свойства 69
- ЯНЧЕВСКИЙ О.З., ВЬЮНОВ О.И., ПОПОВ М.А. Синтез, структура и свойства железо-ит-триевых гранатов с совместным замещением алюминием и марганцем 76
- ИЗЬОМСКИЙ М.С., МЕЛЬНИК С.Г., ШТЕМЕНКО А.В. Термическая деструкция и цис-транс изомеризация кластерных цис-тетрахлороди- μ -пропионатов дирения(III) с аксиальными заместителями 86

Физическая химия

- ШТЕЙНБЕРГ Л.Я. Влияние концентрации анилина на скорость образования бензанилида, катализируемого продуктами гидролиза тетрабутоксититана 93
- ЗАГРЕВСКИЙ П.М., БЕЛИКОВ К.Н. Электрохимическое восстановление метандиенона на угольно-пастовых электродах 105

ЛАПКО В.Ф., ИСАЕВА Е.В., СВАРКОВСКАЯ И.П., ЗАЙЦЕВ Ю.П. Каталитическая активность нанесенных на активные угли наночастиц палладия в реакции окисления монооксида углерода	111
МИЛОВАНОВА О.И., МАЛЕВАНЬИЙ С.М., ПАНОВ Э.В. Влияние допантов на физико-химические и газочувствительные свойства диоксида олова	118
Указатель к тому 83 "Украинского химического журнала" за 2017 год	124

Contents

Inorganic Chemistry

CHERNII V.Ya., TRETYAKOVA I.N., DOVBII Y.M., GORSKI A.V. Zirconium and hafnium phthalocyanines with out-of-plane coordinated curcumin ligands — synthesis and spectral properties	69
YANCHEVSKII O.Z., V'YNOV O.I., POPOV M.A. Synthesis, structure and properties of iron-yttrium garnets joint replacement with aluminium and manganese	76
IZIUMSKYI M.S., MELNYK S.G., SHTEMENKO A.V. Thermal destruction and cis-trans isomerization of cis-tetrachlorodi- μ -propionato of dirhenium(III) clusters with axial ligands	86

Physical Chemistry

SHTEINBERG L.Ya. Influence of anilines concentration on speed of the benzanilides formation, catalyzed by hydrolysis products of tetrabutoxytitan	93
ZAGRZEWSKI P.M., BELIKOV K.N. Electrochemical reduction of methandienone at a carbon paste electrode	105
LAPKO V.F., ISAIEVA E.V., SVARKOVSKAYA I.P., ZAITSEV Yu.P. The catalytic activity of palladium nanoparticles deposited on active carbons in reaction of carbon monoxide oxidation	111
MILOVANOVA O.I., MALOVANYI S.M., PANOV E.V. Influence of dopants on physico-chemical and gas sensitive properties of tin dioxide	118

Index of Volume 83 "Ukrainian Journal of Chemistry" for 2017	124
---	------------

УДК 543.51:546.(831+832):667.287.5

В.Я.Черний^{1*}, И.Н.Третьякова¹, Я.М.Довбий¹, А.В.Горский²**ФТАЛОЦИАНИНЫ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ВНЕПЛОСКОСТНО
КООРДИНИРОВАННЫМИ КУРКУМИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ —
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА****¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина*² *Институт физической химии ПАН, ул. Каспиака, 44–52, Варшава, 01–224, Польша** e-mail: mitya@ionc.kar.net

Приведены методы синтеза новых фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с внеплоскостно координированными куркуминатными лигандами. Установлены их состав и строение. Полученные комплексы охарактеризованы методами ПМР, ИК, электронной спектроскопии поглощения в видимой области. Установлены квантовые выходы флуоресценции и зависимость фотофизических параметров комплексов от полярности растворителя. Сделано предположение о наличии процесса эффективного переноса энергии с куркуминовых лигандов на фталоцианиновый макроцикл при возбуждении в высшие электронные состояния.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фталоцианиновые комплексы циркония и гафния, бис-куркуминаты, куркумин, синтез, ПМР, ЭСП, флуоресценция.

ВВЕДЕНИЕ. Данная работа посвящена синтезу и исследованию оптических свойств фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с внеплоскостно координированными хромофорными лигандами. В качестве лиганда было выбрано природное соединение — куркумин, выделенный из растения *Curcuma longa*. Впервые он был получен и охарактеризован Vogel и Pelletier [1] в 1815 году, его строение было установлено Milobedeska, Kostanecki и Lampe в 1910–1913 годах [2, 3]. На данный момент куркумин привлекает повышенное внимание исследователей в области медицины и биохимии, в первую очередь, в качестве перспективного противоопухолевого препарата [4]. Также хорошо изучены его антиоксидантные, противовоспалительные и другие свойства [5, 6]. Куркумин, его металлокомплексы и структурные аналоги рассматриваются как перспективные веще-

ства для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [7, 8]. Изучению оптических и фотофизических свойств куркумина посвящено большое количество работ, достаточно полно они обобщены в обзоре [8].

Выбор куркумина в качестве внеплоскостных лигандов обусловлен тем, что он является классическим, способным к координации с металлами β -кетоенолом, имеет высокий коэффициент экстинкции и квантовый выход, его полосы поглощения не перекрываются с полосами поглощения фталоцианиновой системы. Такие спектральные свойства могут быть полезными при изучении фотодинамических эффектов и при создании фотовольтаических устройств — преобразователей солнечной энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ИК-спектры регистрировали в области 4000–400 см⁻¹ на Фурье-спектрофотомет-

** Работа выполнена в рамках восьмой рамочной программы Европейского Союза по развитию научных исследований и технологий, грант № 645628 и целевой программы научных исследований "Новые функциональные вещества и материалы химического производства", проект № 8–17.

© В.Я.Черний, И.Н.Третьякова, Я.М.Довбий, А.В.Горский, 2017

ре Nicolet Magna 560 в таблетках KBr, электронные спектры поглощения (ЭСП) — на спектрофотометре Shimadzu UV2700 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, концентрацию комплексов подбирали так, чтобы поглощение не превышало 0.15 оптических единиц в различных растворителях. Такой диапазон оптической плотности необходим для корректной записи спектров флуоресценции, определения квантового выхода и времени жизни возбужденных состояний исследуемых веществ.

Спектры ПМР записывали на спектрометре Varian (300 МГц) в дейтеродиметилсульфоксиде с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon FL3-22 Fluorolog-3. Источником возбуждения был импульсный лазер Picoquant LDH (379 nm, ~300 ps). Времена жизни возбужденных состояний измеряли на установке для счета одиночных фотонов, основанной на карте для счета фотонов Becker&Hickl SPC-830. Для регистрации использовали монохроматор Digikrom CM112 и фотоумножитель Hamamatsu 3809 MCP. Время жизни (Φ_F) рассчитывали по формуле:

$$\Phi_F = \Phi_F^{Std} \frac{F(1-10^{-OD_{Std}})n^2}{F_{Std}(1-10^{-OD})n_{Std}^2},$$

где F и F_{Std} — площади под кривой флуоресценции вещества и используемого стандарта (порфицен [9, 10]); OD и OD_{Std} — оптические плотности вещества и стандарта на длине волны возбуждения; n и n_{Std} — показатели преломления растворителей, применяемых для растворения вещества и стандарта соответственно.

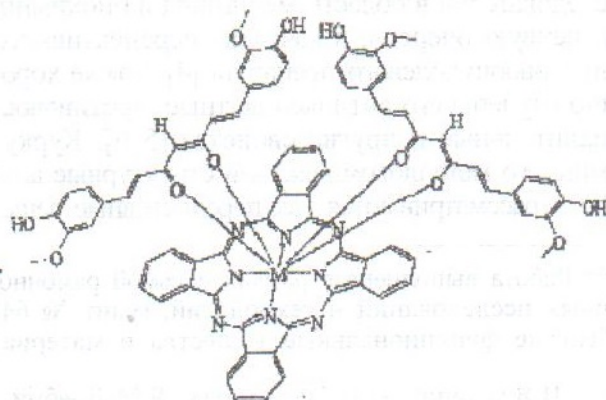
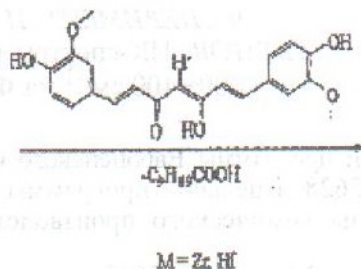
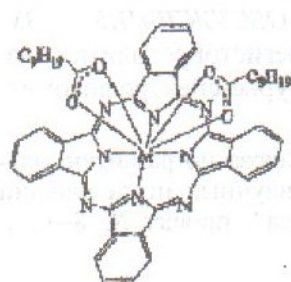
Внеплоскостно координированные комплексы фталоцианинов циркония и гафния бис-

куркуминаты были получены реакцией обмена между бис(октаоато)фталоцианинатами циркония или гафния и куркумином (схема ниже).

Комплексы $PcZr(circ)_2$ и $PcHf(circ)_2$. К 0.5 ммоль нагретых до 100 °С растворов бис(октаоато)фталоцианинатов циркония и гафния (473 и 517 мг соответственно) в 5 мл *o*-ксилола при перемешивании добавили 1.1 ммоль раствора куркумина (405 мг) в 1 мл *o*-ксилола. Реакционные смеси выдерживали при 100 °С в течение 2 ч, а затем отфильтровывали горячими, промывали на фильтре нагретым до 50 °С бензолом (3 по 5 мл), 3 мл хлороформа и сушили на воздухе. Сырые продукты растворяли в 5 мл ДМФА и отфильтровывали от нерастворимых примесей. Из фильтрата продукты осаждали 50 %-м водным метанолом, отфильтровывали, промывали на фильтре метанолом (3 по 3 мл), затем 3 мл диэтилового эфира и сушили в вакууме.

Выход для $PcZr(circ)_2$ — 600 мг, 89.6 %. (Содержание Zr для $PcZr(circ)_2$: вычислено 6.82, найдено 6.75 %). ИК (KBr) cm^{-1} : 465, 506, 607, 630, 735, 746, 823, 846, 894, 975, 996, 1010, 1021, 1032, 1077, 1118, 1154, 1187, 1210, 1241, 1287, 1332, 1398, 1430, 1451, 1464, 1512, 1602, 1619, 1637, 2939, 3060, 3414, 3471. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.74 (s, 4H), 9.47 (dd, J = 5.4, 2.7 Hz, 4H), 9.24 (dd, J = 5.3, 2.8 Hz, 4H), 8.46 (dd, J = 5.3, 2.6 Hz, 4H), 8.13 (dd, J = 5.4, 2.7 Hz, 4H), 7.03–6.46 (m, 12H), 6.28–5.87 (m, 8H), 4.57 (s, 2H), 3.82 (s, 12H).

Выход для $PcHf(circ)_2$ — 520 мг, 72.9 %. (Содержание Hf для $PcHf(circ)_2$: вычислено 12.52, найдено 12.49 %). ИК (KBr) cm^{-1} : 466, 506, 552, 567, 579, 607, 630, 735, 747, 782, 823.



895, 973, 997, 1012, 1032, 1076, 1118, 1153, 1187, 1209, 1266, 1288, 1332, 1403, 1429, 1451, 1465, 1511, 1602, 1619, 2937, 3060, 3415, 3470. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.72 (s, 4H), 9.49 (dd, $J = 5.4, 2.9$ Hz, 4H), 9.26 (dd, $J = 5.4, 2.8$ Hz, 4H), 8.48 (dd, $J = 5.5, 2.8$ Hz, 4H), 8.15 (dd, $J = 5.3, 2.9$ Hz, 4H), 7.06–6.41 (m, 12H), 6.24–5.88 (m, 8H), 4.51 (s, 2H), 3.80 (s, 12H).

ИК-спектры полученных комплексов подобны между собой и содержат основные полосы, характерные как для фталоцианиновых, так и куркуминовых лигандов (рис. 1). В них

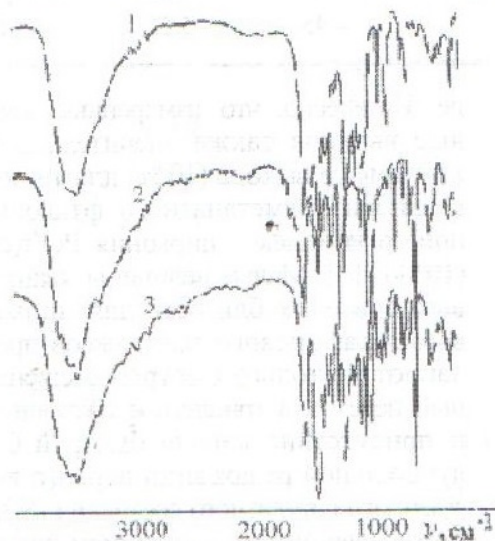


Рис. 1. Спектры поглощения в инфракрасной области куркумина (1), PcZrCl_2 (2) и $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ (3).

наблюдаются валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, находящейся в сопряжении с двойной углерод-углеродной связью $\text{C}=\text{C}$, характерной для енольной формы β -дикетоннов. Это свидетельствует об образовании хелатных колец с эквивалентными $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$ связями [11, 12]. Для $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ найдена частота поглощения в области $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1637 \text{ см}^{-1}$. Такая же полоса в области $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1630 \text{ см}^{-1}$ присутствует и в ИК-спектре свободного куркумина. Это объясняется тем, что он находится в форме β -кетоенола, что подтверждается и данными спектроскопии ПМР (рис. 2). Сигнал в области 6.06 м.д. свидетельствует о наличии метинового протона, а в области 16.5 м.д. — об образовании внутримолекулярной водородной связи в β -кетоенольном фрагменте свободного куркумина.

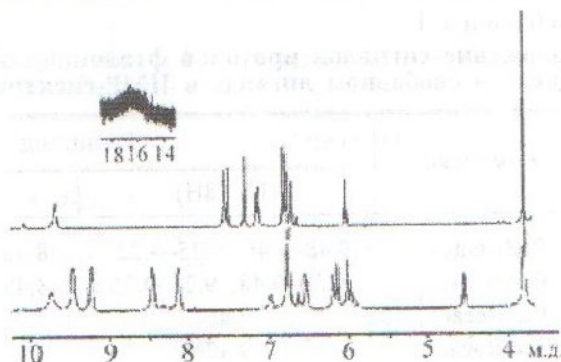


Рис. 2. ПМР-спектры куркумина (вверху) и $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ (внизу).

Исходя из данных элементного анализа и спектроскопии ПМР установлено, что в результате реакции происходит обмен двух координированных октоанатных лигандов при центральном атоме металла макроцикла на куркуминатные. Положение сигналов, а также морфология $\text{AA}'\text{BB}'$ мультиплета фенильных протонов (рис. 2, табл. 1) подобны приведенным в литературе для ацетилацетонатных и дибензоилметанатных фталоцианиновых комплексов циркония, гафния и тория [11–14] ($\text{PcZr}(\text{acac})_2$, $\text{PcHf}(\text{acac})_2$, $\text{PcZr}(\text{dbm})_2$, $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$ и $\text{PcTh}(\text{acac})_2$). Метиновые протоны β -дикетонатного фрагмента (рис. 2) проявляются в виде синглетов, смещенных в более сильное поле относительно сигналов исходных кетоенолов в область 5.72–4.19 м.д. [11–14] (табл. 1). В случае несимметричных β -дикарбонильных соединений этот сигнал, как правило, расщепляется. Это связано с образованием смеси изомеров фталоцианинов с *цис*- и *транс*-координированными лигандами относительно друг друга.

Сигналы протонов 3-метоксигруппы в области 3.82 м.д. для $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ ($\text{PcHf}(\text{curc})_2$ — 3.80 м.д.) и 4-гидроксифенильных групп в области 9.74 м.д. для $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ ($\text{PcHf}(\text{curc})_2$ — 9.72 м.д.) практически не смешаются по сравнению с исходным куркумином (3.83 и 9.70 м.д. соответственно) (рис. 2). Они находятся на достаточно большом расстоянии от металлохелатного узла и, в отличие от метиновых протонов куркумина (табл. 1), выходят за пределы конуса анизотропии фталоцианинового макроцикла.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексов (рис. 3) характери-

Таблица 1

Положение сигналов протонов фталоцианинового макроцикла и метиновых протонов в комплексах и свободном лиганде в ПМР-спектрах (L = curc, acac или dbm; σ , м.д.)

Комплекс	Pc-лиганд		-CH=		Литература
	H ^a (8H)	H ^b (8H)	PcML ₂	L	
PcZr(curc) ₂	9.48–9.46, 9.25–9.22	8.48–8.45, 8.14–8.12	4.57	6.06	
PcHf(curc) ₂	9.50–9.48, 9.27–9.25	8.49–8.46, 8.17–8.14	4.51	6.06	
PcZr(acac) ₂	9.46	8.16	4.25	5.52	[11,12]
PcHf(acac) ₂	9.47	8.18	4.19	5.52	[11,12]
PcZr(dbm) ₂	9.39–9.36, 9.14–9.11	8.31–8.29, 8.05–8.03	5.72	6.88	[13]
PcHf(dbm) ₂	9.38–9.36, 9.14–9.12	8.31–8.29, 8.06–8.04	5.67	6.88	[13]
PcTh(acac) ₂	9.61	8.29	4.45	5.52	[14]

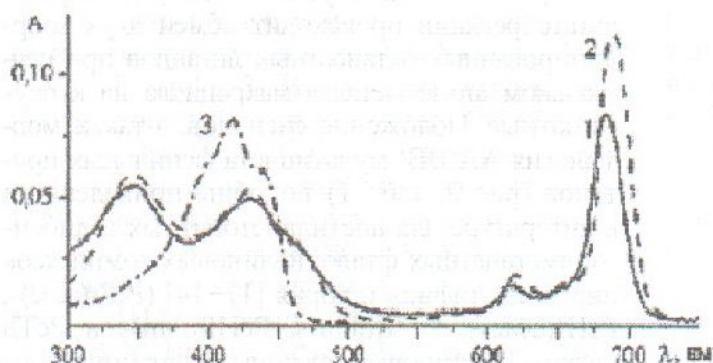


Рис. 3. Спектры электронного поглощения $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ в метаноле (1), толуоле (2) и куркумина в толуоле (3).

зуются типичными для монофталоцианиновых комплексов *B*- и *Q*-полосами в области 330–350 и 680–690 нм, а также полосой поглощения внеплоскостных лигандов в области 430–460 нм. Следует отметить, что полученные соединения, так же, как и куркумин, практически не обладают сольватохромным эффектом, максимумы поглощения основных полос смещаются всего на несколько нанометров в различных растворителях (табл. 2).

Флуоресценция в исследованных веществах значительно потушена. Измеренные квантовые выходы в ацетонитриле составили 1 % для $\text{PcZr}(\text{curc})_2$, и 0.6 % для $\text{PcHf}(\text{curc})_2$, что значительно ниже квантовых выходов, полученных для фталоцианинов цинка (28 %) или титана (26 %) [15]. Этот факт может быть обусловлен эффектом тяжелого атома — циркония или гафния — во фталоцианиновом макроцик-

ле. Интересно, что измеренные квантовые выходы также значительно ниже квантового выхода (10 %) для подобно-го дибензоилметанатного фталоцианинового комплекса циркония $\text{PcZr}(\text{dbm})_2$ (10 %) [15]. Малые величины квантовых выходов и их близость для циркониевого и гафниевого комплексов предполагают не только быстрый межсистемный переход в триплетное состояние, но и присутствие канала быстрой безызлучательной релаксации первого возбужденного синглетного состояния (S_1), возможно, связанного с влиянием двух внеплоскостных лигандов куркумина. Присутствие каналов быстрой безызлучательной релаксации приводит к сокращению времени жизни возбужденного состояния S_1 и трудностям в измерении времени жизни флуоресценции на использованной аппаратуре. Измеренные времена жизни флуоресценции составили в ацетонитриле менее 0.1 нс.

Спектры возбуждения флуоресценции и спектры электронного поглощения значительно различаются в зависимости от природы растворителя. В ацетонитриле спектры возбуждения флуоресценции и поглощения сильно отличаются (рис. 4, а), особенно в области поглощения куркуминовых лигандов и частично в области *B*-полосы, тогда как в толуоле спектры с хорошей точностью совпадают (рис. 4, б). Данное поведение можно объяснить различной эффективностью процесса переноса энергии с

Таблица 2

Максимумы поглощения куркумина и комплексов $PcML_2$ (где М – Zr или Hf, L – куркумин), в различных растворителях (λ , нм, относительная интенсивность)

L, M	Растворитель	B	L	Сателл. Q	Q
L			418, 440, пл		
Zr	MeCN	345 (1.00)	429 (0.95), 464, пл (0.52)	615 (0.34)	683 (1.79)
Hf		342 (1.00)	428 (0.84), 459, пл (0.53)	616 (0.32)	684 (1.59)
L	CHCl ₃		417, 439, пл		
Zr		344 (1.00)	428 (0.81), 456, пл (0.55)	622 (0.28)	689 (1.40)
Hf		345 (1.00)	427 (0.79), 458, пл (0.48)	620 (0.27)	689 (1.70)
L	Me ₂ CO		419, 443, пл		
Zr		344 (1.00)	431 (0.95), 462, пл (0.59)	620 (0.25)	685 (1.78)
Hf		41 (1.00)	428 (0.88), 458 (0.57)	615 (0.29)	685 (1.70)
L	DMSO		424, 451, пл		
Zr		346 (1.00)	437 (0.66), 469, пл (0.55)	618 (0.81)	689 (1.78)
Hf		347 (1.00)	436 (0.57), 464, пл (0.49)	615 (0.72)	688 (1.60)
L	MeOH		422		
Zr		346 (1.00)	431 (0.90)	617 (0.26)	683 (1.51)
Hf		346 (1.00)	429 (0.88), 459, пл (0.57)	616 (0.24)	683 (1.95)
L	PhMe		418, 438, пл		
Zr		346 (1.00)	430 (0.89), 462 (0.53)	619 (0.31)	688 (1.96)
Hf		343 (1.00)	427 (0.83), 460 (0.51)	619 (0.31)	689 (1.83)

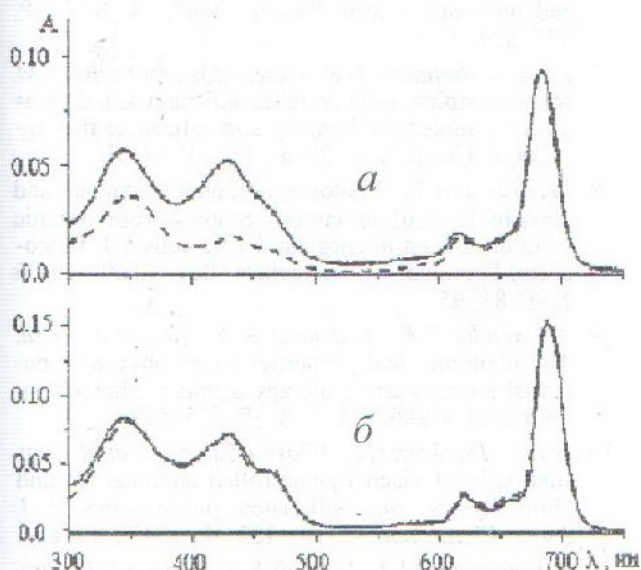


Рис. 4. Спектры электронного поглощения (сплошная) и возбуждения флуоресценции (пунктир) комплекса $PcZr(curc)_2$ в ацетонитриле (а) и толуоле (б).

куркуминовых лигандов на фталоцианиновый макроцикл в процессе возбуждения комплекса в высшие электронные состояния. Для количественного описания процесса переноса энергии для данных комплексов и их анало-

гов необходимы дополнительные исследования фотофизических характеристик в зависимости от полярности растворителя и квантово-химические расчеты.

ВЫВОДЫ. Получены новые фталоцианиновые комплексы циркония и гафния с внеплоскостно координированными куркуминатными лигандами. Синтезированные комплексы характеризуются широким спектром поглощения в видимой области. Зарегистрированные квантовые выходы флуоресценции сравнительно низки (1.0 и 0.6 % для циркониевого и гафниевого комплексов соответственно). Зависимость фотофизических параметров комплексов от полярности растворителя позволяет предположить наличие процесса эффективного переноса энергии с куркуминовых лигандов на фталоцианиновый макроцикл при возбуждении в высшие электронные состояния, что, с учетом фотостабильности исследованных комплексов, делает перспективными их дальнейшие исследования в плане создания фотовольтаических устройств.

ФТАЛОЦИАНИНЫ ЦИРКОНИЮ ТА ГАФНИЮ З ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНИМИ КУРКУМИ-

НАТНИМИ ЛІГАНДАМИ — СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

В.Я.Черний^{1*}, І.М.Третьякова¹, Я.М.Довбий¹, А.В.Горський²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна

² Інститут фізичної хімії ПАН, вул. Каспшака 44–52, Варшава, 01–224, Польща

* e-mail: mitya@ionc.kar.net

Наведено методи синтезу нових фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими куркумінатними лігандами. Встановлено їх склад і будову. Отримані комплекси охарактеризовано методами ПМР, ІЧ, електронної спектроскопії поглинання у видимій області. Встановлено квантові виходи флуоресценції і залежність фотофізичних параметрів комплексів від полярності розчинника. Зроблено припущення про наявність процесу ефективного перенесення енергії з куркумінатних лігандів на фталоціаніновий макроцикл при збудженні до вищих електронних станів.

Ключові слова: фталоціанінові комплекси цирконію і гафнію, біс-куркумінати, куркумін, синтез, ПМР, ЕСП, флуоресценція.

ZIRCONIUM AND HAFNIUM PHTHALOCYANINES WITH OUT-OF-PLANE COORDINATED CURCUMINATE LIGANDS — SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES

V.Ya.Chernii^{1*}, I.N.Tretyakova¹, Y.M.Dovbii¹, A.V.Gorski²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Institute of Physical Chemistry of Polish Academy of Sciences, 44/52 Kasprzaka Str., 01-224, Warsaw, Poland

* e-mail: mitya@ionc.kar.net

Methods for the synthesis of new phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with out-of-plane coordinated curcumin ligands are given. Their composition and structure were established. The obtained complexes were characterized by ¹H NMR, IR, and visible absorption electron spectroscopy. The quantum yields of fluorescence and the dependence of the photophysical parameters of the complexes on the polarity of the solvent were

established. It was suggested that there is a process of efficient energy transfer from the curcumin ligands to the phthalocyanine macrocycle when complexes were excited to higher electronic states.

Key words: bis(curcuminato) zirconium and hafnium phthalocyanines, curcumin, synthesis, ¹H NMR, Uv-vis spectroscopy, fluorescence.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel H., Pelletier J. Curcumin — biological and medicinal properties // J. Pharmacie I. -1815. - № 7. -P. 289–300.
2. Milobedeska J., Kostanecki V., Lampe V. Structure of curcumin // Ber. Dtsch. Chem. Ges. -1910. -43. -P. 2163–2170.
3. Lampe V., Milobedeska J. Studien uber Curcumin // Ber. Dtsch. Chem. Ges. -1913. -46. -P. 2235–2240.
4. Ravindran P.N., Nirmal Babu K. Turmeric: The genus Curcuma. CRC Press, 2007.
5. Sharma R.A., Gescher A.J., Steward W.P. Curcumin: The story so far // Eur. J. Cancer. -2005. -41, № 13. -P. 1955–1968.
6. Anand P., Kunnumakkara A.B., Newman R.A., Aggarwal B.B. Bioavailability of curcumin: Problems and promises // Mol. Pharm. -2007. -4, № 6. -P. 807–818.
7. Prohl M., Schubert U.S., Weigand W., Gottschäldt M. Metal complexes of curcumin and curcumin derivatives for molecular imaging and anticancer therapy // Coord. Chem. Rev. -2016. -307. -P. 32–41.
8. Priyadarsini K.I. Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. -2009. -10, № 2. -P. 81–95.
9. Aramendia P.F., Redmond R.W., Nonell S. et al. The photophysical properties of porphycenes: potential photodynamic therapy agents // Photochem. Photobiol. -1986. -44, № 5. -P. 555–559.
10. Gil M., Dobkowski J., Wiosna-Salyga G. et al. Unusual, solvent viscosity-controlled tautomerism and photophysics: meso-alkylated porphycenes // J. Amer. Chem. Soc. -2010. -132. -P. 13472–13485.
11. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. Синтез фталоціанінових комплексів цирконія і гафнія з ацетилацетоном // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 5. -С. 3–5.
12. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and spectral characterization of bis(β-diketonato)zirconium(IV) and -hafnium(IV) phthalocyanines // J. Porph. Phthalocyan. -2002. -6, № 2. -P. 114–121.
13. Chernii V.Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N. et al.

- Novel zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties // *Dyes&Pigments*. -2012. -**94**, № 2. -P. 187–194.
14. Guillard R., Dormond A., Belkalem M. et al. First Example of 1:1 Actinide-Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Electrochemical, and Spectral Characterization of Bis(diketonato)thorium(IV) and -uranium(IV) Phthalocyaninates // *Inorg. Chem.* -1987. -**26**. -P. 1410–1414.
 15. Starukhin A., Gorski A., Knyukshto V. et al. Photophysical Features of Phthalocyanines Metallocomplexes with Out-of-Plane Ligands // *Univer. J. Physics Applicat.* -2017. -**11**, № 4. -P. 109–114.
- REFERENCES
1. Vogel H., Pelletier J. Curcumin – biological and medicinal properties. *J. Pharmacie I.* 1815. (7): 289.
 2. Milobedeska J., Kostanecki V., Lampe V. Structure of curcumin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1910. **43**: 2163.
 3. Lampe V., Milobedeska J. Studien uber Curcumin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1913. **46**: 2235.
 4. Ravindran P. N., Nirmal Babu K. Turmeric: The genus Curcuma. CRC Press, 2007.
 5. Sharma R.A., Gescher A.J., Steward W.P. Curcumin: The story so far. *Eur. J. Cancer*. 2005. **41** (13): 1955.
 6. Anand P., Kunnumakkara A.B., Newman R.A., Aggarwal B.B. Bioavailability of curcumin: Problems and promises. *Mol. Pharm.* 2007. **4** (6): 807.
 7. Prohl M., Schubert U.S., Weigand W., Gottschaldt M. Metal complexes of curcumin and curcumin derivatives for molecular imaging and anticancer therapy. *Coord. Chem. Rev.* 2016. **307**: 32.
 8. Priyadarsini K.I. Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2009. **10** (2): 81.
 9. Aramendia P.F., Redmond R.W., Nonell S., Schuster W., Braslavskiy S.I., Schaffner K., Vogel E. The photophysical properties of porphycenes: potential photodynamic therapy agents. *Photochem Photobiol.* 1986. **44** (5): 555.
 10. Gil M., Dobkowski J., Wiosna-Salyga G., Urbanska N., Fita P., Radzewicz C., Pietraszkiewicz M., Borowicz P., Marks D., Glasbeek M., Waluk J. Unusual, Solvent Viscosity-Controlled Tautomerism and Photophysics: Meso-Alkylated Porphycenes. *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. **132**: 13472.
 11. Tomachynski, L.A., Chernii, V.Ya., Volkov S.V. Synthesis of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with acetylacetone. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67** (5): 3. [in Russian].
 12. Tomachynski, L.A., Chernii, V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and spectral characterization of bis(β -diketonato)zirconium(IV) and -hafnium(IV) phthalocyaninates. *J. Porph. Phthalocyan.* 2002. **6** (2): 114.
 13. Chernii V.Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes&Pigments*. 2012. **94** (2): 187.
 14. Guillard R., Dormond A., Belkalem M., Anderson J.E., Liu Y.H., Kadish K.M. First Example of 1:1 Actinide-Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Electrochemical, and Spectral Characterization of Bis(diketonato)thorium(IV) and -uranium(IV) Phthalocyaninates. *Inorg. Chem.* 1987. **26**: 1410.
 15. Starukhin A., Gorski A., Knyukshto V., Kijak M., Tretyakova I., Dovbii Y., Chernii V. Photophysical Features of Phthalocyanines Metallocomplexes with Out-of-Plane Ligands. *Univer. J. Physics Applicat.* 2017. **11** (4): 109.

Поступила 24.11.2017

УДК 621.762.244'78-977:546.643'723-31

О.З.Янчевский^{1*}, О.И.Вьюнов¹, М.А.Попов²

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ С СОВМЕСТНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ АЛЮМИНИЕМ И МАРГАНЦЕМ

¹ Институт общей и неорганической химии НАН Украины им. В.И. Вернадского, просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина² Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина* e-mail: yancholz@gmail.com

Методом последовательного осаждения из водных растворов синтезированы серии порошков сложных гранатов, отвечающие составам $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ ($x = 0.10; 0.15; 0.20$) и $Y_3Fe_5O_{12}$. Установлены температурные режимы образования однофазных гранатов и спекания керамики, влияние x на структуру материала, магнитные свойства и СВЧ-характеристики.

Ключевые слова: ферриты, железо-иттриевый гранат, осаждение, ферромагнитный резонанс, сверхвысокие частоты.

ВВЕДЕНИЕ. Относящийся к ферромагнитным диэлектрикам железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ благодаря низким диэлектрическим потерям, узкой ширине линии ферромагнитного резонанса (ФМР) применяется в радиоустройствах, построенных на принципах использования цилиндрических магнитных доменов или ферромагнитного резонанса [1–3]. Для ферритов в приборах нерезонансного типа (запирающих фазовращателях, фазовых смесителях и т.п.) [4] важны высокая остаточная магнитная индукция, количественно характеризующая коэффициентом прямоуглольности петли гистерезиса $K_{пр} = B_r/M_S$, где B_r — остаточная индукция; M_S — намагниченность насыщения. Так, для сантиметрового диапазона радиоволн (в спутниковых системах связи фазированных антенных решеток радарных систем) для ферритовых гранатов необходимы $K_{пр} \geq 0.85$ с очень малой коэрцитивной силой ($H_C = 1$ Э) [5, 6]. Согласно теории Нееля ферромагнитных подрешеток [7], в структуре граната с пространственной группой $Ia\bar{3}d$ замещения в позициях Fe^{3+} (16d-октаэдрических и 24a-тетраэдрических) ионами других металлов влияют на сверхобменное взаимодействие ионов и,

следовательно, на магнитные характеристики.

Замещения в системе $Y_3Al_yFe_{5-y}O_{12}$ исследовались в работах [8, 9]. Хотя немагнитный ион Al^{3+} уменьшал намагниченность насыщения и понижал температуру Кюри, в области $y = 0.6–0.7$ твердого раствора $Y_3Fe_{5-y}Al_yO_{12}$, при $y = 0.75$ величина M_S почти не менялась [10–12], а H_C — сохранялась и даже демонстрировала слабую тенденцию к возрастанию [13]. Введение ионов марганца в соединение $Y_3Fe_5O_{12}$ понижает его удельное электросопротивление, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, что обусловлено наличием разновалентных состояний и свойств ионов марганца и железа. С увеличением содержания марганца уменьшается ширина линии ФМР, повышаются прямоуглольность петли гистерезиса, остаточная магнитная индукция и намагниченность насыщения [14–16]. В работе [17] показано, что до $x \leq 0.09$ в системе $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$ ионы марганца занимают только октаэдрические позиции. Авторами работы [18] установлено, что при совместном замещении позиций Fe^{3+} ионами Al^{3+} и Mn^{3+} керамика состава $Y_3(Fe_{4.17}Mn_{0.13}Al_{0.70})O_{12}$ имеет высокие характеристи-

ки для использования в диапазоне 2–4 ГГц: $K_{\text{пр}} = 0.86$; $H_C = 0.45$ Э. Таким образом, совместные Mn-, Al-замещения в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ весьма перспективны для улучшения магнитных и резонансных характеристик, однако авторы работы [18] не изучили оптимальный концентрационный диапазон допирования этими элементами. Поэтому целью данной работы было установление оптимальной концентрационной области совместного допирования железо-иттриевого граната ионами Al^{3+} и Mn^{3+} в системе $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x-y}\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{O}_{12}$, исследование его структуры и электрофизических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объектов исследования были выбраны три серии номинальных составов гранатов с переменным содержанием марганца и иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.40-x}\text{Al}_{0.60}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 1 ($x = 0.10$), 2 ($x = 0.15$), 3 ($x = 0.20$); $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.35-x}\text{Al}_{0.65}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 4 ($x = 0.10$), 5 ($x = 0.15$), 6 ($x = 0.20$); $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.30-x}\text{Al}_{0.70}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 7 ($x = 0.10$), 8 ($x = 0.15$), 9 ($x = 0.20$) и недопированный гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (10). Получали серии гранатов методом осаждения из растворов, исходными реагентами были водные растворы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ч.). Чтобы полностью исключить загрязнение материала ионами щелочных металлов, в качестве осадителей использовали NH_4OH (х.ч.) и NH_4HCO_3 (ч.д.а.). Поскольку pH осаждения гидроксидов металлов значительно отличаются, а осадки при совместном осаждении могут сильно агрегироваться и плохо отмываться, осаждение разделяли на два этапа. Сначала при pH 5.0–5.2 осаждали ионы Fe^{3+} и Al^{3+} до соответствующих гидратированных оксидов раствором NH_4OH . Затем pH суспензии поднимали до 8.8–9.0 и осаждали на нее ионы Y^{3+} и Mn^{2+} смесью растворов NH_4OH и NH_4HCO_3 в виде карбонатов. Полученные осадки тщательно отмывали дистиллированной водой до удаления следов NH_4NO_3 и высушивали при 90–100 °С. Термообработку порошков осуществляли в интервале температур 700–1100 °С в течение 2 ч. Синтезированные порошки гранатов подвергали мокрому помолу в агатовом барабане в течение 4 ч. В высушенную шихту добавляли связующее — 5 %-й водный раствор поливинилового спирта, прессовали заго-

товки диаметром 6 мм и толщиной 4–5 мм под давлением 150 МПа. Керамику спекали при 1400–1440 °С 4 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). В качестве внешних стандартов применяли сертифицированные SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности) [19]. Для качественного РФА использовали базу данных JCPDS. Структурные параметры рассчитывали методом Ритвельда. Элементный состав полученных образцов исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на основе сканирующего электронного микроскопа SEC, модель SNE45 OOM, токопроводящее покрытие на поверхности образца создавали путем насыщения атомов углерода. Добротность керамических образцов измеряли в волноводе в диапазоне 812 ГГц; положение резонатора относительно боковых стенок волновода могло варьироваться для получения большего коэффициента связи с исследуемой модой. Для магнитных исследований применяли вибрационный магнитометр модели 7404 VSM.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как показали данные РФА, полностью однофазный твердый раствор со структурой граната, пр.гр. Ia3d (рис. 1) образуется при температуре термообработки ≥ 1000 °С. При более низких температурах (800–950 °С) фазе граната сопутствуют следы фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит). Причиной относительно высоких температур образования твердого раствора со структурой граната в условиях осаждения могут быть различные температурные диапазоны термолиза составляющих прекурсора. Так, образовавшийся при разложении $\alpha\text{-FeOOH}$ (350–400 °С) [20] гематит к моменту разложения оксикарбоната иттрия — $\text{YO}_{1.1}(\text{CO}_3)_{0.40}$ (600–650 °С) [21] теряет химическую активность. В ранних работах по исследованию $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [22] отмечается, что даже незначительные отклонения от стехиометрии по катионам приводят к появлению, помимо фазы со структурой граната, побочных фаз — ортоферрита иттрия YFeO_3 (при дефиците железа) или гематита (при дефиците иттрия), однако в наших исследованиях следы

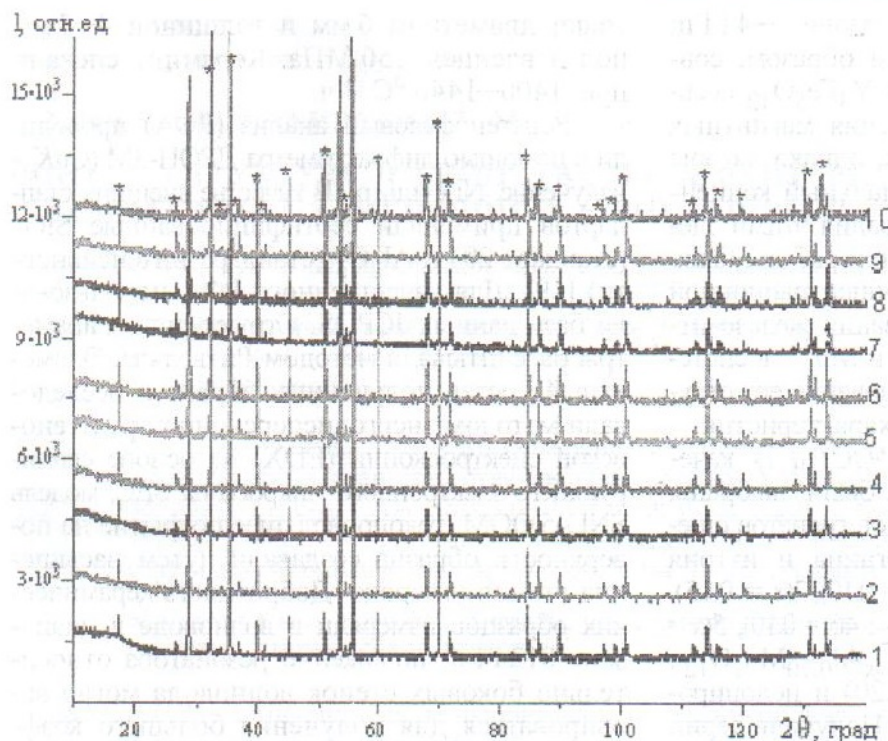


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов керамики, спеченной при 1440 °С: $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.30}Mn_{0.10}O_{12}$ (1), $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.25}Mn_{0.15}O_{12}$ (2), $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.20}Mn_{0.20}O_{12}$ (3), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.25}Mn_{0.10}O_{12}$ (4), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.20}Mn_{0.15}O_{12}$ (5), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$ (6), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.20}Mn_{0.10}O_{12}$ (7), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$ (8), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.10}Mn_{0.20}O_{12}$ (9) и $Y_3Fe_5O_{12}$ (10); * — отмечены рефлексы фазы граната.

α - Fe_2O_3 исчезают после термической обработки при ≥ 1000 °С.

Результаты исследования структурных параметров поликристаллических образцов гранатов методом Ритвелда представлены в табл. 1. В качестве исходных параметров структуры

использовали приведенные в работе [22]. Как видно из таблицы, для каждой из трех исследуемых систем — $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$ (1–3), $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$ (4–6), $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ (7–9)

замена ионов железа на ионы марганца проходит через минимум объема элементарной ячейки при $x = 0.15$. Можно предположить, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0.15$ преобладают замещения высокоспинового (MS) иона Fe^{3+} ($R_{Fe^{3+}} = 0.645$ Å) на низкоспиновый (LS) ион Mn^{3+} ($R = 0.580$ Å) [23], с меньшим ионным радиусом. С дальнейшим повышением уровней замещения железа марганцем ($0.15 < x \leq 0.20$) в октаэдрических позициях появляются ионы Mn^{2+} с большим ионным радиусом ($R_{Mn^{2+}} = 0.670$ Å (LS); 0.830 Å (MS) [24]), что приводит к

возрастанию параметров элементарной ячейки в соединениях: $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$.

Исследования по влиянию температуры спекания на кажущуюся плотность спеченных образцов (рис. 2) показало, что повышение темпе-

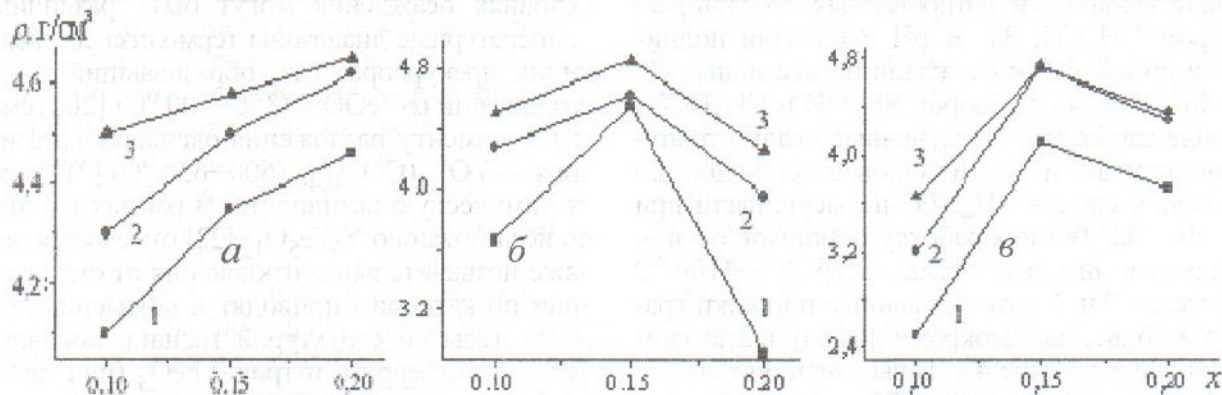


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности керамики $Y_3Fe_{5-x-y}Mn_xAl_yO_{12}$ от состава и температуры спекания: 1 — 1400; 2 — 1420; 3 — 1440 °С; $y = 0.6$ (а), 0.65 (б), 0.70 (в).

Таблица 1

Структурные параметры поликристаллических образцов 1–10, установленные методом Ритвельда

Параметры	$Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$			$Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$			$Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$			$Y_3Fe_5O_{12}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Параметры элементарной ячейки										
$a, \text{\AA}$	12.3398(1)	12.3392(1)	12.3395(1)	12.3377(1)	12.3362(1)	12.3393(1)	12.3341(1)	12.3332(1)	12.3334(1)	12.3749(1)
$V, \text{\AA}^3$	1878.97(3)	1878.70(3)	1878.88(3)	1878.01(3)	1877.35(3)	1878.75(3)	1876.37(3)	1875.97(3)	1876.07(3)	1895.07(2)
Координаты O^{2-}										
$O, x/a$	-0.0278(5)	-0.0297(5)	-0.0286(7)	-0.0302(5)	-0.0321(5)	-0.0293(5)	-0.0289(5)	-0.0305(5)	-0.0311(4)	-0.0294(5)
$O, y/b$	0.0593(5)	0.0608(5)	0.0600(6)	0.0612(5)	0.0598(5)	0.0588(5)	0.0565(5)	0.0602(5)	0.0590(5)	0.0600(5)
$O, z/c$	0.1536(7)	0.1537(7)	0.1500(9)	0.1496(9)	0.1469(9)	0.1517(8)	0.1517(8)	0.1512(7)	0.1479(9)	0.1500(8)
Заселенность c -позиций (Y^{3+})										
Y	0.248(5)	0.249(4)	0.248(6)	0.250(5)	0.250(6)	0.248(4)	0.248(4)	0.248(5)	0.247(4)	0.248(4)
Заселенность d -позиций ($Fe^{3+} + Al^{3+}$)										
Fe1	0.203(1)	0.202(1)	0.198(2)	0.200(1)	0.201(1)	0.199(1)	0.196(1)	0.197(1)	0.191(1)	0.248(6)
Al	0.050(0)	0.050(0)	0.050(2)	0.053(2)	0.054(2)	0.054(2)	0.057(2)	0.057(2)	0.058(2)	
Заселенность a -позиций ($Fe^{3+} + Mn^{3+, 2+}$)										
Fe2	0.153(1)	0.151(1)	0.150(2)	0.158(1)	0.147(1)	0.151(1)	0.152(1)	0.147(1)	0.149(1)	0.166(4)
Mn	0.008(1)	0.013(0)	0.017(0)	0.008(0)	0.013(0)	0.017(0)	0.008(0)	0.013(0)	0.017(0)	
Фактор достоверности										
$R_p, \%$	18.9	11.1	16.2	11.5	10.0	8.91	8.20	9.44	8.44	9.59
$R_{wp}, \%$	25.2	18.3	22.1	18.2	16.3	15.4	15.9	16.4	14.0	16.6

Примечания. Параметры атомов в элементарной ячейке $1a3d$ (230): Y (24c) $1/4$ 0 $1/4$, Fe1, Al (24d) $3/4$ 0 $1/4$, Fe2, Mn (16a) 0 0 0 , O (96h) x y z ; $T_{\text{сп}} = 144^\circ\text{C}$.

ратуры спекания от 1400 до 1440°C приводит к монотонному увеличению плотности керамических образцов. Кажущаяся плотность нелегированной керамики $Y_3Fe_5O_{12}$ (образец 10) достигала максимальной величины (95 %) при $T_{\text{сп}} = 1420^\circ\text{C}$, снижаясь с дальнейшим повышением температуры и ростом кристаллитов. В то же время в $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$, в зависимости от содержания алюминия, максимальная плотность (и, соответственно, лучшие магнитные свойства) достигаются при различных степенях допирования ионами марганца. Наибольшая кажущаяся плотность (94–95 % от теоретической) была у керамических образцов с наиболее высоким содержанием марганца ($x = 0.2$) — для $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.40-x}Mn_xO_{12}$ и промежуточным ($x = 0.15$) — для $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.35-x}Mn_xO_{12}$, $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.30-x}Mn_xO_{12}$. Микроструктура спе-

Рис. 3. Микрофотография керамики $Y_3Fe_5O_{12}$.

ченной при 1440°C керамики нелегированного $Y_3Fe_5O_{12}$ характеризуется крупными сросшимися зернами со средними размерами 4 – 10 мкм (рис. 3). Таким образом, при выбранных условиях синтеза $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ оптимальная температура спекания керамики не должна превышать 1420°C .

Таблица 2

Содержание элементов (% мас./% ат.) в образцах номинального состава $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.25}Mn_{0.15}O_{12}$ (2), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.20}Mn_{0.15}O_{12}$ (5), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$ (8), $Y_3Fe_5O_{12}$ (10) на основании EDX-анализа

Образец	C	O	Fe	Y	Al	Mn	Si	La
2	27.92/53.62	19.30/27.79	23.50/9.69	26.37/6.83	1.63/1.39	0.81/0.34	0.42/0.34	<0.03/<0.01
5	27.93/53.63	19.18/27.62	23.45/9.68	26.46/6.86	1.77/1.52	0.81/0.34	0.42/0.34	<0.03/<0.01
8	27.60/53.05	19.52/28.14	23.23/9.60	26.58/6.90	1.86/1.59	0.82/0.35	0.45/0.37	<0.03/<0.01
10	27.27/53.55	18.73/27.58	27.51/11.61	26.02/6.89	—	—	0.72/0.93	<0.03/<0.01

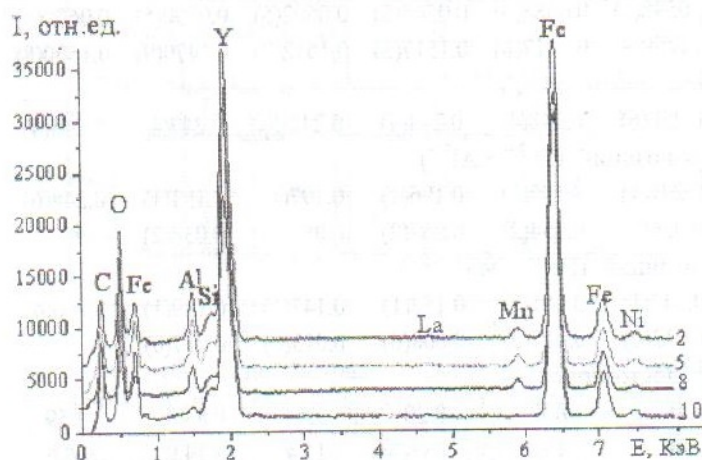
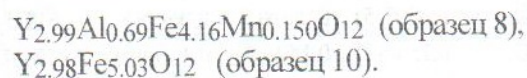
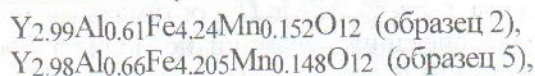


Рис. 4. Спектры EDX образцов керамики: 2 — $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.25}Mn_{0.15}O_{12}$; 5 — $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.20}Mn_{0.15}O_{12}$; 8 — $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$; 10 — $Y_3Fe_5O_{12}$.

Результаты EDX-исследований образцов керамики составов 2, 5, 8 и 10 (с наиболее высокой плотностью в каждой из исследуемых серий) представлены на рис. 4 и в табл. 2. Из рисунка видно, что спектры всех образцов содержат следовое количество лантана как примесь в исходном $Y(NO_3)_3$. Причиной же появления кремния в материале (до 0.5 % мас.) может быть истирание агатовых шаров на этапах размола порошков граната. Следовательно, способы дезинтеграции материалов, полученных “мокрыми” методами, нуждаются в оптимизации. EDX-исследования подтвердили, что реальное соотношение катионов близко к заданному химическому составу (табл. 2) и описывается следующими формулами:



Результаты измерений полевой зависимости удельной намагниченности насыщения керамических образцов приведены на рис. 5. У легированных образцов гранатов величины намагниченности насыщения меньше по сравнению с $Y_3Fe_5O_{12}$ (12 — 16.5 против 28 Гс·см³/г), однако проявляют большую чувствительность к магнитному полю. Эти результаты согласуются с данными работы [24]. Для выбранных концентрационных диапазонов алюминия ($0.60 \leq y \leq 0.70$) системы $Y_3Fe_{5-x}Al_yMn_xO_{12}$ наибольшие значения намагниченности и чувствительности к полю отмечаются при промежуточных концентрациях марганца,

когда ион Mn^{3+} находится еще в низкоспиновом состоянии LS ($x = 0.15$). Это совпадает также и с максимальными значениями плотности керамики. В то же время величины остаточной намагниченности и коэрцитивная сила всех образцов незначительны и типичны для магнито-мягких материалов. Так, для образца 5 $H_C = 0.76$ Гс и $B_r = 0.04$ Гс·см³/г, следовательно, $K_{пр} \approx 0.003$ (рис. 6). Принимая во внимание, что для измерений образцов используемое соотношение диаметр образца/толщина ≈ 1 , величины B_r и $K_{пр}$ могут быть занижены в 2–3 раза. У всех образцов на частотах 9.3–9.4 ГГц наблюдались весьма широкие (с ΔH от 100 до 450 Э) кривые поглощения электромагнитной энергии при ФМР (табл. 3). Основной вклад в уширение линии ФМР могут вносить статические и магнитные неоднородности: поры, неупорядоченное распределение магнитных и не-

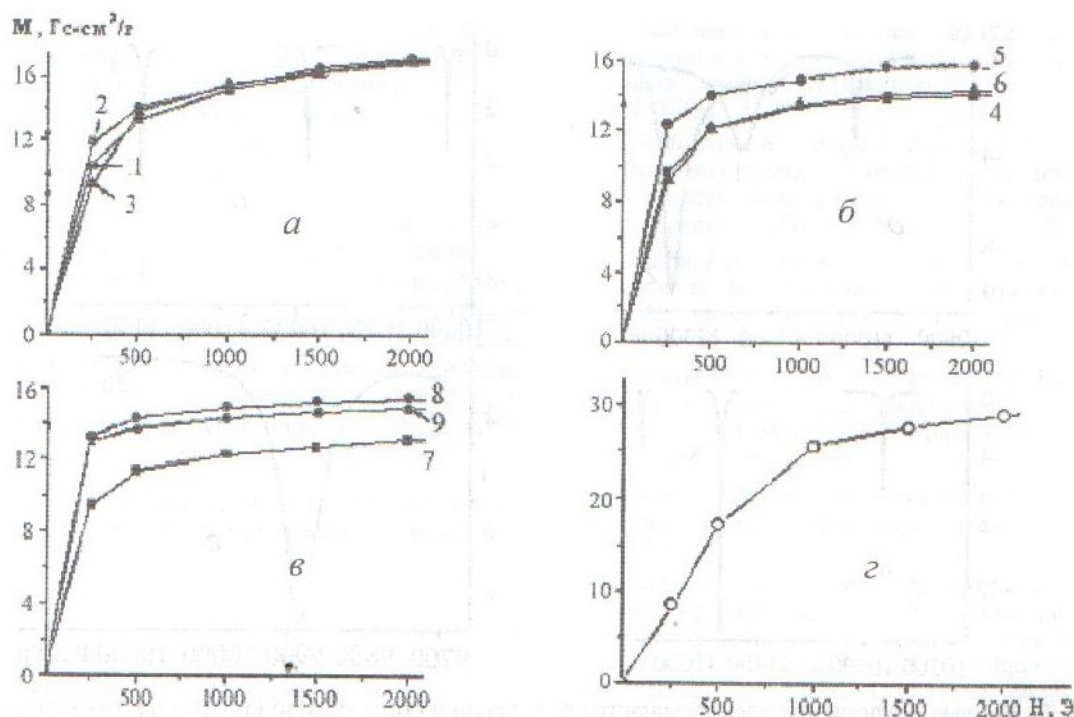


Рис. 5. Полевая зависимость удельной намагниченности насыщения керамики: а — $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.40-x}Mn_xO_{12}$: 1 ($x=0.10$), 2 ($x=0.15$), 3 ($x=0.20$); б — $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.35-x}Mn_xO_{12}$: 4 ($x=0.10$), 5 ($x=0.15$), 6 ($x=0.20$); в — $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.30-x}Mn_xO_{12}$: 7 ($x=0.10$), 8 ($x=0.15$), 9 ($x=0.20$); г — $Y_3Fe_5O_{12}$.

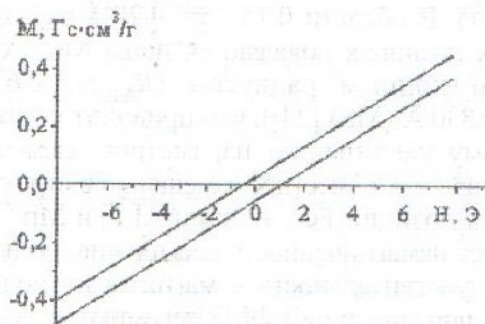


Рис. 6. Фрагмент петли гистерезиса намагниченности керамики $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.20}Mn_{0.15}O_{12}$ (образец 5).

магнитных ионов в узлах кристаллической решетки граната, наличие примесных элементов (в частности Si) [25]. Исследования добротности диэлектрических резонансов в дисковых резонаторах керамических образцов $Y_3Fe_{5-x-y}Al_xMn_yO_{12}$ приведены на рис. 7 и табл. 3. Как видно из рис. 7, а, г, нелегированные и с малым уровнем легирования ($x+y < 0.8$) гранаты демонстрируют невысокую избирательность к поглощению электромагнитных волн, с большими величинами ширины резонансных пи-

Таблица 3

Результаты исследования в СВЧ-диапазоне ширины линии ФМР и мод с лучшей добротностью в дисковых резонаторах поликристаллических образцов 1–10

Образец	ФМР			Диэлектрический резонанс			
	λ	f	$\Delta H, \text{Э}$	λ	f	Q	$\text{tg} \delta \cdot 10^4$
1	9428	390	135	12236	35	350	<28.6
2	9424	366	130	13323	18	750	<13.5
3	9411	300	107	11013	4.5	2450	<4.1
4	9436	581	207	11002	2	5500	<1.8
5	9415	449	160	10608	2.5	4250	<2.4
6	9374	1115	400	10787	3	3600	<2.8
7	9305	1269	450	12512	3	3900	<2.5
8	9345	362	170	11510	2.5	4600	<2.2
9	9414	531	190	10376	3	3450	<2.9
10	9432	360	130	9884	25	280	<20

Примечания. λ — частота моды, МГц; f — полная ширина линии, МГц; Q — добротность.

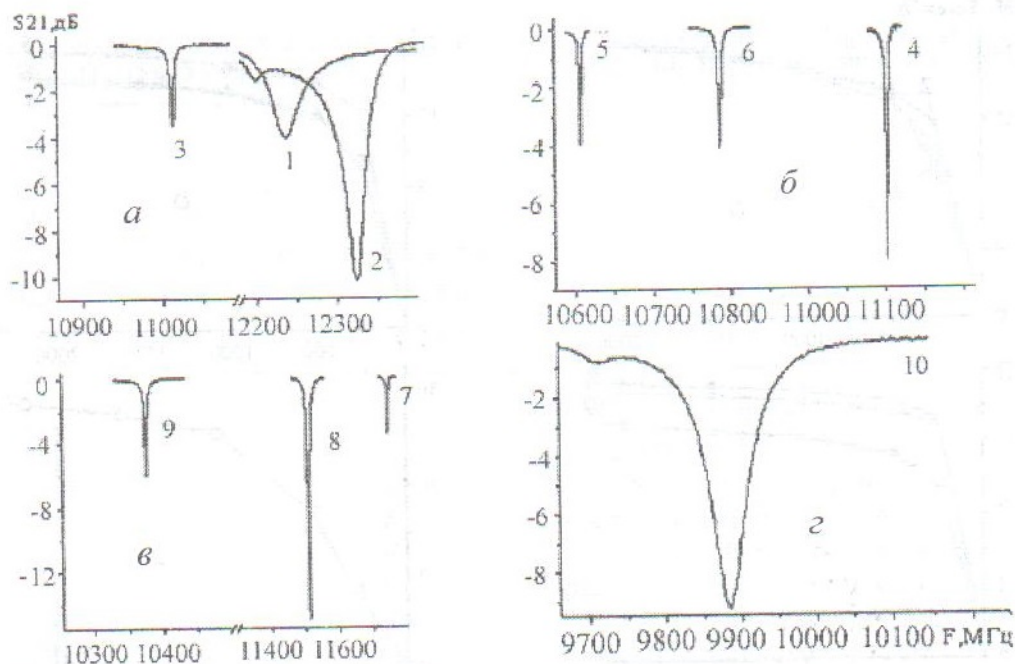


Рис. 7. Кривые поглощения электромагнитной энергии в области резонансных частот керамики. а — $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.40-x}Mn_xO_{12}$: 1 ($x=0.10$), 2 ($x=0.15$), 3 ($x=0.20$); б — $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.35-x}Mn_xO_{12}$: 4 ($x=0.10$), 5 ($x=0.15$), 6 ($x=0.20$); в — $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.30-x}Mn_xO_{12}$: 7 ($x=0.10$), 8 ($x=0.15$), 9 ($x=0.20$); г — $Y_3Fe_5O_{12}$: 10.

ков. При $x+y \geq 0.8$ (рис. 7, б, в) наблюдается резкое сужение ширины пиков поглощения электромагнитной энергии, значительное повышение добротности вплоть до $\text{tg}\delta \approx 1.8 \cdot 10^{-4}$ в диапазоне частотных мод 10–12.5 ГГц (табл. 3). Таким образом, исследуемые материалы могут быть перспективными в качестве высокодобротных резонансных элементов.

ВЫВОДЫ. Осаждением из растворов синтезированы серии алюминий-, марганецзамещенных гранатов $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ ($0.60 \leq y \leq 0.70$ и $0.10 \leq x \leq 0.20$). Методами Ритвельда и EDX-спектроскопии доказана однофазность структуры граната. Состав граната оказывает прямое влияние на кажущуюся плотность спеченной керамики: максимальная плотность и, следовательно, высокие диэлектрические и магнитные параметры образцов $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ достигаются при сочетании условий: $0.80 \leq y+x \leq 0.85$ и $0.15 \leq x \leq 0.20$. В области концентраций $0 < x \leq 0.15$ преобладают замещения в октаэдрических позициях высокоспинового (MS) иона Fe^{3+} ($R_{Fe^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$) на низкоспиновый (LS) ион Mn^{3+} ($R_{Mn^{3+}} =$

$0.580 \text{ \AA}$). В области $0.15 < x \leq 0.20$ в октаэдрических позициях появляются ионы Mn^{2+} с большим ионным радиусом ($R_{Mn^{2+}} = 0.670 \text{ \AA}$ (LS); $0.830 \text{ \AA}$ (MS) [24]), что приводит к закономерному увеличению параметров элементарной ячейки. Совместное замещение в структуре граната позиций Fe^{3+} ионами Al^{3+} и $Mn^{2+(3+)}$ снижает намагниченность насыщения, но повышает чувствительность к магнитному полю.

Уширение линий ФМР керамики $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ до 100–450 Э обусловлено примесными и магнитными неоднородностями, что предъявляет высокие требования к чистоте исходных материалов и способам их дезинтеграции. В то же время данные материалы могут представлять интерес как диэлектрические резонаторы СВЧ-диапазона радиоволн, с величинами $\text{tg}\delta \approx 1.82 \cdot 10^{-4}$.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗО-ІТРИСВИХ ГРАНАТІВ ЗІ СПІЛЬНИМ ЗАМІЩЕННЯМ АЛЮМІНІЄМ І МАРГАНЦЕМ

О.З.Янчевський¹*, О.І.В'юнов¹, М.О.Попов²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії

НАН України ім. В.І.Вернадського, просп. Академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна
² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна
 * e-mail: yancholz@gmail.com

Методом послідовного осадження з водних розчинів синтезовано серії порошків складних гранатів, що відповідають складам $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$) і $Y_3Fe_5O_{12}$. Встановлено температурні режими утворення однофазних гранатів і спікання кераміки, вплив x на структуру матеріалу, магнітні властивості та НВЧ-характеристики.

Ключові слова: феррити, залізо-іттриєвий гранат, осадження, ферромагнітний резонанс, надвисокі частоти.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF IRON-YTTRIUM GARNETS JOINT REPLACEMENT WITH ALUMINIUM AND MANGANESE

O.Z.Yanchevskii^{1*}, O.I.V'ynov¹, M.A.Popov²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Taras Shevchenko National University of Kiev, 64/13 Volodymyrskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine
 * e-mail: yancholz@gmail.com

A series of powders of complex garnets, corresponding to the composition $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$) and $Y_3Fe_5O_{12}$ were synthesized by the method of successive precipitation from aqueous solutions. The temperature regimes of formation of single-phase garnets and sintering of ceramics, the influence of x on the structure of material, magnetic properties, and microwave characteristics have been established.

К е у w o r d s: ferrites, iron-yttrium garnet, precipitation, ferromagnetic resonance, microwave frequencies.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич А.Г. Магнетизм на сверхвысоких частотах // Соросов. образоват. журн. -1999. -1. -Р. 98-104.
2. Кувшинов В., Майстренко А. ЖИГ-генераторы и синтезаторы частот компании Micro Lambda Wireless // Компоненты и технологии. -2015. -9, № 170. -Р. 34-38.

3. Балбашов А.М., Лисовский Ф.В., Раев В.К. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах: справочник. -М.: Радио и связь, 1987. -Р. 488.
4. Schlomann E., Green J., Saunders J. Ultimate performance limitations of high-power ferrite circulators and phase shifters // IEEE Transactions on Magnetics. -1965. -1, № 3. -Р. 168-174.
5. Adam J.D., Davis L.E., Dionne G.F. et al. Ferrite devices and materials // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. -2002. -50, № 3. -Р. 721-737.
6. Harris V.G., Geiler A., Chen Y. et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -321, № 14. -Р. 2035-2047.
7. Неель Л. Магнетизм и локальные молекулярные поля // Успехи физ. наук. -1972. -107, № 2. -Р. 185-200.
8. Yahya N., Al Habashi R.M., Koziol K. et al. Morphology and Magnetic Characterisation of Aluminium Substituted Yttrium-Iron Garnet Nanoparticles Prepared Using Sol Gel Technique // J. Nanosci. Nanotechnol. -2011. -11, № 3. -Р. 2652-2656.
9. Molnar N., Tolnai G., Meszaros S. et al. Preparation and characterization of Y-Fe-Al garnet nanostructured materials. Colloids for Nano- and Biotechnology. -Berlin Heidelberg: Springer, 2008. -Р. 44-47.
10. Geller S., Williams H., Espinosa G., Sherwood R. Importance of intrasublattice magnetic interactions and of substitutional ion type in the behavior of substituted yttrium iron garnets // The Bell System Technical J. -1964. -43, № 2. -Р. 565-623.
11. Thongmee S., Winotai P., Tang I. Local field fluctuations in the substituted aluminum iron garnets, $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // Solid State Commun. -1999. -109, № 7. -Р. 471-476.
12. Lee S.W., Min B.K., Kim S.J. et al. Moessbauer studies on superexchange interactions in $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // J. Korean Phys. Soc. -2006. -48, № 5. -Р. 925-930.
13. Kim C.S., Min B.K., Kim S.J. et al. Crystallographic and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // J. Magn. Magn. Mater. -2003. -254. -Р. 553-555.
14. Ince W., Temme D., Willwerth F. et al. The use of manganese-doped iron garnets and high dielectric constant loading for microwave latching ferrite phasers // Microwave Symposium, G-MTT 1970 International. -Newport Beach, 1970.
15. Воробьев Ю.П. Разновалентные катионы железа и марганца в иттриевогадолиниевых ферритах-гранатах // Изв. Челябин. науч. центра. -2003. -21, № 4. -Р. 60-64.
16. Журавковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферримagnetиках. -Киев: Наук. думка, 1985. -Р. 280.

17. Mei Y., Jin L., Zun-Xiao L. et al. Magnetic Structure and Magnetic Properties of $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$ // *Acta Phys. Sinica*. -2005. -**34**, № 1. -P. 39–47.
18. Huang C.-C., Hung Y.-H., Huang J.-Y. et al. Performance improvement of S-band phase shifter using Al, Mn and Gd doped $Y_3Fe_5O_{12}$ and sintering optimization // *J. Alloys Compd.* -2015. -**643**. -P. S193–S198.
19. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976*, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. Of Standard and Technology, 1991. -P. 1–4.
20. Fedorov P.P., Il'in N.V. Yttrium Carbonate Thermolysis // *Rus. J. Inorg. Chem.* -2012. -**57**, № 2. -P. 237–241.
21. Бургина Е.Б., Кустова Г.Н., Цыбуля С.В. и др. Особенности строения метастабильной модификации оксида железа(III) // *Журн. структур. химии*. -2000. -**41**, № 3. -P. 489–497.
22. Wu Y.J., Yu, C., Chen, X.M. et al. Effects of Al substitution on dielectric response and magnetic behavior of yttrium iron garnet ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2012. -**95**, № 5. -P. 1671–1675.
23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A. Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr.* -1976. -**32**. -P. 751–767.
24. Fechine P.B.A., Rocha H.H.B., Moretzsohn R.S.T. et al. Study of a microwave ferrite resonator antenna, based on a ferrimagnetic composite ($Gd_3Fe_5O_{12}$)- $GdIG_x-(Y_3Fe_5O_{12})YIG_{1-x}$ // *IET Microw. Antennas Propag.* -2009. -**3**, № 8. -P. 1191–1198.
25. Seiden P.E., Kooi C.F., Katz J.M. Microwave Properties of Nonstoichiometric Polycrystalline Yttrium Iron Garnet // *J. Appl. Phys.* -1960. -**31**, № 7. -P. 1291–1296.
26. Harris V.G., Geiler A., Chen Y., Yoon S.D., Wu M., Yang A., Chen Z., He P., Parimi P.V., Zuo X. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. **321** (14): 2035.
27. Neel L. Magnetism and Local Molecular Fields. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 1972. **107** (2): 185. [in Russian].
28. Yahya N., Al Habashi R.M., Koziol K., Borkowski R.D., Akhtar M.N., Kashif M., Hashim M. Morphology and Magnetic Characterisation of Aluminium Substituted Yttrium-Iron Garnet Nanoparticles Prepared Using Sol Gel Technique. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. **11** (3): 2652.
29. Molnar N., Tolnai G., Meszaros S., Kalman E. *Preparation and characterization of Y-Fe-Al garnet nanostructured materials. Colloids for Nano- and Biotechnology*. (Berlin, Heidelberg: Springer, 2008).
30. Geller S., Williams H., Espinosa G., Sherwood R. Importance of intrasublattice magnetic interactions and of substitutional ion type in the behavior of substituted yttrium iron garnets. *The Bell System Technical Journal*. 1964. **43** (2): 565.
31. Thongmee S., Winotai P., Tang I. Local field fluctuations in the substituted aluminum iron garnets, $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. *Solid State Commun.* 1999. **109** (7): 471.
32. Lee S.W., Min B.K., Kim S.J., Kim C.S. Moesbauer studies on superexchange interactions in $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. *J. Korean Phys. Soc.* 2006. **48** (5): 925.
33. Kim C.S., Min B.K., Kim S.J., Yoon S.R., Uhm Y.R. Crystallographic and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. **254**: 553.
34. Ince W., Temme D., Willwerth F., Hunt R. The use of manganese-doped iron garnets and high dielectric constant loading for microwave latching ferrite phasers. In: *Microwave Symposium, G-MTT 1970 International*. (Newport Beach, 1970). P. 327.
35. Vorobiev Y.P. Alivalent iron and manganese cations in yttrium-gadolinium ferrites-garnets. *Proceedings of Chelyabinsk Scientific Center*. 2003. **21** (4): 60. [in Russian].
36. Zhurakovskiy E.A., Kirichok P.P. *Electronic states in ferrimagnets*. (Kiev: Naukova Dumka, 1985): 280. [in Russian].
37. Mei Y., Jin L., Zun-Xiao L., Ji-Lian Y., Lan J., Bai-Sheng Z., Hui-Ming Z. Magnetic Structure and Magnetic Properties of $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$. *Acta Physica Sinica*. 2005. **34** (1): 39.
38. Huang C.-C., Hung Y.-H., Huang J.-Y., Kuo M.-F. Performance improvement of S-band phase shifter using Al, Mn and Gd doped $Y_3Fe_5O_{12}$ and sintering optimization // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2002. **50** (3): 721.

REFERENCES

1. Gurevich A.G. Magnetism at ultrahigh frequencies. *Soros Educational Journal*. 1999. **1**: 98. [in Russian].
2. Kuvshinov V., Maistrenko A. YIG-generators and frequency synthesizers of company Micro Lambda Wireless. *Components and Technologies*. 2015. **9** (170): 34. [in Russian].
3. Balbashov A.M., Lisovsky F.V., Raev V.K. *Elements and devices on cylindrical magnetic domains: a handbook*. (Moscow: Radio and Connection, 1987): 488. [in Russian].
4. Schlomann E., Green J., Saunders J. Ultimate performance limitations of high-power ferrite circulators and phase shifters. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1965. **1** (3): 168.
5. Adam J.D., Davis L.E., Dionne G.F., Schloemann E.F., Stitzer S.N. Ferrite devices and materials.

- ring optimization. *J. Alloys Compd.* 2015. **643**: S193.
19. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. (Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991).
 20. Fedorov P.P., Il'in N.V. Yttrium Carbonate Thermolysis. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2012. **57** (2): 237.
 21. Burgina E.B., Kustova G.N., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Litvak G.S., Isupova L.A., Sadykov V.A. Structure of the metastable modification of iron (III) oxide *Journal of Structural Chemistry*. 2000. **41** (3): 396.
 22. Wu Y.J., Yu C., Chen X.M., Li J. Effects of Al substitution on dielectric response and magnetic behavior of yttrium iron garnet ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.* 2012. **95** (5): 1671.
 23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A. Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr.* 1976. **32**: 751.
 24. Fehine P.B.A., Rocha H.H.B., Moretzsohn R.S.T., Denardin J.C., Lavin R., Sombra A.S.B. Study of a microwave ferrite resonator antenna, based on a ferrimagnetic composite (Gd₃Fe₅O₁₂)GdIG_x—(Y₃Fe₅O₁₂)YIG_{1-x}. *IET Microw. Antennas Propag.* 2009. **3** (8): 1191.
 25. Seiden P.E., Kooi C.F., Katz J.M. Microwave Properties of Nonstoichiometric Polycrystalline Yttrium Iron Garnet. *J. Appl. Phys.* 1960. **31** (7): 1291.

Поступила 25.09.2017

УДК 544.3; 546.719

М.С.Ізюмський*, С.Г.Мельник, О.В.Штеменко

ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ТА ЦИС-ТРАНС ІЗОМЕРИЗАЦІЯ КЛАСТЕРНИХ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -ПРОПОНАТІВ ДИРЕНІЮ(III) З АКсіАЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”,
просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

* e-mail: maksimizumsky@gmail.com

Вивчено процеси термічної деструкції та цис-транс ізомеризацію кластерних цис-тетрахлороди- μ -пропонатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМАА та ДМФА на повітрі. Встановлено ступінчатий характер повного видалення аксіальних замісників з теплотами реакцій 1829.8 та 2965 кДж/моль, для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ відповідно. Вперше визначено ентальпію цис-транс ізомеризації пропонатного кластеру, яка становить –555 кДж/моль, що в 1.75 рази більше, ніж для кластерного цис-тетрахлороди- μ -ацетату диренію(III).

Ключові слова: ентальпія, реній, кластер, галогенокарбоксилат, цис-транс ізомеризація, термодеструкція, термодинаміка, неізотермічна термогравіметрія.

ВСТУП. Біядерні кластерні галогенокарбоксилати ренію(III) відомі в науці давно [1–6]. Але багато корисних та цікавих властивостей даного класу сполук важко дослідити навіть сучасними методами. Наша робота присвячена визначенню термодинамічних параметрів методом неізотермічної термогравіметрії [7–19] процесів цис-транс ізомеризації та доказу термодинамічної ймовірності одержання металічного ренію [20].

Визначення термодинамічних параметрів реакцій термічної деструкції та процесу цис-транс ізомеризації цис-тетрахлороди- μ -пропонатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА та ДМАА за експериментальними термогравіметричними кривими стимульовано необхідністю контролю процесу низькотемпературної металізації ренієм та створенням нових матеріалів.

Процеси термічного розкладу речовин за схемою $\text{AB}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{A}_{\text{ТВ}} + \text{B}_{\text{газ}}$ у тонкому шарі, який прилягає до поверхні розділу фаз, вважається приблизно рівноважним, у кожний момент часу за $T = \text{const}$ [7–10]. Використовуючи рівняння Менделєєва–Клапейрона та врахувавши значення константи термодинамічної рівно-

ваги для гетерогенних процесів, можна одержати співвідношення між кількістю молей газу та його парціальним тиском. Побудувавши графічну залежність $\lg m$ від $1/T$, за нахилом прямої можна визначити значення ентальпії ΔH процесу термічної дисоціації [11–19].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. За даними з кривих ТГ процесів термічної деструкції цис-тетрахлороди- μ -пропонатів диренію(III) з аксіальними замісниками ДМФА (а) та ДМАА (б) (рис. 1) для визначення кількості процесів, що протікають при термодеструкції цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ (а) і цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ (б), та оцінки їх теплових ефектів можна побудувати графіки в координатах $\lg m - 1/T$ (рис. 2).

Мінливий характер кривих, зображених на рис. 2, вказує на два чітких та незалежних один від одного процесів термічної деструкції. Хімічним аналізом встановлено продукти термодеструкції та виведено три найбільш вірогідних стадії перебігу процесу терморозкладу цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ (а) та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ (б) на повітрі.

Процеси в інтервалі 359–624 К (для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$) та 444–670 К (для

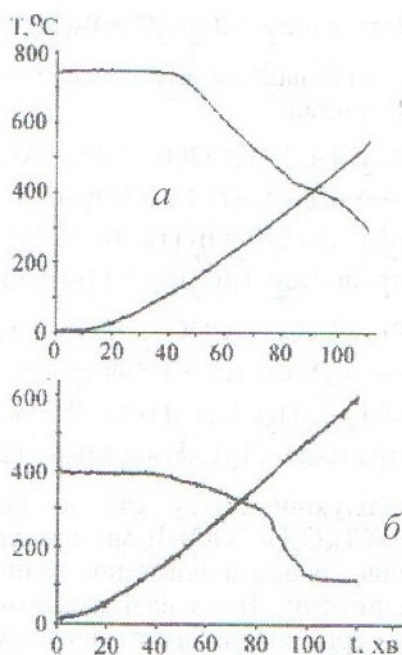
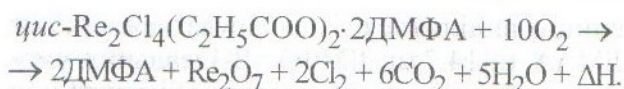
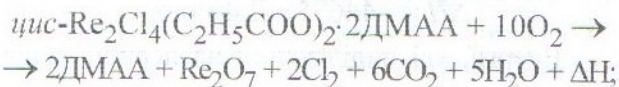


Рис. 1. Криві ТГ процесів термічної деградації цис-тетрахлориди-μ-пропіонатів дирению(III) з аксіальними замісниками ДМАА (а) та ДМФА (б).

цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$) розглядали як суму зміни ентальпій процесів відщеплення аксіальних лігандів, цис-транс ізомеризацію та сублимацію транс-тетрахлориди-μ-пропіонату дирению(III). Усі ці процеси в сумі дадуть значення ентальпій реакцій $\Delta H_{1(\text{ДМАА})}$ та $\Delta H_{1(\text{ДМФА})}$. Процеси за температур вище 624 К (для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$) та 670 К (для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$) розглядалися як реакції окиснення (згорання) — це дає значення ентальпій реакцій $\Delta H_{2(\text{ДМАА})}$ та $\Delta H_{2(\text{ДМФА})}$. Пояснити різницю між температурами окиснення можна тим, що відщеплення лігандів ДМАА та ДМФА відбувається при різних температурах і перевищує температуру окиснення (згорання) чистого транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$, яка дорівнює $\approx 350^\circ\text{C}$ [21].

Враховуючи все наведене вище, можна вести загальні рівняння реакцій для всіх стадій процесу термодеструкції цис-тетрахлориди-μ-пропіонатів дирению(III) з аксіальними замісниками ДМАА та ДМФА на повітрі:



За тангенсом нахилу прямих на рис. 2 визначено ентальпії процесів термічної деградації:

$$\Delta H_{1(\text{ДМАА})} = (2.22 - 1.92) / (0.00279 - 0.00160) = +252.1 \text{ Дж},$$

$$\Delta H_{2(\text{ДМАА})} = (1.91 - 0.7) / (0.00159 - 0.00130) = -5500 \text{ Дж},$$

$$\Delta H_{1(\text{ДМФА})} = (1.908 - 1.724) / (0.00225 - 0.00149) = +242 \text{ Дж},$$

$$\Delta H_{2(\text{ДМФА})} = (1.724 - 1.079) / (0.00149 - 0.00131) = -3583 \text{ Дж}.$$

Аналізуючи за кривими ТГ маси речовин, які вступають у хімічні процеси, зроблено наступні висновки про реакції, що відбуваються. На першій стадії при 359–624 К (для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$) та при 444–670 К (для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$) у реакцію вступає 165 (0.0002 моль) і 81 мг (0.0001 моль) цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ і цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ відповідно. Теоретично в процесі термічної деградації по-

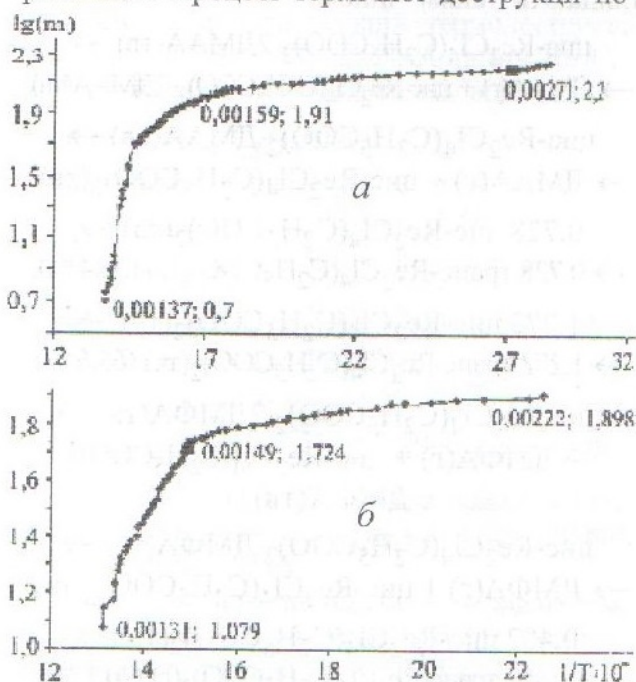
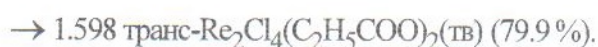
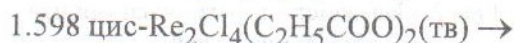
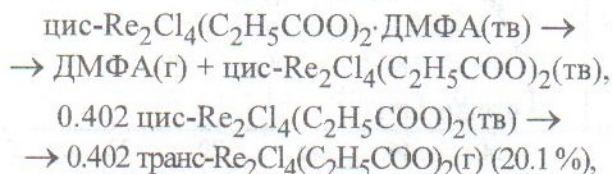
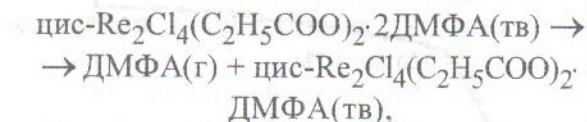
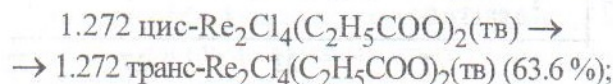
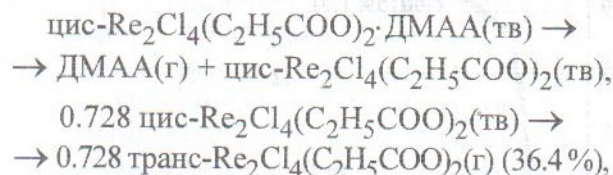
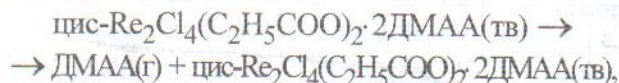
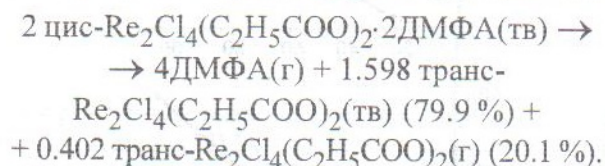
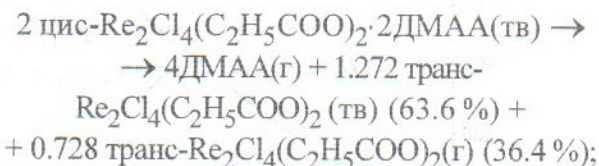


Рис. 2. Залежність втрати маси зразків від температури.

винно виділитися і випаруватися 34.5 мг ДМАА та 14.7 мг ДМФА. В ідеальних умовах пройти цис-транс ізомеризацію повинно $165 - 34.5 = 130.5$ та $81 - 14.7 = 53$ мг цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$, які утворюються в процесі відщеплення лігандів від цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ відповідно. Але враховуючи, що на другому етапі в реакцію вступає реально тільки 83 мг транс-тетрахлориди- μ -пропіонату диренію(III), утвореного з цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ та 53 мг транс- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$, який утворився з цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$, припускаємо, що $130.5 - 83 = 47.5$ та $66.3 - 53 = 13.3$ мг транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$ випаровуються не згораючи, що обумовлено відносно високою температурою (температура сублімації транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$ складає $225 - 230^\circ\text{C}$). Коефіцієнти у рівняннях реакцій визначені з урахуванням експериментальних кількостей транс-карбоксилатів, які вступають у відповідний процес (випаровування та окиснення). Процеси на першій стадії термодеструкції цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ і цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ виглядають таким чином:



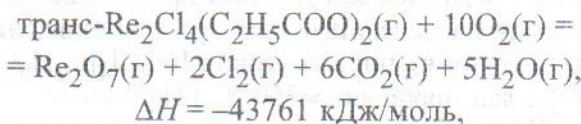
Сумарні рівняння реакцій запишемо у наступному вигляді:



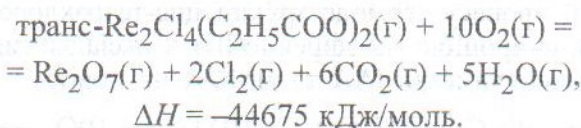
Аналізуючи другу стадію (згорання транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$), ми провели порівняння теплот реакцій окиснення транс-карбоксилатів диренію(III) з визначеними раніше [21, 22]. Енергії, які виділяються на другій стадії, при згоранні 83 та 53 мг транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$, дорівнюють 5500 та 3583 Дж відповідно для утворених транс-ізомерів з цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$ та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$.

Розрахований тепловий ефект реакції згорання 1 моль транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$, утвореного з цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$, складає 43761 кДж/моль (маса наважки 0.083 г; молярна маса 660.4 г/моль; теплота згорання наважки 5.5 кДж), а утвореного з цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ складає 44675 кДж/моль (маса наважки 0.053 г; молярна маса 660.4 г/моль; теплота згорання наважки 3.583 кДж).

Термохімічне рівняння реакції згорання транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$, утвореного з цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМАА}$, має вид:



а утвореного з цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{ДМФА}$:

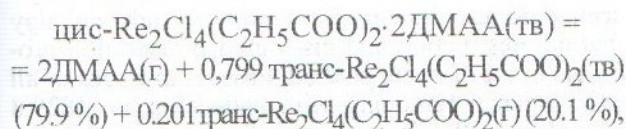


Енергії, які виділяються на першій стадії

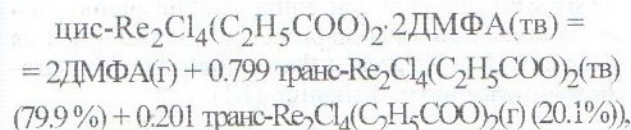
термодеструкції 165 мг цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМАА та 81 мг цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМФА, дорівнюють 252.1 та 242 Дж відповідно.

Тепловий ефект термічної дисоціації цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМАА складає 1274.8 кДж/моль (маса наважки 0.165 г; молярна маса 834.4 г/моль; теплота згорання наважки 0.2521 кДж), а для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМФА — 2410 кДж/моль (маса наважки 0.081 г; молярна маса 806.4 г/моль; теплота згорання становить 0.242 кДж).

Термохімічні рівняння реакцій терморозкладу цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМАА та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМФА на повітрі:

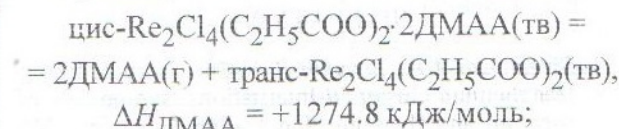


$$\Delta H_{\text{ДМАА}} = +1274.8 \text{ кДж/моль};$$

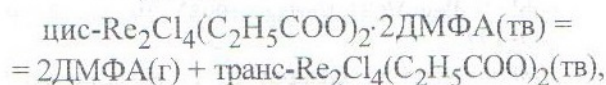


$$\Delta H_{\text{ДМФА}} = +2410 \text{ кДж/моль}.$$

Використовуючи закон Геса [23], запишемо:



$$\Delta H_{\text{ДМАА}} = +1274.8 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{\text{ДМФА}} = +2410 \text{ кДж/моль}.$$

У подальших розрахунках застосовували експериментально визначене [21] значення ентальпії утворення 36966 кДж/моль для транс-тетрахлориди-μ-пропіонату диренію(III).

Розраховано для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМФА:

$$2410 = 36966 + 2 \cdot (-192) - x,$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f298}^0(\text{цис-}\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot \\ \cdot 2\text{ДМФА}) = 34172 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Оскільки експериментально неможливо визначити ентальпію утворення для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$, обчислено її теоретично за мето-

дом Полінга [21]. З літератури достовірно відомі значення енергій зв'язку для Re-Re 115 ккал/моль [24] та C-C 62.8 ккал/моль [25]. У цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ є наступна кількість зв'язків: Re-Re = 1, Re-O = 4, Re-Cl = 4, O-C = 4, C-C = 4, C-H = 10. Використавши ці дані, одержали:

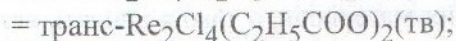
$$\begin{aligned} \Delta H_{f298}^0(\text{цис-}\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2) &= \\ &= 37521 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМАА маємо:

$$1274.8 = 36966 + 2 \cdot (-229.2) - x,$$

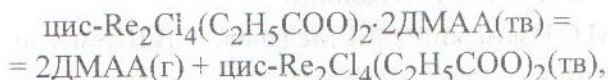
$$\begin{aligned} \Delta H_{f298}^0(\text{цис-}\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot \\ \cdot 2\text{ДМАА}) = 35232.8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Розраховано теплові ефекти цис-транс ізомеризацій для цис-тетрахлориди-μ-пропіонатів диренію(III), які утворюються у процесі термічного розкладу цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМАА та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМФА відповідно:



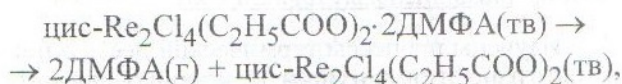
$$\Delta H = 36966 - 37521 = -555 \text{ кДж/моль}.$$

Теплові ефекти реакцій термодеструкції цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМАА та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2$ 2ДМФА складають відповідно:



$$\Delta H_{\text{ДМАА}} = x + (-555) = +1274.8,$$

$$\Delta H_{\text{ДМАА}} = 1274.8 + 555 = +1829.8 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{\text{ДМФА}} = x + (-555) = +2410,$$

$$\Delta H_{\text{ДМФА}} = 2410 + 555 = +2965 \text{ кДж/моль}.$$

Різницю у 1136 кДж можна пояснити більшою енергією зв'язку з Re та донорністю ДМФА у порівнянні з ДМАА.

У роботі використовували дериватограф системи Паулік-Паулік-Ердеї Q1500D. Криві ТГ одержували при швидкості нагрівання 5 °C/хв з відкритим типом тиглю на повітрі. Аналітичне визначення ДМФА та ДМАА проводили

за відомими методиками [26].

ВИСНОВКИ. Одержане значення зміни ентальпії для процесу цис-транс ізомеризації кластерного хлорпропіонату диренію(III) було порівняно з ентальпією цис-транс ізомеризації кластерного хлорацетату диренію(III), яка дорівнює 316.73 кДж/моль (вона складається з суми теплот реакцій (цис→транс) + (транс(тв)→транс(г))) [27]. Теплота цис-транс ізомеризації кластерного хлорпропіонату диренію(III) більше в 1.75 раз, ніж теплота ізомеризації кластерного хлорацетату диренію(III), що дозволяє використовувати даний метод у подальших дослідження процесів цис-транс ізомеризації. Розраховано ентальпії процесів термозросту цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{DMAA}$ та цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 2\text{DMFA}$, а також кількості транс-карбоксилатів, що повністю згорають та випаровуються без розкладу. Одержані експериментальні дані в подальшому будуть використовуватись для більшої контрольованості процесу газозфазної металізації ренієм та передбачення можливості створення прецедентних матеріалів, а також вносять вклад до фундаментальної науки про реній.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КЛАСТЕРНЫХ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ-μ-ПРОПИОНАТОВ ДИРЕНИЯ(III) С АКСИАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

М.С.Ізюмський*, С.Г.Мельник, А.В.Штеменко

ДВУЗ "Український державний хіміко-технологічний університет",
просп. Гагарина, 8, Дніпр, 49005, Україна
*e-mail: maksimizumsky@gmail.com

Изучены процессы термической деструкции и цис-транс изомеризации кластерных цис-тетрахлороди-μ-пропионатов дирения (III) с аксиальными заместителями ДМАА и ДМФА на воздухе. Установлен ступенчатый характер полного удаления аксиальных заместителей (с теплотами реакции полного их удаления 1829.8 и 2965 кДж/моль) для цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{DMAA}$ и цис- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ соответственно. Впервые определена энтальпия цис-транс изомеризации пропионатного кластера, которая составила -555 кДж/моль, что в 1.75 раза больше, чем для кластерного цис-тетрахлороди-μ-ацетата дирения (III).

Ключевые слова: энтальпия, рений, кластер, галогенокарбоксилат, цис-транс изомеризация, термодеструкция, термодинамика, неизотермическая термогравиметрия.

THERMAL DESTRUCTION AND CIS-TRANS ISOMERIZATION OF CIS-TETRACHLORODI-μ-PROPIONATO OF DIRHENIUM(III) CLUSTERS WITH AXIAL LIGANDS

M.S.Iziumskyi*, S.G.Melnyk, A.V.Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Avenue, Dnipro, 49005, Ukraine
* e-mail: maksimizumsky@gmail.com

The processes of cis-tetrachlorodi-μ-propionato of dirhenium(III) clusters with axial dimethylacetamide and dimethylformamide ligands enthalpy thermal destruction and cis-trans isomerization processes in the air were studied. Process in stages of all axial ligands removing with enthalpies are 1829.8 kJ/mol and 2965 kJ/mol accordingly to cis- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{DMA}$ and cis- $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{DMF}$ were obtained. The enthalpy of propionic cluster cis-trans isomerization process is -555 kJ/mol, this value is 1.75 times greater than enthalpy for cis-tetrachlorod-μ-acetato of dirhenium(III).

Key words: enthalpy, rhenium, cluster, galocarboxylate, cis-trans isomerization, thermal destruction, thermodynamics, non-isothermal thermogravimetry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. Chemistry of binuclear rhenium clusters // International symposium of rhenium and rhenium alloys. -Pennsylvania: TMS publ. Wiley-VCH Verlag -1998. -29, № 18. -P. 189-197.
2. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. и др. Тетрагалогендиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс-конфигурации // Журн. неорганической химии. -1981. -26, № 1. -С. 111-114.
3. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A. et al. New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion // Polyhedron. -2003. -22, № 12. -P. 1547-1552.
4. Штеменко А.В., Голиченко А.А., Кожура О.В. Особенности химического поведения биядерных кластерных соединений рения(III) // Вопросы химии и хим. технологии. -2000. -2. -С. 21-24.
5. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple bonds between metal atoms. -New York: Springer, 2005.
6. Изюмский М.С., Нейковский С.И., Мельник С.Г., Штеменко А.В. Кластерные хлоркарбоксилаты

- дирения(III) как новые исходные вещества для химического газофазного метода нанесения рениевых покрытий // Вопросы химии и хим. технологии. -2013. -1. -С. 134–136.
7. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. -Новосибирск: Наука, 1982.
8. Стетин В.Д., Аллахвердов Г.Р., Серебренников Г.М. Определение теплот термической диссоциации твердого вещества по данным термогравиметрического анализа // Журн. физ. химии. -1969. -43. -С. 2452–2455.
9. Аносова Е.Б., Васин А.Я., Бабкина Н.Н. Изучение пожаровзрывоопасных свойств некоторых фармацевтических веществ — производных бензимидазола // Усп. хим. и хим. технол. -2007. -21, № 10(78). -С. 95–98.
10. Коровникова Н.И., Олейник В.В. Параметры термической деструкции модифицированного целлюлозного волокна // Харьков, НУГЗУ. Проблемы пожарной безопасности. -2017. -40. -С. 110–116. <http://repositc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/1559>
11. Коровникова Н.И., Олійник В.В., Гонар С.Ю. Кінетичні параметри термічної деструкції волокна нітрон // Харків, НУЦЗУ, 36. наук. праць. -2012. -32. -С. 113–118. <http://repositc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/1268>
12. Коровникова Н.И., Михайлок О.П. Кінетичні параметри термічної деструкції волокна на основі целюлози // Там же. -2014. -35. -С. 116–121. <http://repositc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/1568>
13. Basma A.A., Balboul A.M., Samir E.E. et al. Non-isothermal studies of the decomposition course of lanthanum oxalate decahydrate // Thermochim. Acta. -2002. -387. -P. 109–114.
14. Boonchom B. Kinetic and thermodynamic studies of $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by non-isothermal decomposition data // J. Therm. Anal. Calorim. -2009. -98. -P. 863–871. DOI 10.1007/s10973-009-0108-2
15. Chaiyo N., Muanghlua R., Niemcharoen S. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ // Ibid. -2012. -107. -P. 1023–1029. DOI 10.1007/s10973-011-1675-6
16. Sestak Ja. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures // Thermochim. Acta. -1971. -3. -P. 1–12.
17. Mohamed M.A., Halawy S.A., Ebrahim M.M. The non-isothermal decomposition of cobalt acetate tetrahydrate. A kinetic and thermodynamic study // J. Thermal Anal. -1994. -41. -P. 387–404.
18. Price D.M. Vapor pressure determination by thermogravimetry // Thermochim. Acta. -2001. -367–368. -P. 253–262.
19. Guang Z., Jun-xia Y., Zhi-gao X. Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate Trans // Nonferrous Met. Soc. China. -2012. -22. -P. 925–934.
20. Iziumskyi M., Melnyk S., Shtemenko A. Polymetallic Copper–Rhenium Composite Material // Chem. Met. Alloys. -2013. -6(3/4). -P. 121–124.
21. Iziumskyi M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. Thermodynamic Properties of trans-Tetrachlorodim-carboxylates Dirhenium(III) // New J. Chem. -2016. -40. -P. 10012–10015. DOI: 10.1039/c6nj02393b
22. Ізюмський М.С., Баскевич О.С., Мельник С.Г., Штеменко О.В. Визначення стандартної ентальпії утворення транс-тетрахлороди-м-карбоксилатів диренію(III) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. -2016. -21, № 4. -С. 65–72. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83670](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83670)
23. Hatakeyama T., Liu Z. Handbook of thermal analysis. -New York: Wiley, 1998.
24. Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A. Further studies of the electronic spectra of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and $\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600–350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal–Metal quadruple bonds // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -99, № 9. -P. 2993–2996.
25. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. -М.: Высш. шк., 1974.
26. Feigl F. Spot tests in organic analysis. 6th edn. -New York: Elsevier, 1960.
27. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Веденкина Л.Г. и др. Масс-спектральное исследование процессов сублимации некоторых кластерных соединений рения // Координац. химия. -1984. -10, № 1. -С. 72–76.

REFERENCES

1. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. Chemistry of binuclear rhenium clusters // International symposium of rhenium and rhenium alloys. Pennsylvania: TMS publication. Wiley–VCH Verlag. 1998. 29 (18): 189.
2. Shtemenko A.V., Bagirov Sh.A., Kotel'nikova A.S. Tetrahalodiacetato complexes of Re_2^{6+} trans-configurations. Journal of Inorganic Chemistry. 1981. (1): 111. [in Russian].
3. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Domasevitch K.V. New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion. Polyhedron. 2003. 22 (12): 1547.
4. Shtemenko A.V., Golichenko A.A., Kojura O.V. Features of chemical behavior binuclear cluster compounds of rhenium(III). Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2000. 2: 21. [in Russian].
5. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple bonds between metal atoms. (New York: Springer science and business media, 2005).

6. Iziunskyi M.S., Neikovskiy S.I., Melnyk S.G., Shtemenko A.V. Cluster chlorokarboksylates of dirhenium(III) as a new starting materials for chemical vapor deposition method for obtaining rhenium coatings. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2013. **1**: 134. [in Russian].
7. Logvinenko V.A. *Thermal analysis of coordination complexes and clutruates*. (Novosibirsk: Science, 1982). [in Russian].
8. Stepin V.D., Allahaverdov G.R., Serebrennikov G.M. Calorics determination of thermal dissociation the solid substance by termogravimetric analysis. *Journal of Physical Chemistry*. 1969. **43**: 2452. [in Russian].
9. Anosova E.B., Vasin A.J., Babkina N.N. Study of fire and explosion hazard properties of some pharmaceutical substances – benzimidazole derivatives. *Russ. Chem. Rev.* 2007. **21** (10(78)): 95. [in Russian].
10. Korovnikova N.I., Oleinik V.V. Parameters of modified cellulose fiber thermal destruction. *The problem of fire safety*. 2017. **40**: 110. <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/1559> [in Russian].
11. Korovnikova N.I., Oleinik V.V., Gonor S.J. Kinetic parameters of nitron fiber thermal destruction. *The problem of fire safety*. 2012. **32**: 113. [in Ukrainian]. <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/1268>
12. Korovnikova N.I., Mihailuk O.P. Kinetic parameters of fiber on cellulose base thermal destruction. *The problem of fire safety*. 2014. **35**: 116. [in Ukrainian]. <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/1568>
13. Basma A.A., Balboul A.M., Samir E.E., Othman A.G. Non-isothermal studies of the decomposition course of lanthanum oxalate decahydrate. *Thermochimica Acta*. 2002. **387**: 109.
14. Boonchom B. Kinetic and thermodynamic studies of $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by non-isothermal decomposition data. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. **98**: 863. DOI 10.1007/s10973-009-0108-2
15. Chaiyo N., Muanghlua R., Niemcharoen S. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. **107**: 1023. DOI 10.1007/s10973-011-1675-6
16. Sestak Ja. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*. 1971. **3**: 1.
17. Mohamed M.A., Halawy S.A., Ebrahim M.M. The non-isothermal decomposition of cobalt acetate tetrahydrate. A kinetic and thermodynamic study. *Journal of Thermal Analysis*. 1994. **41**: 387.
18. Price D.M. Vapor pressure determination by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*. 2001. **367–368**: 253.
19. Guang Z., Jun-xia Y., Zhi-gao X. Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate. *Trans-Nonferrous Met. Soc. China*. 2012. **22**: 925.
20. Iziunskyi M., Melnyk S., Shtemenko A. Polymetallic Copper-Rhenium Composite Material. *Chem. Met. Alloys*. 2013. **6** (3/4): 121.
21. Iziunskyi M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. Thermodynamic Properties of trans-Tetrachlorodi- μ -carboxylates Dirhenium(III). *New J. Chem.* 2016. **40**: 10012. DOI: 10.1039/c6nj02393b
22. Iziunskyi M.S., Baskevich A.S., Melnyk S.G., Shtemenko A.V. The study of enthalpy of formation for dirhenium(III) trans-tetrachlorodi- μ -carboxylates. *Odesa National University Herald. Chemistry*. 2016. **21** (4): 65. [in Ukrainian]. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83670](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83670)
23. Hatakeyama T., Zhenhai L. *Handbook of thermal analysis*. (New York: Wiley, 1998).
24. Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A. Further studies of the electronic spectra of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and $\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600–350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal–Metal quadruple bonds. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. **99** (9): 2993.
25. Kazanskaja A.S., Skoblo V.A. Calculations of chemical equilibria. (Moscow: High School, 1974). [in Russian].
26. Feigl F. Spot tests in organic analysis. 6th edn. (New York: Elsevier, 1960).
27. Steblevskiy A.V., Alihanian A.S., Vedenkina L.G. Mass-spectra study of some cluster compounds of rhenium sublimation processes. *Koordination Chemistry*. 1984. **10** (1): 72.

Надійшла 10.08.2017

УДК 547.582.4:541.128

Л.Я.Штейнберг

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗАНИЛИДА, КАТАЛИЗИРУЕМОГО ПРОДУКТАМИ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА

Научно-техническое учреждение "Институт химической технологии и промышленной экологии", пл. Химиков, 3, Рубежное, Луганская обл., 93009, Украина

* e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

Установлено, что при увеличении концентрации анилина константа скорости катализируемого полибутоксититанатами взаимодействия бензойной кислоты с анилином в *орто*-ксилоле возрастает, а затем снижается. Каталитический эффект на несколько порядков выше, чем в присутствии тетрабутоксититана в этой же реакции, что позволяет предположить протекание полифункционального катализа с участием нескольких ионов титана и бензоатных лигандов полимерной цепи полибутоксититанатов. Методом ЯМР ^1H спектроскопии показано, что анилин связывает бензойную кислоту в Н-комплекс, а также препятствует ее взаимодействию с тетрабутоксититаном и, соответственно, образованию полибутоксититанатов. Этим, а также возможным гидролизом катализатора водой, входящей в состав *орто*-ксилола, объясняется максимальное значение константы скорости каталитической реакции.

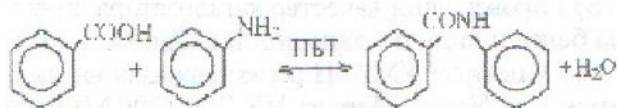
К л ю ч е в ы е с л о в а: тетрабутоксититан, полибутоксититанаты, ЯМР ^1H спектроскопия, константа скорости, Н-комплекс.

ВВЕДЕНИЕ. Ранее изучено влияние концентрации бензойной кислоты, анилина и воды на скорость катализируемой тетрабутоксититаном (ТБТ) реакции ацилирования анилина бензойной кислотой. Показано [1–3], что бензойная кислота и вода, предварительно добавленные к ТБТ, являются регулятором его каталитической активности, способствуя образованию новых катализаторов — различных по строению полибутоксититанатов (ПБТ). Установлено [4], что в *орто*-ксилоле анилин слабо взаимодействует с ТБТ и не предотвращает гидролиз последнего за счет влаги, находящейся в растворителе, что сопровождается падением каталитической активности. При увеличении концентрации анилина константа скорости псевдовторного порядка образования бензанилида (первого по анилину и бензойной кислоте) изменяется "куполообразно" [4]. Высказано предположение, что протекающее в *орто*-ксилоле в начальный момент времени связы-

вание анилином бензойной кислоты в Н-комплекс может препятствовать ее взаимодействию с ТБТ, образованию ПБТ и, в конечном счете, влияет на изменение активности катализатора.

Применение в синтезе бензанилида в качестве катализаторов ПБТ, синтезируемых из ТБТ, позволяет получать более эффективные катализаторы, используя для активации исходные вещества и продукты реакции, не внося дополнительно в реакционную смесь других веществ — активаторов или сокатализаторов.

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрации анилина на скорость образования бензанилида, катализируемого уже сформированными и более активными ПБТ — продуктами предварительного гидролиза ТБТ:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Бензойную кислоту, анилин, *орто*-ксилол очищали и использовали, как в работах [1–4]. Два образца ПБТ наибольшей каталитической активности готовили путем предварительного гидролиза ТБТ в виде *орто*-ксилольных растворов во влажной камере [3] (ПБТ₁) и при длительном хранении в течение 5 мес [5] (ПБТ₂). Поскольку состав полученных ПБТ точно не известен, их применяли в той же массовой концентрации, что и ранее ТБТ [4].

Получение бензанилида. В колбу, снабженную насадкой Дина–Старка, заполненной *орто*-ксилолом, и обратным холодильником, загружали различное количество анилина, 0.50 г (4.1 ммоль) бензойной кислоты, 40 см³ *орто*-ксилола. Массу нагревали до 30–35 °С до полного растворения бензойной кислоты, добавляли 0.028 г (0.082 ммоль в пересчете на ТБТ) ПБТ и в течение 2–4 мин нагревали до кипения (145 °С), выдерживали определенное время, отгоняя азеотроп вода–*орто*-ксилол. Затем быстро охлаждали реакционную массу до комнатной температуры и определяли концентрацию непрореагировавшей бензойной кислоты потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-74 по методике, описанной в работе [2]. В качестве рабочего электрода применяли стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, электрода сравнения — хлорсеребряный электрод. Точность измерений составляла ± 1.5 % абс.

Изучение влияния добавки анилина на каталитическую активность ПБТ. В колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 3.05–6.10 г (32.8–65.6 ммоль) анилина, 320 см³ *орто*-ксилола, 0.44 г (1.312 ммоль в пересчете на ТБТ) ПБТ и выдерживали в течение 1–3 ч при комнатной температуре или (после подогрева) при кипении. Затем отфильтровывали выпавший осадок, промывали *орто*-ксилолом, сушили при 80 °С. Образующийся ксилольный раствор ПБТ и высушенный продукт гидролиза ПБТ (условно принимая его по массе за ТБТ) проверяли в качестве катализатора синтеза бензанилида по описанной выше методике.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Varian Mercuri VX-200 (200 МГц), в CDCl₃ при 25 °С, в качестве внутреннего стан-

дарта применяли тетраметилсилан.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетика ацилирования анилина бензойной кислотой в присутствии образцов ПБТ изучена при постоянных начальных концентрациях катализатора и бензойной кислоты, в отдельных сериях экспериментов с варьированием концентрации анилина при степени превращения бензойной кислоты не более 60–70 %.

Анаморфозы кинетических кривых ($k_{\text{набл}} \cdot t$) вычисляли по формулам, как в работе [4]. Линейный характер анаморфоз кинетических кривых в координатах ($k_{\text{набл}} \cdot t$)— t во всем временном интервале (рис. 1) свидетельствует о том,

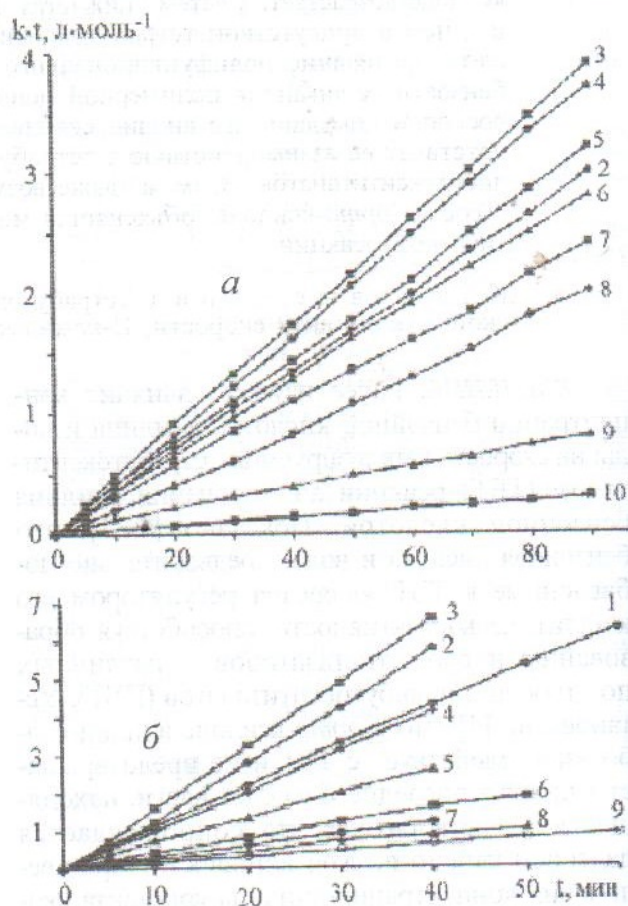


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования анилина бензойной кислотой в присутствии полибутоксититанатов в зависимости от соотношения $[\text{PhNH}_2]_0/[\text{PhCOOH}]_0$ (моль/моль): 1 — 0.5; 2 — 1.2; 3 — 2.0; 4 — 3.0; 5 — 4.0; 6 — 5.0; 7 — 6.0; 8 — 7.0; 9 — 10.0; 10 — 14.0. $[\text{PhCOOH}]_0 = 0.1025$; $[\text{ПБТ}]_0 = 0.0021$ моль/л: а — катализатор ПБТ₁; б — ПБТ₂.

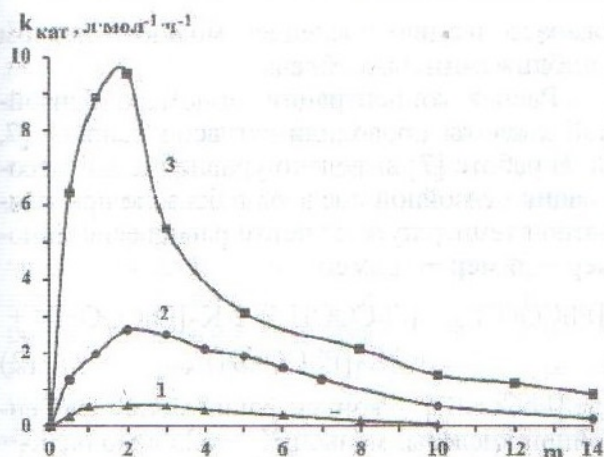


Рис. 2. Зависимость константы скорости каталитической реакции образования бензанилида $k_{кат}$ (л·моль⁻¹·ч⁻¹) от m — соотношения $[PhNH_2]_0/[PhCOOH]_0$ (моль/моль): 1 — катализатор ТБТ [4]; 2 — ПБТ₁, 3 — ПБТ₂ (по данным рис. 1).

что этот процесс, так же, как и синтез бензанилида в присутствии ТБТ [4], формально является реакцией второго порядка (первого по анилину и бензойной кислоте) [6].

По тангенсу угла наклона анаморфоз были рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции ($k_{набл}$), выраженные через константы скорости каталитической ($k_{кат}$) и некаталитической ($k_{некат}$) реакций:

$$k_{набл} = k_{некат} + k_{кат}.$$

Поскольку $k_{некат}$ имеет относительно малое значение [4], на рис. 2 представлены кривые зависимости констант скорости каталитической реакции $k_{кат}$ от начальной концентрации анилина ($k_{набл}$ мало чем от нее отличается), которые имеют "колоколообразную" форму с четко выраженным максимумом (кривые 2,3). Там же, для наглядности и удобства обсуждения результатов, приведены данные из работы [4] по изменению $k_{кат}$ при использовании в качестве катализатора ТБТ (кривая 1). При сравнении (рис. 2) можно отметить, что формы кривых изменения $k_{кат}$ для ТБТ и ПБТ близки между собой, то есть для предварительно активированных водой катализаторов увеличение начальной концентрации анилина и, соответственно, m , вызывает сходные изменения величины $k_{кат}$, как и при использовании негидролизованного ТБТ.

Чем активней исходный катализатор, тем быстрее достигается значение максимальной $k_{кат}$, дальнейший ее спад, и меньше ширина в области максимума по мере увеличения m и начальной концентрации анилина.

Кривые 1–3 (рис. 2) не пересекаются во всем интервале m . Это свидетельствует о том, что первоначально менее активный катализатор не достигает эффективности более активного катализатора, даже при увеличении m и начальной концентрации анилина.

Структура и устойчивость к дальнейшему гидролизу отдельных ПБТ, как и ранее ТБТ, закрепляются после взаимодействия с бензойной кислотой и образования различных бутоксибензоатов титана [1, 2], которые, по-видимому, уже не могут превращаться друг в друга. Подтверждением этому служит изменение каталитической активности ПБТ при выдерживании с анилином в *орто*-ксилоле. При этом получены те же закономерности, что и при работе с ТБТ [4]:

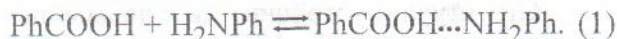
– предварительная выдержка анилина с образцами ПБТ при комнатной температуре или при кипении в *орто*-ксилоле приводит к дезактивации последних (уже в течение 1 ч наблюдается выпадение в осадок хлопьев продуктов гидролиза за счет влаги, находящейся в *орто*-ксилоле), выход бензанилида не превышает 1–2 % за 2 ч, то есть близок к выходу в некаталитической реакции;

– такая дезактивация отсутствует, если ПБТ добавлять к смеси анилина с бензойной кислотой (мольное соотношение 2:1) в *орто*-ксилоле и выдерживать эту массу при комнатной температуре, даже в течение двух недель.

По мере увеличения m и возможного все большего связывания бензойной кислоты в Н-комплекс с анилином она может перестать вообще взаимодействовать с катализатором (защищать его от реакции с водой), что приводит к дальнейшему гидролизу ПБТ и дезактивации. Поскольку исходные катализаторы уже представляют собой достаточно гидролизованные ПБТ, при увеличении m все происходит быстрее (более резкий максимум на рис. 2), по сравнению с ТБТ: их активация, а затем и гидролиз влагой, находящейся в *орто*-ксилоле, и дезак-

тивация. С учетом этих обстоятельств интересно рассмотреть увеличение $k_{\text{кат}}$ в зависимости от изменений концентрации бензойной кислоты, хотя бы на полуколичественном уровне. Исходя из рис. 2, для восходящей ветви кривой 3 выберем участок быстрого роста $k_{\text{кат}}$, например, от 0.51 до 6.32 в интервале изменений m 0.01–0.05, что соответствует увеличению $[\text{PhNH}_2]_0$ от 0.0103 до 0.0513 моль/л.

Допускаем, что анилин может полностью связывать бензойную кислоту в Н-комплекс:



Тогда концентрацию бензойной кислоты, способной реагировать с ПБТ, на рассматриваемом участке кривой 3 (рис. 2) можно выразить как

$$[\text{PhCOOH}] = [\text{PhCOOH}]_0 - [\text{PhNH}_2]_0$$

и она будет меняться в таких пределах:

$$\text{от } [\text{PhCOOH}]_1 = 0.1025 - 0.0103 = 0.0922 \text{ моль/л}$$

$$\text{до } [\text{PhCOOH}]_2 = 0.1025 - 0.0513 = 0.0512 \text{ моль/л.}$$

Это означает, что уменьшение концентрации бензойной кислоты в $0.0922/0.0512 \approx 1.8$ раза вызывает непропорциональное увеличение $k_{\text{кат}}$ в $6.32/0.51 \approx 10.5$ раз. Чтобы объяснить такое аномальное влияние, по-видимому, необходимо учитывать возможную самоассоциацию бензойной кислоты в неполярном *орто*-ксилоле, допуская, что с ПБТ взаимодействует только ее мономер. Для бензойной кислоты известна ее ассоциация в бензоле, приводящая к образованию димеров, тримеров, причем самоассоциаты могут дополнительно взаимодействовать с водой, находящейся в растворителе [7, 8].

Поскольку для *орто*-ксилола степень ассоциации бензойной кислоты и закономерности ее изменения неизвестны, в первом приближении можно принять, что они подобны аналогичным величинам в бензоле, ввиду близкой и относительно низкой полярности этих растворителей [9].

Ранее показано [5], что количество воды в *орто*-ксилоле составляет 0.028 % мас. Это означает, что при проведении каталитического ацилирования и загрузке в колбу всех реагирующих веществ вода составляет всего лишь ~13 % мол. от бензойной кислоты, и ее влиянием на

самоассоциацию последней можно в первом приближении пренебречь.

Расчет концентрации мономера бензойной кислоты проводили согласно данным [7, 8]. В работе [7] выведено уравнение для ассоциации бензойной кислоты в бензоле при комнатной температуре с учетом равновесия мономер — димер — тример:

$$[\text{PhCOOH}]_0 = [\text{PhCOOH}] + 2 K_2 [\text{PhCOOH}]^2 + 3 K_3 [\text{PhCOOH}]^3, \quad (2)$$

где $[\text{PhCOOH}]$ — концентрация мономера бензойной кислоты, моль/л; $K_2 = 625 \text{ л/моль}$; $K_3 = 9000 \text{ л}^2/\text{моль}^2$.

С учетом этих данных при $[\text{PhCOOH}]_0 = 0.1025$ моль/л концентрация ее мономера $[\text{PhCOOH}]$, рассчитанная по уравнению (2), составляет всего лишь 0.0080 моль/л.

В работе [8] приведены литературные данные, связывающие константу равновесия димер — мономер бензойной кислоты (K) со степенью ее диссоциации (α), а также изменение K в зависимости от температуры в интервале от 25 до 80 °C:

$$K = \frac{2 \cdot [\text{PhCOOH}]_0 \cdot \alpha}{1 - \alpha}; \quad (3)$$

$$\lg K = 3.383 - 1841/T, \quad (4)$$

где T — температура, К.

Расчет по уравнению (4) при температуре 20 и 145 °C дает значения K , соответственно, 0.0016 и 0.0952 моль/л. Согласно уравнению (3), концентрация мономера бензойной кислоты при $[\text{PhCOOH}]_0 = 0.1025$ будет меняться в интервале 0.0087–0.05 моль/л. Как следует из этих расчетов, концентрация мономера бензойной кислоты, даже в начале восходящей ветви кривой 3 (рис. 2), может быть значительно меньше начальной концентрации анилина. Тогда при ее связывании с анилином в Н-комплекс концентрация свободного мономера бензойной кислоты может уменьшаться существенно больше, чем в 1.8 раза.

Для иллюстрации влияния на эффективность катализа ПБТ равновесия мономер — димер бензойной кислоты в отсутствие анилина интересно также рассмотреть данные статьи

[2], в которой катализатор (ПБТ) в концентрации 0.0021 моль/л предварительно выдерживался в кипящем *орто*-ксилоле в присутствии относительно больших количеств бензойной кислоты, и лишь затем в реакционную массу добавлялся анилин и проводилась реакция.

По данным работы [2], аналогично расчетам, представленным выше, была определена величина констант скорости $k_{\text{кат}}$ и построена ее зависимость от $[\text{PhCOOH}]_0$ и концентрации ее мономера, которую рассчитывали, используя уравнения (3), (4) при 25 и 145 °C (рис. 3). Как видно из этого рисунка, максимальное значение $k_{\text{кат}}$ находится при относительно низкой концентрации мономера бензойной кислоты при 145 °C и, особенно, при 25 °C (0.064 и 0.0106 моль/л соответственно).

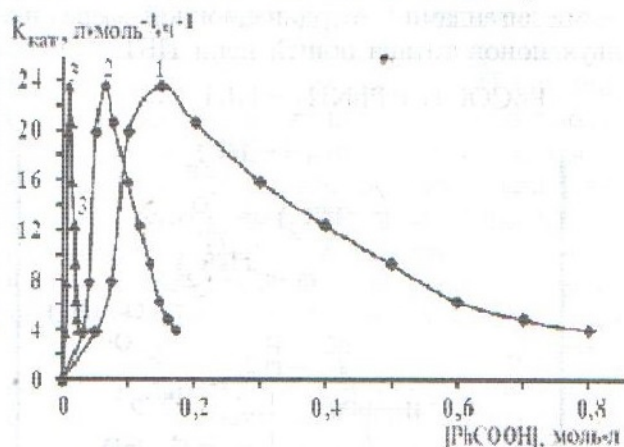


Рис. 3. Зависимость константы скорости каталитической реакции образования бензанилида $k_{\text{кат}}$ [2] от концентрации бензойной кислоты: 1 — для $[\text{PhCOOH}]_0$; 2 — для мономера бензойной кислоты при 145 °C; 3 — при 25 °C. $[\text{PhNH}_2]_0 = 0.4$ моль/л; $[\text{ПБТ}]_0 = 0.0021$ моль/л; *орто*-ксилол (145 °C), предварительное кипячение ПБТ с бензойной кислотой.

Сравнивая данные рис. 2, 3 и результаты расчетов, можно видеть, что, несмотря на формально разные условия предварительной активации/деактивации катализаторов, максимумы $k_{\text{кат}}$ находятся при относительно близких концентрациях мономера бензойной кислоты, но не ее общей начальной концентрации.

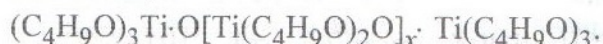
В области максимума значений констант скорости ее величина для более активного катализатора ПБТ₂ ($k_{\text{кат.2}}$) превышает аналогич-

ное значение для ТБТ ($k_{\text{кат.1}}$) примерно в 16 раз:

$$k_{\text{кат.2}}/k_{\text{кат.1}} = 9.571/0.593 \approx 16.$$

Это различие носит формальный характер, при условии равенства начальных концентраций катализаторов.

Известно много структур ПБТ, образующихся из ТБТ при гидролизе водой. Так, в работе [10] отмечено образование пространственного гептамера. Согласно [11] при гидролизе низших алкоколятов титана возможно получение достаточно больших цепей полититанатов, которые, применительно к ТБТ, будут иметь следующую формулу (x может стремиться к бесконечности):



Кроме линейных ПБТ, возможно образование сетчатых и объемных полимеров [11]. Тогда, с учетом степени полимеризации ПБТ, их начальную концентрацию можно выразить через начальную концентрацию ТБТ как

$$[\text{ПБТ}]_0 = [\text{ТБТ}]_0/(x+2),$$

где $x = 2, 3 \dots 10 \dots 20 \dots 50 \dots$

Кажущиеся константы скорости каталитической реакции для катализа ТБТ и ПБТ₂, согласно [6], имеют значения:

$$\begin{aligned} k_{\text{кат}} &= k_{\text{кат.ТБТ}} [\text{ТБТ}]_0, \\ k_{\text{кат.2}} &= k_{\text{кат.ПБТ2}} [\text{ПБТ2}]_0 = \\ &= k_{\text{кат.ПБТ2}} [\text{ТБТ}]_0/(x+2). \end{aligned}$$

Тогда $k_{\text{кат.2}}/k_{\text{кат}} = k_{\text{кат.ПБТ2}} [\text{ТБТ}]_0/(x+2) / k_{\text{кат.ТБТ}} [\text{ТБТ}]_0 = k_{\text{кат.ПБТ2}} / (k_{\text{кат.ТБТ}} (x+2)) = 16$, или $k_{\text{кат.ПБТ2}}/k_{\text{кат.ТБТ}} = 16 \cdot (x+2)$.

Это выражение верно при условии, что все ПБТ обладают каталитическими свойствами. Если часть ПБТ уже не имеет каталитической активности (высокая степень гидролиза и полимеризации), то начальная концентрация активного в катализе ПБТ может быть выражена как $[\text{ТБТ}]_0 \cdot y/(x+2)$, а

$$k_{\text{кат.2}} = k_{\text{кат.ПБТ2}} [\text{ТБТ}]_0 \cdot y/(x+2),$$

где y — доля активных в катализе ПБТ, меняющаяся от 0 до 1.

Тогда $k_{\text{кат.2}}/k_{\text{кат}} = k_{\text{кат.ПБТ2}} [\text{ТБТ}]_0 \cdot y/(x+2) / (k_{\text{кат.ТБТ}} [\text{ТБТ}]_0) = k_{\text{кат.ПБТ2}} \cdot y / (k_{\text{кат.ТБТ}} (x+2)) =$

щих веществ. Все эти изменения и формирование активного катализатора происходят, по-видимому, очень быстро.

Ранее [3] нами показано, что глубокий гидролиз ТБТ (вплоть до выпадения осадка) во влажной камере, сопровождающийся при этом изменением его каталитической активности в интервале от максимальной и до 0 в синтезе бензанилида, протекает с поглощением приблизительно более 1.7 моль воды на 1 моль катализатора в течение 5 ч уже при 25 °С. При подогреве реакционной массы перед проведением реакции от комнатной температуры до 145 °С скорость гидролиза ТБТ или ПБТ водой, находящейся в исходном *орто*-ксилоле, согласно правилу Вант-Гоффа, может возрастать приблизительно в 2^{12} раз, то есть полный гидролиз катализатора может происходить уже течение 1–2 мин. Также быстро, в течение 5 мин, при кипячении в *орто*-ксиловом растворе ТБТ в присутствии бензойной кислоты происходит получение замещенных бензоатов титана, сопровождающееся образованием бутилбензоата [16]. Именно в это время, при добавлении исходных веществ и катализатора в *орто*-ксилол и начале подогрева реакционной массы, по-видимому, формируется и закрепляется устойчивая к гидролизу структура активного катализатора, на которую существенное влияние оказывает начальная концентрация анилина.

Для проверки возможности такого влияния анилина и существования предполагаемых комплексов изучено взаимодействие бензойной кислоты с ТБТ в отсутствие и в присутствии анилина с помощью ЯМР ^1H спектроскопии. ТБТ использовался как модель изучения взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, потому что для ПБТ спектры ЯМР ^1H изучать трудно ввиду их сложности и малой информативности. В спектре бензойной кислоты (рис. 4, кривая 1) можно наблюдать три группы сигналов, соответствующие протонам оксигруппы *A* (размытый пик при 12.2–12.8 м.д.), характерный для ассоциатов карбоновых кислот, и ароматического кольца *B* (два протона при 8.0–8.3 м.д.), *C* (три протона при 7.2–7.8 м.д.), судя по интегральным интенсивностям отдельных групп протонов.

Спектры анилина, ТБТ и их смесей в этом же растворителе были записаны ранее [4]. При этом в спектре анилина наблюдались группа сигналов ароматических протонов *D*, *E* в области 6.6–7.25 м.д. и пик *F* при 3.45–3.75 м.д., соответствующий протонам аминогруппы. При изменении концентрации анилина в несколько раз и добавлении к нему ТБТ положение пика *F* менялось незначительно (не более чем на 0.1–0.15 м.д.).

В спектре смеси бензойной кислоты с анином (рис. 4, кривая 2) можно наблюдать неизменные сигналы ароматических колец анилина (*D*, *E*) и бензойной кислоты (*B*, *C*). Сигналы *A* оксигруппы бензойной кислоты и *F* аминогруппы анилина исчезают, и эти протоны представлены одним лабильным острым пиком *G* при 7.75–8.0 м.д., что может указывать

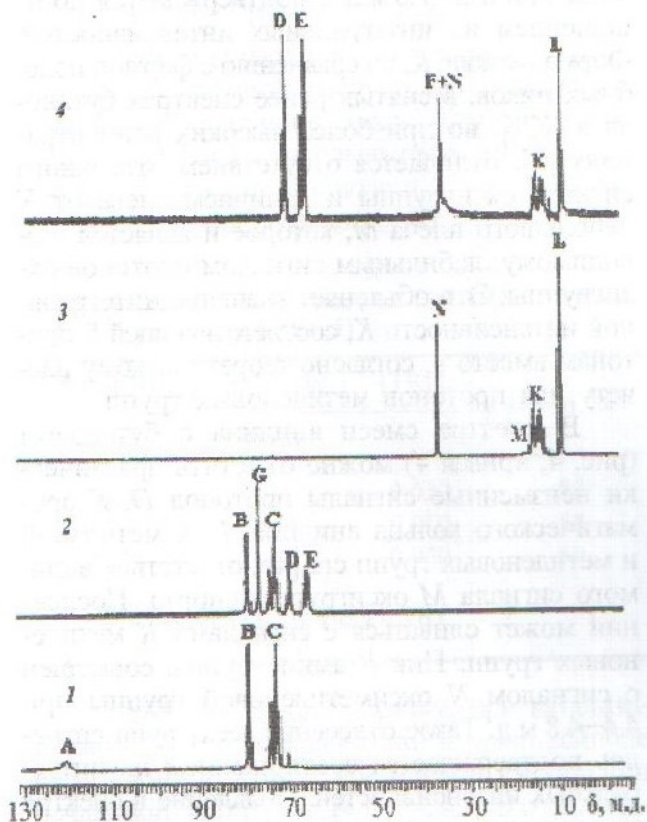


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H растворов в CDCl_3 : 1 — бензойная кислота (0.150 моль/л); 2 — бензойная кислота (0.150 моль/л) + анилин (0.094 моль/л); 3 — *n*-бутанол (0.030 моль/л); 4 — *n*-бутанол (0.030 моль/л) + анилин (0.216 моль/л).

на взаимодействие бензойной кислоты с анилином и образование Н-комплекса [17], как показано в работе [1] с помощью ЯМР ^1H спектроскопии для этой же пары веществ в орто-ксилоле, но при более высоких концентрациях. Если допустить образование Н-комплекса по уравнению (1), то пик *G* является смесью сигналов протонов свободной бензойной кислоты и связанной в Н-комплекс с анилином. Отнесение всех групп сигналов подтверждается соотношением их интегральных интенсивностей.

В спектре бутанола (рис. 4, кривая 3) можно отметить пики *L* метильной (3 протона при 0.8–1.05 м.д.), *N* оксиметиленовой (2 протона при 3.5–3.7 м.д.), *K* метиленовых (при 1.3–1.8 м.д.) групп. Отнесение всех сигналов, за исключением *K* (5 протонов вместо 4 по теории при 1.3–1.8 м.д.), подтверждается соотношением их интегральных интенсивностей. Форма сигнала *K*, по сравнению с формой подобных пиков, в снятых ранее спектрах бутанола в CCl_4 , но при более высоких концентрациях [3], отличается отсутствием отдельного сигнала оксигруппы и наличием слева от *K* небольшого плеча *M*, которое и является, по видимому, лабильным сигналом протонов оксигруппы. Это объясняет значение интегральной интенсивности *K*, соответствующей 5 протонам вместо 4, согласно теоретическому расчету для протонов метиленовых групп.

В спектре смеси анилина с бутанолом (рис. 4, кривая 4) можно отметить практически неизменные сигналы протонов *D*, *E* ароматического кольца анилина; *L*, *K* метильной и метиленовых групп спирта; отсутствие видимого сигнала *M* оксигруппы спирта. Последний может сливаться с сигналами *K* метиленовых групп. Пик *F* аминогруппы совмещен с сигналом *N* оксиметиленовой группы при 4.4–4.8 м.д. Такое отнесение всех групп сигналов подтверждается соотношением их интегральных интенсивностей. Появление в спектре практически неизменных сигналов, как для анилина, так и для бутанола, свидетельствует об их слабом взаимодействии.

В спектре смеси бензойной кислоты с ТБТ (рис. 5, кривая 1) наблюдается исчезновение пи-

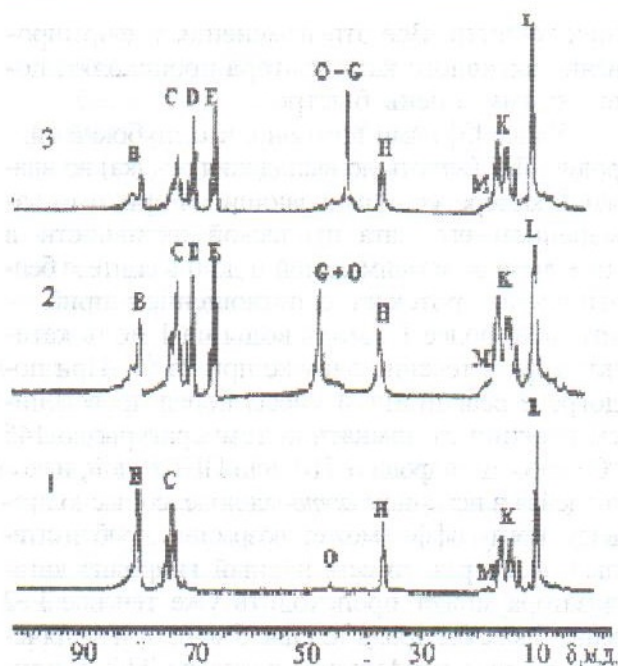


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H растворов в CDCl_3 : 1 — бензойная кислота (0.150 моль/л) + ТБТ (0.032 моль/л); 2 — бензойная кислота (0.150 моль/л) + анилин (0.094 моль/л) + ТБТ (0.050 моль/л); 3 — бензойная кислота (0.150 моль/л) + анилин (0.115 моль/л) + ТБТ (0.050 моль/л).

ка *A* протона оксигруппы бензойной кислоты при 12.2–12.8 м.д., что свидетельствует о сильном взаимодействии последней с ТБТ. Ароматическое кольцо бензойной кислоты представлено сигналами, в которых положение и форма пиков *C* (при 7.15–7.8 м.д.) остаются неизменными. В то же время пики *B* при 7.9–8.5 м.д. несколько размыты слева. Соотношение интегральных интенсивностей этих двух групп пиков меняется почти до 1:1 (ранее в спектре бензойной кислоты это соотношение было 2:3). Не исключено, что сигнал *B* ароматических протонов может быть совмещен с сигналом *A* оксигруппы непрореагировавшей с ТБТ бензойной кислоты, смещенным из-за уменьшения ее концентрации в сильное поле. Вместо четкого мультиплета *N* сигнала протонов оксиметиленовой группы ТБТ появляются две группы сигналов *H* и *O*, соответствующие протонам оксиметиленовой группы *n*-бутанола (четкий, не размытый мультиплет при 3.6–3.85 м.д.) и ПБТ (размытый мультиплет при 4.0–5.0 м.д.).

Как было показано ранее [4], такое же разделение пиков *N* оксиметиленовой группы ТБТ наблюдалось при его гидролизе во влажной камере. Причем ТБТ с выделяющимся *n*-бутанолом давал один несколько размытый пик со сдвигом в сильное поле. Судя по отсутствию такого пика в спектре, ТБТ в смеси нет, он полностью прореагировал с бензойной кислотой.

Протоны метильной и метиленовых групп представлены, как для ТБТ и *n*-бутанола, неизменной группой сигналов *L*, *K* при 0.5–1.7 м.д. К ним примыкают маленькие размытые пики при 1.7–1.9 (пик *M* оксигруппы спирта) и 0.1–0.4 м.д. справа и слева от сигналов *L* и *K*. Наличие этих пиков, а также размытого сигнала *O* позволяет говорить о все большей магнитной неэквивалентности протонов бутоксильных групп [18], что свидетельствует о превращении ТБТ в ПБТ. Глубину такого превращения качественно можно оценить по проценту выделившегося бутанола от общего количества бутоксильных групп, входящих в состав ТБТ:

$$\% \text{BuOH} = S_{\text{H}} \cdot 100 / (S_{\text{H}} + S_{\text{O}}) \approx 80 \%, \quad (5)$$

где S_{H} , S_{O} — интегральные интенсивности протонов оксиметиленовой группы, соответственно, *n*-бутанола и ПБТ.

В спектре смеси бензойной кислоты с ТБТ и анилином (рис. 5, кривая 2) наблюдаются сигналы протонов *B*, *C* ароматических колец бензойной кислоты (два протона при 7.6–8.2 м.д., три протона при 6.8–7.3 м.д.) и *D*, *E* анилина (две группы протонов при 6.65–6.90 и 6.2–6.60 м.д.). Соотношение интегральных интенсивностей этих групп протонов соответствует теоретическому для используемых концентраций бензойной кислоты и анилина. Пик *A* протона оксигруппы бензойной кислоты исчезает при 12.2–12.8 м.д., но появляется острый пик *G*, соответствующий протонам окси- и аминогрупп бензойной кислоты и анилина, связанным в Н-комплекс.

Поскольку часть бензойной кислоты прореагировала с ТБТ, и концентрация ее уменьшилась, пик *G*, в отличие от подобного пика (рис. 4, кривая 2) смещается в сильное поле (3.8–4.1 м.д.) и накладывается на размытый сигнал *O* оксиметиленовой группы ПБТ при 3.7–

4.7 м.д. Протоны оксиметиленовой группы спирта представлены, скорее всего, пиком *H* при 3.1–3.4 м.д. Сигналы протонов *L*, *K* метильной и метиленовых групп, *M* (оксигруппы спирта) похожи на аналогичные сигналы для смеси бензойной кислоты с ТБТ.

Для расчета процента выделившегося бутанола по формуле (5) необходимо знать значение выражения $S_{\text{H}} + S_{\text{O}}$. Поскольку пик *G* накладывается на сигнал *O*, указанное выражение можно приближенно посчитать как

$$S_{\text{H}} + S_{\text{O}} = (S_{\text{K}+\text{L}+\text{M}} - S_{\text{M}}) \cdot 2/7 = \\ = (S_{\text{K}+\text{L}+\text{M}} - 0.5 \cdot S_{\text{H}}) \cdot 2/7,$$

где $S_{\text{M}} = S_{\text{H}} : 2$.

Подставляя это выражение в уравнение (5), можно рассчитать процент выделившегося бутанола по уравнению:

$$\% \text{BuOH} = 3.5 \cdot S_{\text{H}} \cdot 100 / (S_{\text{K}+\text{L}+\text{M}} - 0.5 \cdot S_{\text{H}}). \quad (6)$$

Результаты расчетов суммированы в табл. 2, из данных которой следует, что увеличение содержания анилина в смеси с бензойной кислотой и ТБТ действительно приводит к уменьшению выделения бутанола и, соответственно, меньшему преобразованию ТБТ в ПБТ.

Таблица 2

Выделение BuOH в системе $\text{PhCOOH} + \text{PhNH}_2 + \text{TBT}$ (по данным рис. 5)

[PhCOOH] ₀	[PhNH ₂] ₀	[TBT] ₀	BuOH, % *
моль/л			
0.150	0	0.032	80
0.150	0.094	0.050	58
0.150	0.115	0.050	50

* Процент от исходных BuO в ТБТ.

ВЫВОДЫ. Таким образом, при катализированном ПБТ взаимодействии в *орто*-ксилоле бензойной кислоты с анилином и увеличении начальной концентрации последнего начальная скорость каталитической реакции изменяется куполообразно. Каталитический эффект существенно выше, чем у ТБТ, что может быть следствием наличия ряда одновременно действующих электрофильных и нуклео-

фильных центров катализа в цепи ПБТ. Анилин связывает бензойную кислоту в Н-комплекс, препятствуя ее вхождению в координационную сферу титана. Первоначально это может способствовать формированию более активного катализатора. Дальнейшее увеличение концентрации анилина приводит к связыванию им все большего количества бензойной кислоты, что может вызывать гидролиз и дезактивацию катализатора. Нахождение максимума константы скорости каталитической реакции при относительно низких концентрациях анилина (по сравнению с начальной концентрацией бензойной кислоты) позволяет предположить, что с катализатором взаимодействует ее мономер, концентрация которого, исходя из приведенных выше расчетов, значительно ниже ее общей концентрации.

Формирование активного катализатора происходит, по-видимому, в первые несколько минут проведения реакции, когда бензойная кислота сильно самоассоциирована и связана с анилином, а вода, присутствующая изначально в *орто*-ксилоле, еще не отогнана из реакционной массы.

Результаты [1–5, 16] и настоящей работы показывают, что для каждой пары замещенная бензойная кислота — ароматический амин, в зависимости от их природы, возможности связываться в Н-комплекс, мольного соотношения, концентрации, порядка смешения с катализатором (ТБТ или ПБТ); можно подобрать условия, обеспечивающие максимальное образование соответствующего замещенного бензанилида.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ АНІЛІНУ НА ШВИДКІСТЬ УТВОРЕННЯ БЕНЗАНІЛІДУ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ПРОДУКТАМИ ГІДРОЛІЗУ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНУ

Л.Я.Штейнберг*

Науково-технічна установа "Інститут хімічної технології і промислової екології", пл. Хіміків, 3, Рубіжне, Луганська обл., 93009, Україна

* e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

Встановлено, що при збільшенні концентрації аніліну константа швидкості каталізованої полібутоксититанатами взаємодії бензойної кислоти з аніліном в *орто*-ксилолі зростає, а потім зни-

жується. Каталітичний ефект на кілька порядків вище, ніж у присутності тетрабутоксититану у цієї ж реакції, що дозволяє припустити наявність поліфункціонального каталізу за участю декількох іонів титану та бензоатних лігандів полімерного ланцюга полібутоксититанатів. Методом ЯМР ^1H спектроскопії показано, що анілін пов'язує бензойну кислоту в Н-комплекс, а також перешкоджає її взаємодії з тетрабутоксититаном і, відповідно, утворенню полібутоксититанатів. Цим, а також можливим гідролізом катализатора водою, що входить до складу *орто*-ксилолу, можна пояснити наявність максимуму значення константи швидкості каталітичної реакції.

К л ю ч о в і с л о в а: тетрабутоксититан, полібутоксититанати, ЯМР ^1H спектроскопія, константа швидкості, Н-комплекс.

INFLUENCE OF ANILINES CONCENTRATION ON SPEED OF THE BENZANILIDES FORMATION, CATALYZED BY HYDROLYSIS PRODUCTS OF TETRABUTOXYTITAN

L. Ya. Shteynberg*

The Scientific-technical institution "Institute of chemical technology and industrial ecology", 3 Sq. of Chemists, Rubezhnoye, Luhansk region, 93009, Ukraine

* e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

With the increasing of the anilines concentration the rate constant of the catalyzed by polybutoxytitanate interaction of benzoic acid with aniline in *ortho*-xylene increases and then decreases. The catalytic effect is higher of several orders of magnitude than in the presence of tetrabutoxytitan in the same reaction. This suggests the presence of polifunctional catalysis with the participation of several ions of titanium and benzoate ligands of the polymer chain of polybutoxytitanate. By the method of ^1H NMR spectroscopy it was shown that aniline binds benzoic acid in H-complex and prevents its interaction with tetrabutoxytitan and, consequently, the formation of polybutoxytitanate. This, as well as the possible hydrolysis of the catalyst with water, contained in the *ortho*-xylene, can be explained the presence of maximum of the rate constant of catalytic reaction.

К е у в о р д s: tetrabutoxytitan, polybutoxytitanate, NMR ^1H spectroscopy, constant of speed, H-complex.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние добавки бензойной кислоты на каталитическую активность тетрабуток-

- сититана в синтезе бензанилида // Журн. общ. химии. -2011. -**81**, № 9. -С. 1506–1510.
2. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. Влияние концентрации бензойной кислоты на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Там же. -2012. -**82**, № 5. -С. 798–806.
3. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. и др. Вода как регулятор каталитической активности тетрабутоксититана в реакции амидообразования // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 566–571.
4. Штейнберг Л.Я., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 7. -С. 55–60.
5. Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Мищенко С.Е. Влияние "старения" тетрабутоксититана на каталитическую активность в реакции ацилирования анилина бензойной кислотой // Журн. орган. химии. -1995. -**31**, № 2. -С. 233–236.
6. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. -М.: Химия, 1985.
7. Krishnan T., Duer W.C., Goldman S., Fortier J.L. On the use of dilution calorimetry in the study of hydrogen-bonding self-association reactions: benzoic acid in benzene // Can. J. Chem. -1979. -**57**, № 5. -P. 530–537.
8. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. думка, 1981.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. -М.: Мир, 1969.
11. Неорганические полимеры / Под ред. Ф.Стоуна, В.Грехема. -М.: Мир, 1965.
12. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. -М.: Высш. шк., 1977.
13. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. -М.: Физматлит, 2009.
14. Литвиненко Л.М., Гаркуша-Божко И.П., Олейник Н.М. и др. Соединения олова(IV) — катализаторы реакции пептидообразования. Влияние структуры катализаторов // Журн. орган. химии. -1981. -**17**, № 2. -С. 307–311.
15. Гаркуша-Божко И.П., Олейник Н.М., Литвиненко Л.М. Соединения олова(IV) — катализаторы реакции пептидообразования. Влияние основности и концентрации аминокислоты // Там же. -1982. -**18**, № 11. -С. 2340–2350.
16. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Маршалова В.В. Влияние воды на кинетику каталитической реакции бензойной кислоты с анилином // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 5. С. 1–4.
17. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. -Л.: Химия, 1988.
18. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.

REFERENCES

1. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Dibrova V.M., Shein S.M. Influence of addition of benzoic acid on catalytic activity of tetrabutoxytitan in the synthesis of benzanilide. *Zhurn. obsh. khimii*. 2011. **81** (9): 1506.
2. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Shein S.M. Influence of concentration of benzoic acid on the speed of the tetrabutoxytitan catalyzed reaction of the benzanilides production. *Zhurn. obsh. khimii*. 2012. **82**(5): 798.
3. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Mishchenko S.Ye., Dolmat V.M., Dibrova V.M. Water as a regulator of catalytic activity of tetrabutoxytitan in the amidation reaction. *Kinetics and catalysis*. 1999. **40**(4): 566.
4. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Influence of anilines concentration on the speed of the tetrabutoxytitan catalyzed reaction of the benzanilides production. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2013. **79**(4): 55.
5. Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Mishchenko S.Ye. Influence of tetrabutoxytitan "aging" on catalytic activity in the acylation reaction of aniline by benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 1995. **31**(2): 233.
6. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Chemical kinetics and catalysis. (Moscow: Khimiya, 1985). [in Russian].
7. Krishnan T., Duer W.C., Goldman S., Fortier J.L. On the use of dilution calorimetry in the study of hydrogen-bonding self-association reactions: benzoic acid in benzene. *Can. J. Chem.* 1979. **57**(5): 530.
8. Litvinenko L.M., Oleynik N.M. Organic catalysts and homogeneous catalysis. (Kyiv: Naukova dumka, 1981). [in Russian].
9. Vaisberger A., Proskauer E., Riddik Dzh., Tups E. Organic solvents. (Moscow: IL, 1958). [in Russian].
10. Fild R., Kouy P. Organic chemistry of titan. (Moscow: Mir, 1969). [in Russian].
11. Inorganic polymers / Ed. by Stoun F., Grehem V. (Moscow: Mir, 1965). [in Russian].
12. Berezin I.V., Martinek K. Bases of physical chemi-

- stry of enzymic catalysis. (Moscow: Vysshaya shkola, 1977). [in Russian].
13. Pomogaylo A.D., Dzhardimaliyeva G.I. Monomeric and polymeric carboxylates of metals. (Moscow: Fismatlit, 2009). [in Russian].
 14. Litvinenko L.M., Garkusha-Bozhko I.P., Oleynik N.M., Klebanov M.C., Nesterenko Yu.A. Compounds of tin(IV) — catalysts of reaction of peptides production. Influence of structure of catalysts. *Zhurn. organ. khimii.* 1981. 17(2): 307.
 15. Garkusha-Bozhko I.P., Oleynik N.M., Litvinenko L.M. Compounds of tin(IV) — catalysts of reaction of peptides production. Effect of basicity and concentration of amine components // *Zhurn. organ. khimii.* 1982. 18(11): 2340.
 16. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Marshalova V.V. Effect of water on the kinetics of the catalytic reaction of benzoic acid with aniline. *Kinetics and catalysis.* 2007. 48(5): 1.
 17. Ionin B.I., Yershov B.A., Koltsov A.I. NMR-spectroscopy in organic chemistry. (Leningrad: Khimiya, 1988). [in Russian].
 18. Marov I.N., Kostromina N.A. EPR and NMR in chemistry of coordinating compounds. (Moscow: Nauka, 1979). [in Russian].

Поступила 10.11.2017

УДК 543.552:544.653

П.М.Загrevский^{1*}, К.Н.Беликов^{1,2}

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАНДИЕНОНА НА УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

¹ Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины, просп. Науки, 60, Харьков, 61001, Украина

² Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина, площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

* e-mail: pavel.voltammetry@meta.ua

Исследованы электрохимические свойства метандиенона на угольно-пастовых электродах. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что исследуемое вещество необратимо восстанавливается с переносом одного электрона при потенциале -0.95 — -1.35 В в зависимости от pH раствора и скорости развертки потенциала. Предел обнаружения метандиенона — 3 мкмоль/л, градуировочный график линейный в диапазоне концентраций от 7 до 67 мкмоль/л. Показана возможность применения дифференциальной импульсной вольтамперометрии для определения метандиенона в препарате Данабол.

К л ю ч е в ы е с л о в а: метандиенон, метандростенолон, дианабол, угольно-пастовые электроды, циклическая и дифференциальная импульсная вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ. Метандиенон (метандростенолон, дианабол) является одним из синтетических анаболических стероидов, которые, как правило, определяют методами газовой или жидкостной хромато-масс-спектрометрии [1–3]. Для этих методов необходимо дорогостоящее оборудование, они затратны по времени, особенно при анализе биологических объектов, когда необходимо проводить дериватизацию и сложную пробоподготовку [4].

Для определения электроактивных стероидов в последнее время все шире применяют электрохимические методы благодаря их чувствительности, экспрессности и простоте, о чем свидетельствуют авторы обзора [5]. Также отмечаются преимущества применения вольтамперометрии для определения лекарственных веществ [6].

В литературе имеются данные о восстановлении метандиенона на стеклоуглеродных электродах [7]. По сравнению с другими применяемыми в вольтамперометрии электродами угольно-пастовые обладают рядом преимуществ: превосходными электрохимическими характеристиками (широкий рабочий диапазон по-

тенциалов и низкий фоновый ток), практичностью, простотой в изготовлении, они имеют легко обновляемую поверхность. Кроме того, использование таких электродов открывает возможности по их модификации. Введением различных веществ в пасту можно добиться улучшения их электроаналитических свойств. Однако в настоящее время литературные данные о применении угольно-пастовых электродов для вольтамперометрического определения метандиенона отсутствуют.

Цель работы — исследование электрохимического поведения метандиенона на угольно-пастовых электродах и изучение возможности вольтамперометрического определения содержания метандиенона в препарате Данабол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходный раствор метандиенона с концентрацией 0.01 М готовили, растворяя 30 мг субстанции в 10 мл метанола, раствор хранили при температуре 4 °С. Рабочие растворы готовили непосредственно перед измерениями разбавлением стандартного буферным раствором. Использовали универсальный буферный раствор, который готовили из смеси борной, ортофосфор-

ной и уксусной кислот (концентрация каждой кислоты 0.04 М), создавая необходимое значение pH добавлением 0.01 М раствора гидроксида натрия. Для приготовления всех водных растворов брали ультрачистую деионизированную воду (сопротивление 18.2 МОм·см⁻¹).

При изготовлении угольной пасты использовали угольный порошок для спектрального анализа (Мега Сиб Групп, Киев, Украина) и трилоил фосфат (99 %, смесь изомеров, ABCR), который выступал в качестве связующего. Угольный порошок предварительно обрабатывали 30 %-м раствором перекиси водорода (Fluka). Для этого навеску порошка массой около 1 г заливали 10 мл раствора перекиси водорода, тщательно перемешивали и оставляли на 12 ч. Угольный порошок затем отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили при комнатной температуре. Такая обработка приводит к увеличению количества кислородсодержащих групп на поверхности частиц порошка и ускорению переноса электронов при электрохимических реакциях [8]. Пасту для электродов готовили, смешивая угольный порошок и связующее в соотношении 70:30 по массе, после чего тщательно растирали в ступке. В полиэтиленовую трубку диаметром 3 мм помещали полученную пасту и вставляли в нее серебряную проволоку, выступавшую в качестве токосъемника. Перед каждой серией измерений поверхность электрода очищали. Для этого из трубки выдавливали и удаляли небольшой слой пасты, а поверхность шлифовали фильтровальной бумагой.

Вольт-амперометрические измерения проводили на вольт-амперометрическом анализаторе 797VA-Computrace (Metrohm, Швейцария) с программным обеспечением версии 1.3. Использовалась трехэлектродная ячейка, состоящая из угольно-пастового рабочего электрода, хлорсеребряного электрода сравнения и платинового вспомогательного электрода. Перед выполнением измерений растворы в ячейке продували азотом в течение 120 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. С помощью циклической вольтамперометрии установлено, что метандиенон необратимо восстанавливается на угольно-пастовых электродах при

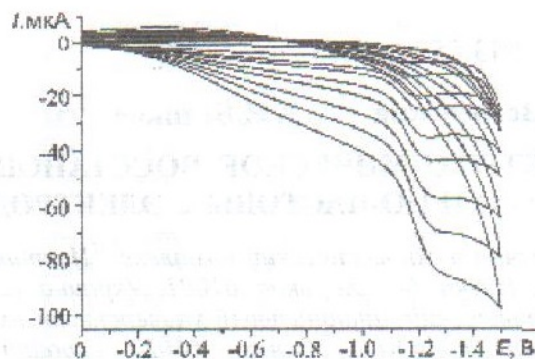


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы восстановления метандиенона с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворе с pH 4 при различных скоростях развертки (0.01–1 В).

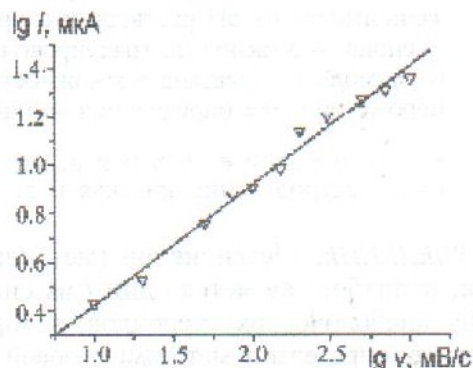


Рис. 2. Зависимость логарифма высоты пика от логарифма скорости развертки. $\lg I = 0.495 \lg v - 0.074$; $R^2 = 0.987$.

потенциале около -1.2 В (при pH 4). На это указывает отсутствие пика при обратном сканировании. С увеличением скорости развертки растет высота сигнала, а его положение смещается в область более отрицательных потенциалов (рис. 1).

Угловым коэффициентом зависимости логарифма силы тока от логарифма скорости развертки близок к 0.5 (рис. 2). Это свидетельствует о том, что для процесса восстановления метандиенона лимитирующей стадией является диффузия. Для необратимого процесса справедливо соотношение [9]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg v} \right)_{25^\circ \text{C}} = \frac{29.6}{\alpha n} \text{ мВ},$$

где E — потенциал пика; n — число электронов, участвующих в электрохимической реак-

ции; v — скорость развертки потенциала; α — коэффициент переноса. В нашем случае угловой наклон зависимости потенциала пика от логарифма скорости развертки составляет 64.0 мВ (рис. 3). Для необратимого процесса можно принять $\alpha = 0.5$. Следовательно, восстановление метандиенона проходит с переносом одного электрона ($n \approx 1$).

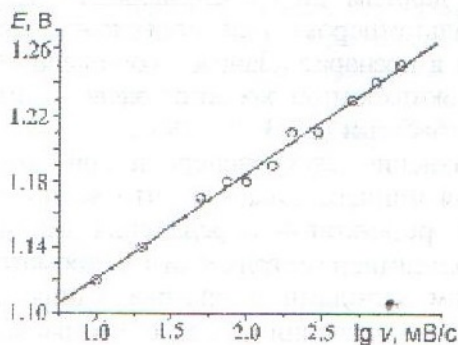


Рис. 3. Зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки. $E = 0.064 \lg v + 1.057$; $R^2 = 0.991$.

Изучено влияние pH на характеристики сигнала циклической вольтамперометрии в интервале от 2 до 9 (рис. 4, а). Положение пика линейно зависит от pH, а именно, с увеличением pH потенциал пика смещается в катодную область. При значении pH 2 на сигнал восстановления исследуемого вещества накладывается сигнал восстановления фонового электролита. Максимальное значение пика наблюдалось в растворе с pH 4. При переходе к более щелочным растворам пик метандиенона уширяется, а его высота плавно уменьшается, при этом потенциал пика оказывается далеко в отрицательной области, $E_p < -1.3$ В.

В дифференциальном импульсном режиме исследовано влияние аппаратных параметров на высоту сигнала восстановления метандиенона и величину фонового тока. Для достижения максимального значения сигнала при минимальном фоновом токе варьировали амплитуду импульса в интервале 0.01–0.12 В, длительность импульса — 0.005–0.04 с, скорость развертки — 0.01–2 В/с. Таким образом были выбраны следующие значения: амплитуда импульса — 0.1 В, длительность импульса — 0.01 с, скорость развертки — 0.2 В/с. Изменяя pH в

пределах от 2 до 6, находили его оптимальное значение. В данном случае, как и в циклической вольтамперометрии, с ростом pH высота сигнала плавно снижалась, а при pH 2 искажалась его форма из-за наложения на него сигнала восстановления фонового электролита. Поскольку максимальное значение высоты пика достигнуто при pH 4, это значение было выбрано в качестве оптимального (рис. 4, б).

При исследовании концентрационной зависимости сигнала восстановления метандиенона было замечено, что даже в пределах одной серии измерений наблюдается постепенное искажение формы пика. Это может происходить из-за пассивации поверхности угольно-пастового электрода продуктами восстановления исследуемого вещества. Наложение положительного потенциала перед каждым измерением позволило добиться лучших характеристик сигнала; достаточным было наложение потенциала в 1.5 В на 30 с. Этот эффект мо-

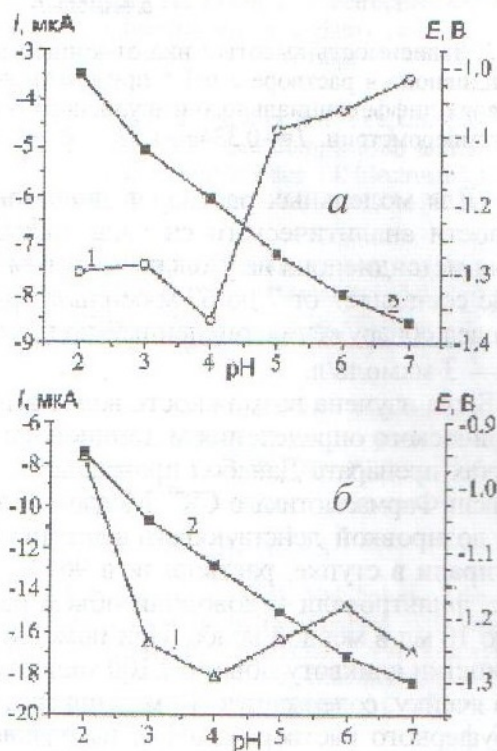


Рис. 4. Зависимость высоты пика (I) и потенциала пика (E) метандиенона с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л от pH в режиме циклической ($v = 0.1$ В/с) (а) и дифференциальной импульсной вольтамперометрии ($v = 0.2$ В/с) (б).

жет объясняться удалением с поверхности электрода продуктов восстановления метандиенона. Также возможно образование на ней кислородсодержащих функциональных групп, ускоряющих перенос электрона вследствие как гидрофобизации поверхности [10], так и электрокаталитического эффекта [9]. При варьировании потенциала и времени его наложения эффектов накопления метандиенона на угольно-пастовом электроде замечено не было.

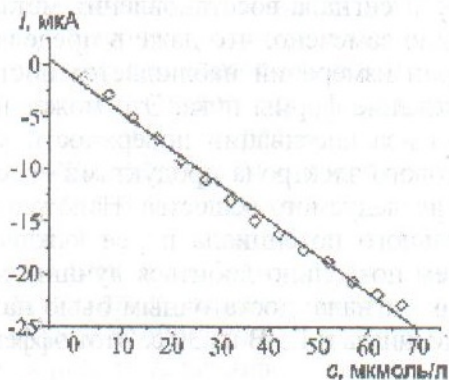


Рис. 5. Зависимость высоты пика от концентрации метандиенона в растворе с pH 4 при оптимальных условиях дифференциального импульсного режима вольтамперометрии. $I = -0.334C - 1.571$; $R^2 = 0.991$.

Для модельных растворов диапазон линейности аналитического сигнала восстановления метандиенона на угольно-пастовом электроде составляет от 7 до 67 мкмоль/л (рис. 5), а предел обнаружения, оцененный по критерию 3σ , — 3 мкмоль/л.

Была изучена возможность вольтамперометрического определения метандиенона в таблетках препарата Данабол производства ООО "Балкан Фармасьютикалс СК", Молдова. Таблетку с дозировкой действующего вещества 10 мг растирали в ступке, растворяли в 96 %-м этаноле, фильтровали и доводили объем раствора до 10 мл в мерной колбе. При помощи микропипетки аликвоту объемом 100 мкл помещали в ячейку, содержащую 10 мл универсального буферного раствора с pH 4, выступавшего в качестве фоновой электролита. После измерения сигнала последовательно вводили три добавки по 75 мкл стандартного раствора метандиенона с концентрацией 0.001 моль/л. Параллельно применили метод жидкостной хро-

матографии с такими условиями: хроматограф со спектрофотометрическим детектором $\lambda = 254$ нм Shimadzu; колонка, заполненная сорбентом типа Symmetry C8 с размером частиц 5 мкм; подвижная фаза — вода для хроматографии, ацетонитрил для хроматографии, P (600/400); скорость потока — 1.25 мл/мин.

По данным дифференциальной импульсной вольтамперометрии, содержание метандиенона в препарате Данабол составило 10.0 ± 0.4 , а жидкостной хроматографии — 10.03 ± 0.16 мг/таблетка ($n = 3$; $P = 0.95$).

Сравнение двух дисперсий при помощи критерия Фишера показало, что воспроизводимость результатов определения метандиенона вольтамперометрическим и хроматографическим методами одинакова. Сопоставление средних значений показало, что расхождение между ними незначимо, и результаты определения метандиенона двумя методами можно рассматривать как результаты одной выборки.

ВЫВОДЫ. Установлено, что метандиенон необратимо восстанавливается на угольно-пастовых электродах. Процесс восстановления сопровождается переносом одного электрона. Оптимальные параметры для измерений аналитического сигнала в режиме дифференциальной импульсной вольтамперометрии: амплитуда импульса — 0.1 В, длительность импульса — 0.01 с, скорость развертки — 0.2 В/с. Наложение потенциала в 1.5 В на 30 с перед каждым измерением позволяет устранить искажение формы пика. Диапазон линейности аналитического сигнала составляет от 7 до 67, предел обнаружения — 3 мкмоль/л. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия может успешно применяться для определения метандиенона в препарате Данабол.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАНДІЕНОНУ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ
П.М.Загrevський^{1*}, К.М.Беліков^{1,2}

¹ Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" НАН України, просп. Науки, 60, Харків, 61001, Україна

² Харківський національний університет

ім. В.Н.Каразіна, майдан Свободи, 4,
Харків, 61022, Україна

* e-mail: pavel.voltammetry@meta.ua

Досліджено електрохімічні властивості метандієнону на вугільно-пастових електродах. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що досліджувана речовина необоротно відновлюється з переносом одного електрона за потенціалу -0.95 — -1.35 В залежно від pH розчину та швидкості розгортки потенціалу. Межа виявлення метандієнону — 3 мкмоль, градувальний графік лінійний у діапазоні концентрацій від 7 до 67 мкмоль. Показано можливість застосування диференціальної імпульсної вольтамперометрії для визначення метандієнону в препараті Данабол.

Ключові слова: метандієнон, метандростенолон, діанабол, вугільно-пастові електроди, циклічна вольтамперометрія, диференціальна імпульсна вольтамперометрія.

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF METHANDIENONE AT A CARBON PASTE ELECTRODE

P.M.Zagrzewski^{1*}, K.N.Belikov^{1,2}

¹ State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauki Avenue, Kharkiv, 61001, Ukraine,

² V.N.Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Square, Kharkiv, 61022, Ukraine

* e-mail: pavel.voltammetry@meta.ua

The electrochemical properties of methandienone on carbon-paste electrodes have been studied. By using the cyclic voltammetry method it was found that the substance under study is irreversibly reduced with one-electron transfer at a potential -0.95 — -1.35 V, depending on the pH of the solution and the sweep rate of the potential. The detection limit of methandienone was 3 μmol , and the calibration curve was linear in the concentration range from 7 to 67 μmol . The possibility of using differential pulse voltammetry for determination methandienone in tablets was shown.

Key words: methandienone, methandrosthenolone, dianabol, carbon-paste electrodes, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мороз Е.В., Стасевич О.В. Валидация методики газохроматографического определения анаболических стероидов в биологически активных добавках для спортсменов // Тр. БГТУ. Сер. 4.

Химия, технология органических веществ и биотехнология. -2016. -№ 4 (186). -С. 171–174.

2. Фицев И.М., Фицева Н.А., Будников Г.К. К проблеме идентификации сильнодействующих анаболических стероидов в объектах криминалистической экспертизы // Ученые записки Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. -2009. -151, № 3. -С. 74–86.
3. Wong A.S.Y., Leung G.N.W., Leung D.K.K., Wan T.S.M. Doping control analysis of anabolic steroids in equine urine by gas chromatography-tandem mass spectrometry // Drug Test. Anal. -2017. -9, № 9. -P. 1320–1327.
4. Nicoli R., Guilleme D., Leuenberger N. et al. Analytical strategies for doping control purposes: needs, challenges, and perspectives. // Anal. Chem. -2016. -88, № 1. -P. 508–523.
5. Yadav S.K., Chandra P., Goyal R.N. et al. A review on determination of steroids in biological samples exploiting nanobio-electroanalytical methods // Anal. Chim. Acta. -2013. -762. -P. 14–24.
6. Дубенська Л.О., Блажесевський М.Є., Плотницька І. та ін. Метод вольтамперометрії для визначення лікарських речовин // Методи та об'єкти хімічного аналізу. -2017. -12, № 2. -С. 61–75.
7. Chen J.-F., He Yu, Zhang L. Electrochemical behaviour of methandienone on a glassy carbon electrode // J. Shenzhen Univ., Sci. Eng. -2008. -25, № 4. -P. 358–363.
8. Rice M.E., Galus Z., Adams R.N. Graphite paste electrodes: Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. -1983. -143, № 1–2. -P. 89–102.
9. Nadjo L., Saveant J.M. Linear sweep voltammetry: Kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions: I. Formal kinetics. // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. -1973. -48, № 1. -P. 113–145.
10. Варченко В.В., Беликов К.Н. Электрохимическое окисление тропичесетрона на угольно-пастовых электродах. // Укр. хим. журн. -2016. -82, № 3–4. -С. 35–39.

REFERENCES

1. Moroz E.V., Stasevich O.V. Validation of the anabolic steroids determination method in biological active additives for sportsmen. *Proceedings of BSTU. Ser. 4. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology*. 2016. 4 (186): 171. [in Russian].
2. Fitsev I.M., Fitseva N.A., Budnikov H.C. Identification of Strong Anabolic Steroids in the Objects of Criminal Examination. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Ser. Estestvennye Nauki*. 2009. 151 (3): 74. [in Russian].

3. Wong A.S.Y., Leung G.N.W., Leung D.K.K., Wan T.S.M. Doping control analysis of anabolic steroids in equine urine by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Drug Test. Anal.* 2017. 9 (9): 1320.
4. Nicoli R., Guillaume D., Leuenberger N., Baume N., Robinson N., Saugy M., Veuthey J.-L. Analytical strategies for doping control purposes: needs, challenges, and perspectives. *Anal. Chem.* 2016. 88 (1): 508.
5. Yadav S.K., Chandra P., Goyal R.N., Shim Y.B. A review on determination of steroids in biological samples exploiting nanobio-electroanalytical methods. *Anal. Chim. Acta.* 2013. 762: 14.
6. Dubenska L.O., Blazhejevskiy M.Ye., Plotycya S.I., Pylypets M.Ya., Sarahman O.M. Voltammetric Methods for the Determination of Pharmaceuticals. *Methods and Objects of Chemical Analysis.* 2017. 12 (2): 61. [in Ukrainian].
7. Chen J.-F., He Yu, Zhang L. Electrochemical behaviour of methandienone on a glassy carbon electrode. *J. Shenzhen Univ., Sci. Eng.* 2008. 25 (4): 358.
8. Rice M.E., Galus Z., Adams R.N. Graphite paste electrodes: Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1983. 143 (1-2): 89.
9. Nadjo L., Saveant J.M. Linear sweep voltammetry: Kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions: I. Formal kinetics. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973. 48 (1): 113.
10. Varchenko V.V., Belikov K.N. Electrochemical Oxidation of tropisetron at a carbon paste electrode. *Ukr. Chem. J.* 2016. 82 (3/4): 35. [in Russian].

Поступила 30.10.2017

УДК 544.478.32:546.98

В.Ф.Лапко*, Е.В.Исаева, И.П.Сварковская, Ю.П.Зайцев

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ НА АКТИВНЫЕ УГЛИ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,

ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03142, Украина

* e-mail: lapko.volodimir@gmail.com

Разработан способ получения нанесенных на активные угли катализаторов на основе нанодисперсной фазы палладия, который заключается в предварительном модифицировании поверхности углеродных сорбентов окислением и сорбцией на неокисленных участках ионов хлора. В результате последующей адсорбции и восстановления на активных углях ионов палладия образуются наночастицы металла с преобладающими размерами 20–30 нм. Показано, что синтезированные материалы катализируют реакцию окисления CO до CO₂ при температуре 60 °C со степенью превращения 80 %. Температура протекания каталитического процесса определяется энергией образования активированных переходных комплексов [Pd...CO] на поверхности наночастиц палладия.

К л ю ч е в ы е с л о в а: нанесенные катализаторы, наночастицы палладия, реакция каталитического окисления CO до CO₂.

ВВЕДЕНИЕ. Нанесенные на активные угли (АУ) катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh) широко применяются в различных процессах экологического катализа [1–3], например, в реакции окисления CO до CO₂, которая служит также тестовой для оценки эффективности и действия приготовленных каталитических материалов. Одним из способов повышения активности (и селективности) нанесенных катализаторов является формирование нанодисперсных фаз каталитически активных металлов на углеродных носителях [3].

Нами разработан метод формирования наночастиц Pd⁰ на АУ с помощью предварительного модифицирования их поверхности [4]. Он заключается в окислении поверхности углей с формированием различных кислородсодержащих функциональных групп (фенольных, карбоксильных, хинонных, альдегидных, лактонных и др.) и ковалентно связанных с углеродной поверхностью атомов хлора [4]. Поверхностные кислородсодержащие группы АУ, а также атомы хлора, которые формируются в результате сорбции ионов хлора на неокисленных участках поверхности углей [4–6], созда-

ют пространственные препятствия укрупнению частиц палладия при сорбции и восстановлении его ионов.

Известно, что крупнодисперсная фаза восстановленного на АУ палладия, в том числе и полученная методом восстановительной сорбции (ВС) [7, 8], катализирует реакцию окисления CO при температурах 150–200 °C. Такие температуры обеспечивают образование активированных переходных комплексов [Pd...CO], которые определяют процесс каталитического окисления CO до CO₂.

Переход от крупнодисперсного металла к наноразмерным частицам приводит к увеличению количества „нескомпенсированных” координационно ненасыщенных атомов на поверхности нанокластеров, которое возрастает при уменьшении размеров наночастиц [9, 10]. Так, в случае нанокластеров, например, палладия размером ~1 нм практически все атомы находятся в поверхностном слое, являются координационно ненасыщенными и способны образовывать активированные переходные комплексы [Pd...CO]. Очевидно, что такой процесс для нанокластеров палладия требует зна-

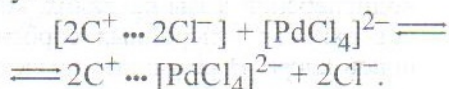
чительно меньших энергетических затрат, чем для крупнодисперсного металла (где его атомы связаны в кристаллической решетке) и, следовательно, формирование активированных переходных комплексов и каталитическое окисление СО должно протекать при более низкой температуре.

Цель настоящей работы — синтез наночастиц палладия на активном угле $[C-Pd^0]$ с использованием предварительного модифицирования его поверхности, характеристика получаемых нанокластеров методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также оценка (тестирование) каталитической активности полученных нанесенных наночастиц в реакции окисления СО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве носителей катализаторов были взяты образцы синтетического АУ сферической грануляции типа СКН, получаемого карбонизацией винилпиридиновой смолы с последующим активированием водяным паром [11]. Такой АУ имеет следующие характеристики пористой структуры: удельная поверхность по Аг — $980 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор — $1.17 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор — $0.46 \text{ см}^3/\text{г}$, а мезопор — $0.58 \text{ см}^3/\text{г}$. Формирование наночастиц палладия проводили на сильноокисленных образцах АУ, которые содержат значительное количество катионообменных групп (фенольных и карбоксильных). Для характеристики степени окисленности поверхности углей использовали статическую обменную емкость (СОЕ) по щелочи, которая составляет $2.2\text{--}2.7 \text{ мг-экв/г}$ [5]. Чтобы получить такие образцы уголь СКН кипятили в разбавленной азотной кислоте (1:3) на водяной бане в течение 5–6 ч. Для сравнения применяли также активированные образцы угля СКН, которые предварительно прокаливали в токе аргона при 850°C в течение 1 ч.

Окисленные угли перед нанесением активного компонента палладия обрабатывали 0.1 н. раствором NaCl в течение 3 ч для сорбции ионов Cl^- на неокисленных участках поверхности с последующим превращением их в ковалентно связанные с углем атомы хлора. В работе [6] методом РФЭС доказано, что основная доля хемосорбированного на поверхнос-

ти АУ хлора характеризуется довольно высокой энергией связи $2p$ -электронов ($E_{\text{св}}(Cl\ 2p_{3/2}) = 199.5 \text{ эВ}$). Это означает, что значительное число ионных пар $[C^+ \cdots Cl^-]$ в потенциалоопределяющем слое АУ релаксируют к состояниям, в которых ковалентность связи хлора с углеродом типа $(\equiv C-Cl)$ велика. Тем не менее, некоторая (меньшая) доля хлора на поверхности АУ все же остается в ионном состоянии и, по мнению авторов [6], именно она ответственна за ионный обмен в двойном электрическом слое (ДЭС) угля:



Для формирования наночастиц Pd^0 на окисленных образцах угля осуществляли сорбцию катионов металла из растворов его гидроксокомплексов [6] при pH 4.0–4.2 с последующим довосстановлением солянокислым гидразином. Раствор указанной кислотности получали из исходного 0.01 н. раствора $PdCl_2$ в 0.1 н. HCl добавлением расчетного количества NaOH. Сорбцию и восстановление ионов палладия на активированном АУ проводили из исходного раствора $PdCl_2$ в HCl при pH 1–2 [12]. В этом случае ионы палладия самопроизвольно восстанавливаются до металла с образованием крупнодисперсной пористой пленки. Закрепление сформированных наночастиц Pd^0 и его крупнодисперсных фаз на носителях происходит благодаря адсорбционно-восстановительному взаимодействию. После сорбции растворы отфильтровывали, а полученные образцы катализаторов сушили при 120°C . Массовые доли нанесенного металла в процессе приготовления катализаторов всегда составляли ~1 %.

Морфологию поверхности носителей и образующихся нанодисперсных и крупнодисперсных фаз палладия исследовали методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6700F (микроскоп высокой разрешающей способности фирмы JEOL) в режиме отраженных от поверхности образцов вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15–25 кВ. Объекты для съемки готовили закреплением частиц материала на алюминиевых подложках при помощи про-

водящего полимера с последующим нанесением проводящего слоя нанодисперсного углерода толщиной 100–150 Å. Размеры наночастиц палладия по микрофотографиям определяли с вычитанием толщины слоя напыленного углерода.

Реакцию каталитического окисления CO изучали на установке проточного типа с реактором из нержавеющей стали и on-line анализом газов. Проводили анализы на хроматографе Chrom-5 с колонками, заполненными молекулярными ситами Ca5A (определение O₂, CO) при температуре 10–11 °C и силикагелем КСК-2,5 (определение CO₂) при 60 °C, с использованием детектора по теплопроводности. В экспериментах применяли исходные газовые смеси двух составов, % об.: 2.2 CO, 18.5 O₂, 79.3 He (объемная скорость потока смеси 3600 ч⁻¹, загрузка катализатора 0.75 мл) и 1.0 CO, 20 O₂, 79.0 N₂ (объемная скорость потока смеси 7000 ч⁻¹, загрузка катализатора 0.5 мл).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как известно [6], при добавлении NaOH к раствору H₂[PdCl₄] при pH 4.0–4.2 происходит щелочной гидролиз хлоридного комплекса палладия с формированием гидроксокомплексов химического состава: Na₂[Pd(OH)₂Cl₂], {Na[Pd(OH)₂]}_n, nCl и Na₂[Pd(OH)₄]. Поскольку палладий присутствует в растворе преимущественно в катионной форме, он сорбируется на кислотных поверхностных группах окисленного угля (карбоксильных и фенольных) по катионообменному механизму. Восстановление сорбированных ионов солянокислым гидразином приводит к формированию на кислотных группах нанокластеров палладия. Адсорбированные ионы палладия восстанавливаются также и на неокисленных участках поверхности угля, где пространственные препятствия укрупнению образующихся нанокластеров создают как ионы хлора, так и ковалентно связанные с углеродом его атомы.

Согласно работам [13, 14] в растворах PdCl₂ в HCl при pH 1–2 палладий находится преимущественно в форме комплексных анионов [PdCl₄]²⁻. Сорбция и восстановление таких анионов на активированных АУ сопровождается образованием пористой пленки метал-

ла, которая представляет собой сростки его крупных кристаллитов [12, 14]. Для изучения морфологии образующихся на окисленном угле нанокластеров палладия в условиях данного эксперимента, а также крупнодисперсной фазы металла на активированном угле предпринято исследование полученных образцов нанесенных катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии.

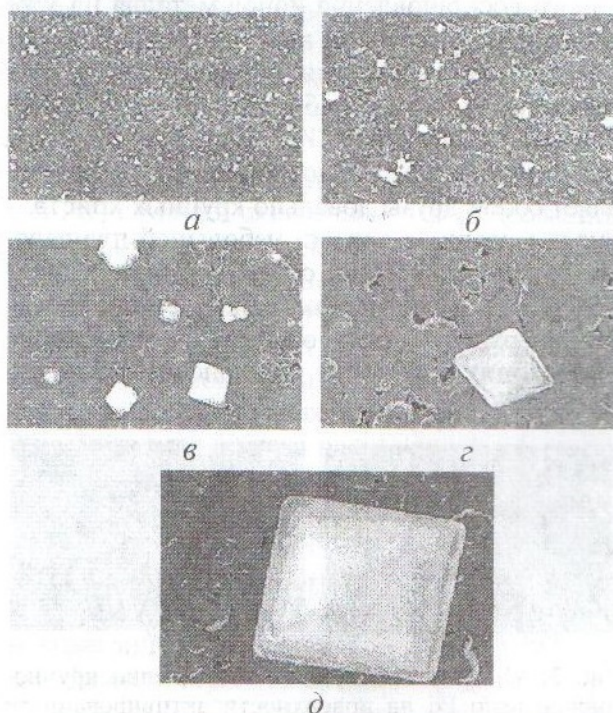


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) поверхности окисленного АУ СКН с иммобилизованными нанокластерами Pd (а, б), нано- и микрокристаллами Pd (в–г): а – $\times 5000$; б – $\times 15000$; в – $\times 30000$; г – $\times 100000$; д – $\times 140000$.

На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности окисленного АУ СКН с иммобилизованными по указанной выше методике нанокластерами Pd. Микрофотографии показывают, что полученные наночастицы представляют собой полидисперсную систему, где преобладают нанокластеры размером 20–30 нм (размеры определены с вычетом толщины слоя напыленного углерода). Такие нанокластеры равномерно распределены на поверхности носителя. Кроме них, на угле образуются и более крупные частицы размером более 100 нм. Ана-

лиз микрофотографий полученных образцов при увеличении в 30000–140000 раз (рис. 1, в–д) показывает, что крупные частицы — это симметричные нано- и микрокристаллы палладия (в форме октаэдров, а также додекаэдров и икосаэдров), размером 200–350 нм, что соответствует степени дисперсности палладиевой „черни“ [15]. Такие нано- и микрокристаллы палладия образуются, очевидно, в результате дополнительного восстановления ионов металла на уже сформированных его наночастицах.

Пленка палладия, образующаяся при восстановительной сорбции ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на активированном АУ СКН (рис. 2, а) подобна „гальванической“ пористой пленке и представляет собой друзы довольно крупных кристаллитов металла с порами небольшой площади. На микрофотографии с увеличением в 5000 раз (рис. 2, б) видны также окисленные участки поверхности активного угля, на которых не происходит сорбция и восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ [12].



Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) пленки крупнодисперсного Pd на поверхности активированного АУ СКН: а — $\times 15000$; б — $\times 5000$.

Как показано в работе [16], взаимодействие молекулы СО с адсорбционным центром поверхности палладиевого катализатора включает донорно-акцепторную связь с электронным переходом от 5σ -орбитали СО к d_{xy} -орбитали металла и обратным переносом электрона с d -орбитали металла на антисвязывающую $2\pi^*$ -орбиталь молекулы СО. Такое перераспределение электронной плотности приводит к уменьшению прочности связи между атомами кислорода и углерода в молекуле СО. Другой компонент реакции — кислород может адсорбироваться на катализаторе как в молекулярной, так и в атомарной форме, образуя заряженные или нейтральные частицы. При этом важно, чтобы поверхность катализатора

не была заблокирована избытком хемосорбированного СО.

Согласно [16] окисление СО на палладиевых катализаторах протекает по механизму попеременного окисления-восстановления или стадийному (механизм Или–Ридила). Предполагается, что СО при температурах, близких к температуре каталитической реакции и меньших, адсорбируется в форме мостиковых и линейных карбониллов. При исследовании процесса окисления СО на Pt и Pd в стационарном состоянии методом ИК-спектроскопии [17] были найдены атомарно адсорбированный кислород и СО, адсорбированный в виде поверхностных карбониллов. Для Pd промежуточными соединениями являются $Pd-CO$, Pd_2-CO и $Pd-O$. Форма адсорбции СО на микрочастицах металла зависит от их размеров [16]. На частицах Pd размером 2–30 нм СО адсорбируется преимущественно в линейной форме, более благоприятной для катализа, на больших — наблюдается многоточечная адсорбция СО. Очевидно, что каталитический процесс окисления СО на наночастицах палладия является менее энергозатратным по сравнению с катализом на крупнодисперсном металле. Важным преимуществом Pd по сравнению с другими металлическими катализаторами (Ag, Rh, Pt, Ni) является то, что он эффективно хемосорбирует как кислород, так и монооксид углерода в слабосвязанной форме.

Для оценки активности синтезированных нанесенных катализаторов $[C|Pd^0]$ -образцов изучена зависимость степени конверсии СО в CO_2 от температуры. Как и ожидалось, наименьшей каталитической активностью обладают образцы с нанесенной крупнодисперсной фазой металлического палладия на активированном АУ. Анализ температурной зависимости степени конверсии для этого образца (рис. 3, а) показывает, что каталитический эффект начинает проявляться при 75 °С. С повышением температуры степень превращения постепенно возрастает и достигает 100 % при 180–200 °С. Такая температура полной конверсии определяется энергетическими затратами, необходимыми для образования активированных переходных комплексов $[Pd^0 \cdots CO]$ на поверхно-

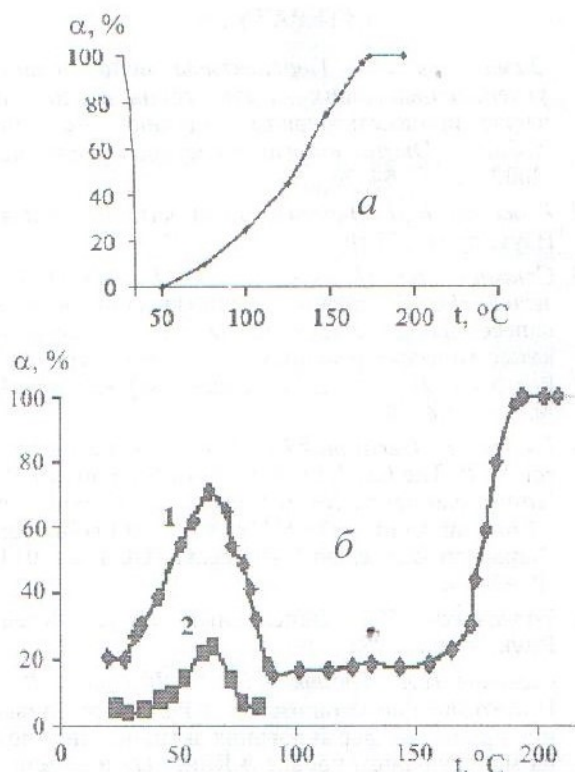


Рис. 3. Температурная зависимость степени конверсии (α) CO в CO_2 для образцов с крупнодисперсной фазой металлического Pd на активированном АУ СКН (а) и с иммобилизованными нанокластерами Pd на окисленном АУ СКН: 1 — до, 2 — после термообработки (б).

сти крупнодисперсного палладия.

Иначе выглядит зависимость каталитической активности от температуры для образцов с иммобилизованными нанокластерами палладия (рис. 3, б). Так, уже при комнатной температуре на этих катализаторах степень превращения CO в CO_2 составляет 22 % (кривая 1); с повышением температуры она растет и при 60 °C достигает 80 %. Указанная температура является достаточной для формирования активированных переходных комплексов $[\text{Pd}^0 \cdots \text{CO}]$ на поверхности наночастиц палладия данных размеров (20–30 нм), имеющих определенное количество координационно ненасыщенных атомов. При дальнейшем повышении температуры степень конверсии CO в CO_2 несколько снижается и возрастает только при 180–200 °C. Это обусловлено, очевидно, укрупнением (спеканием) наночастиц пал-

ладия и переходом их в крупнодисперсную фазу металла при повышении температуры.

Некоторое количество наночастиц палладия, однако, сохраняется на поверхности образца после однократной термообработки. Повторное проведение эксперимента показывает, что каталитическая активность материала при 60 °C проявляется, однако степень превращения CO в CO_2 достигает лишь 25 % (рис. 3, б, кривая 2). Таким образом, оптимальным условием эксплуатации синтезированного нами каталитического материала в процессе окисления CO является температурный интервал 50–60 °C.

ВЫВОДЫ. Модифицирование поверхности АУ СКН его окислением с формированием катионообменных кислородсодержащих групп (фенольных, карбоксильных), а также адсорбцией на неокисленных участках ионов хлора с последующей сорбцией и восстановлением гидроксокомплексов палладия позволяет получать нанесенные нанокластеры металла размером 20–30 нм, равномерно распределенные на поверхности угля. В процессе сорбции ионов палладия на окисленном АУ СКН из растворов PdCl_2 в HCl при pH 4.0–4.2 образуются не только нанокластеры металла указанных размеров, но и более крупные частицы — симметричные микрокристаллы с размерами 200–350 нм. Нанокластеры палладия на поверхности угля величиной 20–30 нм проявляют максимальную каталитическую активность в реакции окисления CO до CO_2 при 60 °C. Такая температура соответствует энергии образования активированных переходных комплексов $[\text{Pd}^0 \cdots \text{CO}]$ на поверхности указанных наночастиц. Термообработка образцов АУ с иммобилизованными нанокластерами палладия сопровождается укрупнением (спеканием) наночастиц металла, в результате чего 100 %-я степень превращения CO в CO_2 достигается лишь при 180–200 °C, что соответствует каталитической активности крупнодисперсного палладия.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ НА АКТИВНЕ ВУГІЛЛЯ НАНОЧАСТИНОК ПАЛАДІУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

В.Ф.Лапко, Е.В.Исаева, И.П.Сварковская, Ю.П.Зайцев

*Институт сорбции та проблем ендоекології
НАН України, вул. Генерала Наумова, 13,
Київ, 03142, Україна*** e-mail: lapko.volodimir@gmail.com*

Розроблено спосіб одержання нанесених на активне вугілля каталізаторів на основі нанодисперсної фази паладію, який полягає в попередньому модифікуванні поверхні вуглецевого сорбенту окисненням і сорбцією на неокиснених ділянках іонів хлору. В результаті подальшої адсорбції і відновлення на активному вугіллі іонів паладію формуються наночастинки металу з розмірами переважно 20–30 нм. Показано, що синтезовані матеріали каталізують реакцію окиснення CO до CO₂ при температурі 60 °C зі ступенем перетворення 80 %. Температура перебігу каталітичного процесу визначається енергією утворення активованих перехідних комплексів [Pd...CO] на поверхні наночастинок паладію.

Ключові слова: нанесені каталізатори, наночастинки паладію, реакція каталітичного окиснення CO до CO₂.

THE CATALYTIC ACTIVITY OF PALLADIUM NANOPARTICLES DEPOSITED ON ACTIVE CARBONS IN REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION

V.F.Lapko*, E.V.Isaeva, I.P.Svarkovskaya, Yu.P.Zaitsev

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine,
13 General Naumov Str., Kyiv, 03142, Ukraine*** e-mail: lapko.volodimir@gmail.com*

A method for preparation of catalysts based on nanodispersed phase of palladium, which supported on active carbon, is developed. The method consists in preliminary modification of carbon sorbent surface by oxidation and sorption of chloride ions on unoxidized areas. As result of following adsorption and reduction of palladium ions on active carbons, metal nanoparticles with predominant sizes of 20-30 nm are formed. Synthesized materials catalyze the oxidation of CO to CO₂ at a temperature of 60 °C with conversion degree of 80%. The temperature of the catalytic process is determined by formation energy of activated transition complexes [Pd...CO] on the surface of palladium nanoparticles.

Key words: supported catalysts, palladium nanoparticles, catalytic oxidation of CO to CO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зажигалов В.А. Перспективы использования углеродсодержащих катализаторов в экологических процессах охраны воздушного бассейна (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2002. -2. -С. 64–76.
2. Власенко В.М. Экологический катализ. -Киев: Наук. думка, 2010.
3. Стахеев А.Ю., Машиковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С. Специфика каталитических свойств нанесенных наночастиц палладия в гетерогенно-каталитических реакциях // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). -2009. -53, № 2. -С. 68–78.
4. Lapko V.F., Gerasimuk I.P., Tarasenko Yu.A., Zaitsev Yu.P. The Catalytic Activity of Supported Palladium Nanoparticles in Process of CO-oxidation // Proc. Int. Conf. "The 5th Int. Conf. of Ecology on Carpathian Euroregion". -Beregovo, Ukraine, 2014. -P. 43–46.
5. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
6. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне // Кинетика и катализ. -2000. -41, № 2. -С. 281–297.
7. Яцимирский В.К., Болдырева Н.А., Ищенко О.В. и др. Влияние природы носителя на активность палладиевых катализаторов окисления монооксида углерода // Теорет. и эксперимент. химия. -1998. -34, № 2. -С. 118–121.
8. Зажигалов В.А., Лапко В.Ф., Бачерикова И.В. и др. Каталитическая активность нанесенных на активные угли Pd- и Pd-Au -катализаторов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 3–4. -С. 92–98.
9. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. -М.: Наука, 1986.
10. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. -М.: КомКнига, 2006.
11. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
12. Тарасенко Ю.А., Герасимук И.П., Евтушенко Н.Е. и др. Адсорбционно-электрохимическое формирование пространственных структур в системе "активный уголь – благородный металл" // Вісн. Харківського ун-ту. Хімія. -2009. -17 (40), № 870. -С. 226–239.
13. Шленская В.И., Бирюков А.А. Устойчивость смешанных хлоридо-роданидных комплексов палладия(II) в водном растворе // Журн. неорганич. химии. -1967. -7, № 10. -С. 2579–2581.

14. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П. и др. Синтез и исследование нанесенных на активные угли Pd/C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода // Катализ и нефтехимия. -2003. -№ 11. -С. 51–56.
15. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2.
16. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
17. Xu J., Henriksen P., Yates J.T. Direct spectroscopic observation of the reactive catalytic site for CO oxidation on Pt (335) // J. Phys. Chem. -1992. -97. -P. 5250–5252.

REFERENCES

1. Zazhigalov V.A. Perspectives of using of the carbon-containing catalysts in ecological processes of the air pollution control: A Review. *Ecotechnologies and Resources*. 2002. 2: 64. [in Russian].
2. Vlasenko V.M. *Environmental catalysis*. (Kiev: Naukova Dumka, 2010). [in Russian].
3. Staheev A.Yu., Mashkovskiy I.S., Baeva G.N., Telegina N.S. Specificity of catalytic properties of deposited palladium nanoparticles in heterogeneous catalytic reactions. *Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva)*. 2009. 53 (2): 68. [in Russian].
4. Lapko V.F., Gerasimuk I.P., Tarasenko Yu.A., Zaitsev Yu.P. The catalytic activity of supported palladium nanoparticles in process of CO-oxidation. In: Proc. Int. Conf. "The 5th International Conference of Ecology on Carpathian Euroregion". (Beregovo, Ukraine, 2014). P. 43.
5. Tarkovskaya I.A. *Oxidized carbon*. (Kiev: Naukova dumka, 1981). [in Russian].
6. Simonov P.A., Troitskiy S.Yu., Likholobov V.A. Preparation of Pd/C catalysts: study of the formation of active sites at the molecular level. *Kinetics and Catalysis*. 2000. 41 (2): 281. [in Russian].
7. Yatsimirskiy V.K., Boldyreva N.A., Ischenko O.V., Senkevich A.I., Tsapyuk G.G. The influence of the

nature of the carrier on the activity of palladium catalysts for the oxidation of carbon monoxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1998. 34 (2): 118. [in Russian].

8. Zazhigalov V.A., Lapko V.F., Bacherikova I.V., Zaitsev Yu.P., Gerasimuk I.P. The catalytic activity of Pd- and Pd-Au catalysts deposited on active carbons in the oxidation of carbon monoxide. *Ukr. khim. zhurn. (Ukrainian Chemistry Journal)* 2011. 77 (3/4): 92. [in Russian].
9. Petrov Yu.I. *Clusters and small particles*. (Moscow: Nauka, 1986). [in Russian].
10. Suzdalev I.P. *Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials*. (Moscow: KomKniga, 2006). [in Russian].
11. Nikolaev V.G., Strelko V.V. *Hemosorption on activated carbons*. (Kiev: Naukova dumka, 1979). [in Russian].
12. Tarasenko Yu.A., Gerasimuk I.P., Evtushenko N.E., Kaleniuk G.O., Klimenko V.E., Kuts V.S., Lapko V.F., Lysenko A.O. Adsorption-electrochemical formation of spatial structures in "active carbon-noble metal" system. *Kharkov University Bulletin. Chemical Series*. 2009. 17 (40): 226. [in Russian].
13. Shlenskaya V.I., Biryukov A.A. Stability of mixed chloride-rhodanide complexes of palladium(II) in aqueous solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1967. 7 (10): 2579. [in Russian].
14. Tarasenko Yu.A., Boldyreva N.A., Gerasimuk I.P., Lapko V.F., Yatsimirskiy V.K. Synthesis and study of Pd/C-catalysts deposited on activated carbon in a model hydrogen oxidation reaction. *Catalysis and petrochemistry*. 2003. (11): 51. [in Russian].
15. Beamish F.E. *The Analytical Chemistry of the Noble Metals*. (Oxford, Pergamon, 1966).
16. Goncharuk V.V., Kamalov G.L., Kovtun G.A., Rudakov E.S., Yatsimirskiy V.K. Catalysis. *Mechanisms of homogeneous and heterogeneous catalysis, cluster approaches*. (Kiev: Naukova dumka, 2002). [in Russian].
17. Xu J., Henriksen P., Yates J.T. Direct spectroscopic observation of the reactive catalytic site for CO oxidation on Pt (335). *J. Phys. Chem.* 1992. 97: 5250.

Поступила 22.09.2017

О.И.Милованова*, С.М.Малеваный, Э.В.Панов

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ОЛОВА*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина*** e-mail: mylovanovaolya@gmail.com*

Наноразмерные порошки на основе SnO_2 синтезированы в расплавах $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$. Физико-химические свойства полученных образцов исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии (СЕМ, ТЕМ). Газовая чувствительность (S) к парам ацетона и этанола изучена двухзондовым методом измерения сопротивления. Показано, что S увеличивается при допировании платиной или оксидом кобальта в 4–5 раз по сравнению с чистым SnO_2 , в то время как при совместном допировании платиной и палладием — в 15 раз.

К л ю ч е в ы е с л о в а: наноразмерный SnO_2 , расплав $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$, допирование, газовая чувствительность.

ВВЕДЕНИЕ. Диоксид олова является важным функциональным материалом и применяется в оптоэлектронных устройствах, химических источниках тока и газовых сенсорах [1–5]. Исследование новых методов синтеза диоксида олова и влияния допирования на свойства поверхности так же, как и на сенсорные свойства, является ключевым фактором для получения материала с высокими газочувствительными характеристиками [6–8]. Известные методы получения SnO_2 содержат стадию длительного высокотемпературного отжига синтезированного аморфного материала, которая может привести к существенным изменениям заявленных свойств продукта из-за химического взаимодействия SnO_2 с допантом и рекристаллизации порошков SnO_2 .

В нашей работе для получения объектов исследования использовали синтез в нитратных расплавах [9, 10]. Его преимуществом является получение нанокристаллических частиц, однородных по элементному составу, без традиционной высокотемпературной термообработки, что позволяет избежать вышеперечисленных негативных последствий [9, 10]. Для улучшения селективности и снижения опти-

мальной рабочей температуры газовых сенсоров на основе SnO_2 их допируют благородными металлами, например Pd и Pt, а также оксидами переходных металлов [11, 12].

С целью исследования влияния допантов на сенсорные свойства диоксида олова нами были выбраны платина, палладий, а также оксиды кобальта и молибдена. Кроме того, образцы на основе SnO_2 допировали Sb_2O_5 , чтобы уменьшить сопротивление полученных образцов и упростить проведение эксперимента [13]. Также изучено влияние влажности (RH) паровоздушной смеси на величину газовой чувствительности синтезированных образцов и возможность селективного определения одного из компонентов смеси паров этанола и ацетона с воздухом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза порошков $\text{SnO}_2\text{--M}$, где M — Sb_2O_5 , Pd, Pt, MoO_3 , Co_3O_4 , использовали прекурсоры $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 и расплав $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$. Расплавы наплавляли в кварцевом реакторе при последовательной смене вакуума напуском аргона и вносили в расплав прекурсоры для SnO_2 , Sb_2O_5 , Pd, Pt, MoO_3 , Co_3O_4 . Смесь выдержи-

вали при 400 °С в течение 4 ч, расплав охлаждали, плав размывали, промывали дистиллированной водой, этанолом, осадок центрифугировали, сушили при 100 °С. Фазовый состав синтезированных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 при $U = 30$ кВ в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с дискретностью $0.04^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$. Средний размер частиц (d) рассчитывали по формуле Шеррера. Морфологию поверхности образцов изучали методом СЕМ (JEOL JSM 6060). Форму и размер наноструктур определяли методом ТЕМ (JEOL JEM 2100F).

Для приготовления толстых пленок определенное количество синтезированных порошков тщательно перемешивали с 10 %-м коллоидным раствором этилцеллюлозы в α -терпинеоле на магнитной мешалке до образования однородной пасты. Пасту наносили на подложку из поликора и полученную таким образом пленку сушили на воздухе при 100 °С в течение 2 ч и отжигали в атмосфере аргона при 500 °С 5 мин для удаления органического связующего. Толщину пленок измеряли микрометром, она составила 50–60 мкм.

Сопротивление поверхности толстых пленок на основе SnO_2 измеряли двухзондовым методом мультиметром UT61E как функцию времени в интервале температур 25–200 °С. Отклик или чувствительность сенсора рассчитывали по формуле $S = R_g/R_a$, где R_a и R_g — сопротивление пленок на воздухе и в присутствии паров анализита соответственно. Время отклика сенсора — это время, необходимое для достижения сопротивлением 90 % установившегося значения после напуска паров этанола/ацетона, а время возврата — необходимое для достижения сопротивлением 90 % начального значения на воздухе. Влажность смеси паров этанола с воздухом определяли цифровым гигрометром НТС-1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены дифрактограммы для образцов $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2 - 1\%$ мол. Co_3O_4 , $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5 - 5\%$ ат. Pd, $\text{SnO}_2 - 8\%$ мол. MoO_3 . Согласно полученным данным, порошки диоксида олова имеют одну кристаллическую фазу, соответствующую структуре касситерита (рис. 1) не-

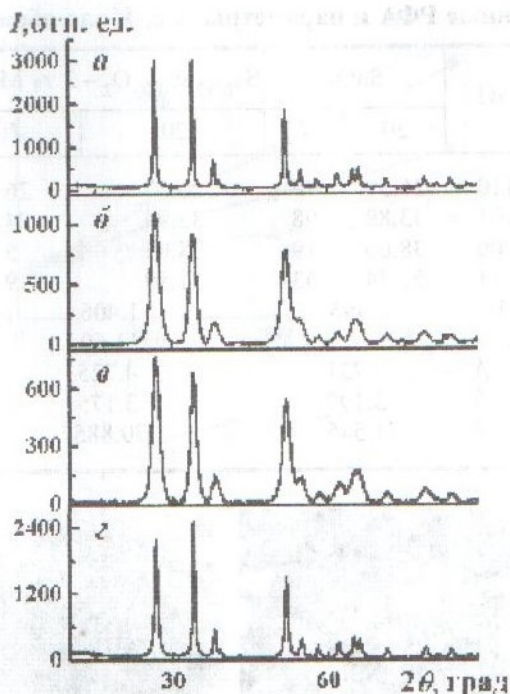


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ (а); $\text{SnO}_2 - 1\%$ мол. Co_3O_4 (б); $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5 - 5\%$ ат. Pd (в); $\text{SnO}_2 - 8\%$ мол. MoO_3 (г).

зависимо от природы и концентрации допанта.

Данные РФА, рассчитанные параметры кристаллической ячейки a , c и объем элементарной ячейки V приведены в таблице, из которой видно, что с увеличением концентрации MoO_3 в SnO_2 изменяется интенсивность пиков, они уширяются и смещаются к большим значениям 2θ . Добавка MoO_3 приводит к уменьшению размера частиц с 33 до 11 нм. Эти процессы могут указывать на замещение ионов Sn^{4+} ионами Mo^{6+} в решетке SnO_2 [14]. Уменьшение рассчитанных значений a , c и V также может свидетельствовать о замещении ионов Sn^{4+} ионами Mo^{6+} , поскольку ионный радиус последних меньше (0.0065 нм для Mo^{6+} и 0.0067 нм для Sn^{4+}).

На рис. 2, а приведены СЕМ-изображения для образца диоксида олова с 3 % мол. MoO_3 . Видно, что наночастицы $\text{SnO}_2\text{--MoO}_3$ образуют агломераты, имеющие неравномерную форму и размер.

Дальнейшее исследование морфологии и структуры образцов проводили с помощью ТЕМ. Рис. 2, б демонстрирует образование наночас-

Данные РФА и параметры a , c , V для образцов SnO_2 – (0–10) % мол. MoO_3

hkl	SnO_2		$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ – 3 % MoO_3		SnO_2 – 4 % MoO_3		SnO_2 – 8 % MoO_3		SnO_2 – 10 % MoO_3	
	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I
110	26.59	99	26.57	26	26.62	24	26.67	19	26.76	20
101	33.89	98	33.94	24	34	19	34	14	34.04	19
200	38.00	19	38.03	5	38.30	4	37.90	3	38.04	4
211	51.74	63	51.89	19	52.09	15	51.92	13	51.99	17
B	0.495		1.406		1.203		1.544		0.874	
d , нм	33		11.60		13.60		10.60		18.60	
a , Å	4.731		4.725		4.7061		4.7272		4.723	
c , Å	3.197		3.175		3.1805		3.1733		3.166	
V , Å	71.545		70.885		70.4391		70.9130		70.610	



Рис. 2. СЕМ-изображение (масштаб шкалы — 1 мкм) образца $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ – 3 % мол. MoO_3 (а) и ТЕМ-изображение (масштаб шкалы — 50 нм) SnO_2 + Sb_2O_5 – (2.5 % ат. Pt + 2.5 % ат. Pd) (б).

тиц диоксид олова в основном сферической формы размером 5–10 нм, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

В обычных условиях в атмосфере воздуха на поверхности полупроводниковых материалов формируется слой адсорбированного кислорода. Этот процесс включает в себя физическую адсорбцию молекул O_2 и захват ими электронов из приповерхностного слоя полупроводника, вследствие чего растет сопротивление диоксида олова. Когда SnO_2 подвергается воздействию газов-восстановителей (пары ацетона или этанола), газ взаимодействует с адсорбированными ионами кислорода и окисляется, освобождая электроны, которые могут вернуться в зону проводимости полупроводника и понизить сопротивление сенсора.

Для спиртов возможны два пути окисления — дегидрирование с образованием альдегида (протекает преимущественно в присутствии основных оксидов) и дегидратация с об-

разованием алкена. Механизм дегидрирования низших спиртов более предпочтителен с точки зрения образования сенсорного сигнала, поскольку конечный продукт данной реакции — альдегид вызывает больший отклик полупроводникового газового сенсора, чем алкен, образующийся соответственно в результате реакции дегидратации. Кроме того, реакция дегидратации не приводит к увеличению числа свободных электронов и, следовательно, к изменению электропроводности сенсорного материала.

На рис. 3 приведены результаты исследования газовой чувствительности для образцов SnO_2 + Sb_2O_5 , SnO_2 – 1 % мол. Co_3O_4 , SnO_2 + Sb_2O_5 – 5 % ат. Pt, SnO_2 + Sb_2O_5 – (2.5 % ат. Pt + 2.5 % ат. Pd). Видно, что при допировании диоксида олова отдельно взятыми платиной

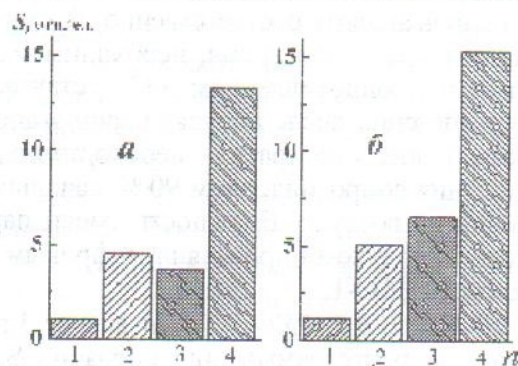


Рис. 3. Газовая чувствительность к парам ацетона (а) и этанола (б) для образцов: 1 — SnO_2 + Sb_2O_5 ; 2 — SnO_2 – 1 % мол. Co_3O_4 ; 3 — SnO_2 + Sb_2O_5 – 5 % ат. Pt; 4 — SnO_2 + Sb_2O_5 – (2.5 % ат. Pt + 2.5 % ат. Pd); n — номер образца.

и оксидом кобальта наблюдается увеличение чувствительности в 4–5 раз по сравнению с чистым оксидом олова. Для пленок диоксида олова с совместным допированием платиной и палладием наблюдается возрастание чувствительности в 13 и 15 раз для паров ацетона и этанола соответственно. Такие показатели позволяют предположить, что при совместном допировании этими металлами реализуется синергетический эффект за счет того, что частицы Pd инициируют спилловер-эффект и диссоциативную хемосорбцию молекулы O_2 , что приводит к формированию O^- -покрытия на SnO_2 , а платина выступает как стандартный катализатор окисления простых органических соединений, но при этом обычно принимающая в этом участие форма кислорода O_2^- заменяется более активной O^- , что повышает чувствительность.

Изменение газовой чувствительности как функции концентрации паров этанола/ацетона для образцов SnO_2 – (4–10 % мол.) MoO_3 представлено на рис. 4. При допировании диоксида олова оксидом молибдена происходит увеличение чувствительности по сравнению с чистым SnO_2 в 6–12 раз и 2–5 раз для паров этанола и ацетона концентрацией 350 ppm соответственно в зависимости от содержания MoO_3 .

При воздействии на сенсор паров этанола концентрацией свыше 100 ppm происходит некоторое насыщение чувствительности (рис. 4, б) по сравнению с определением паров ацетона, где наблюдается линейная зависимость

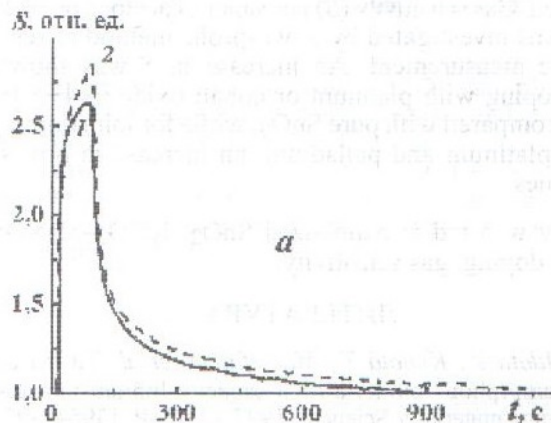


Рис. 5. Газовая чувствительность образца $SnO_2 + Sb_2O_5$ – (2.5 % Pt + 2.5 % Pd): а — к парам ацетона концентрацией 2 ppm в сухом воздухе (1) и в воздухе с влажностью 75 % (2); б — к 2 ppm этанола (1), к газовой смеси 2 ppm этанола с 1 ppm (2), 2 ppm (3), 5 ppm (4) ацетона.

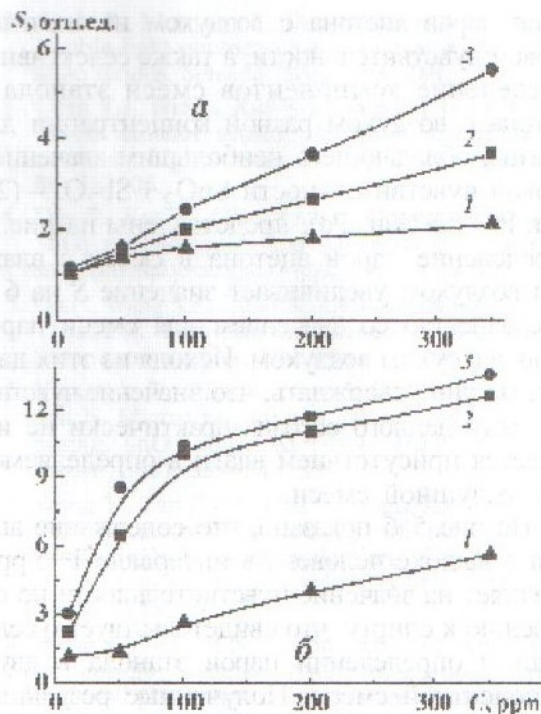
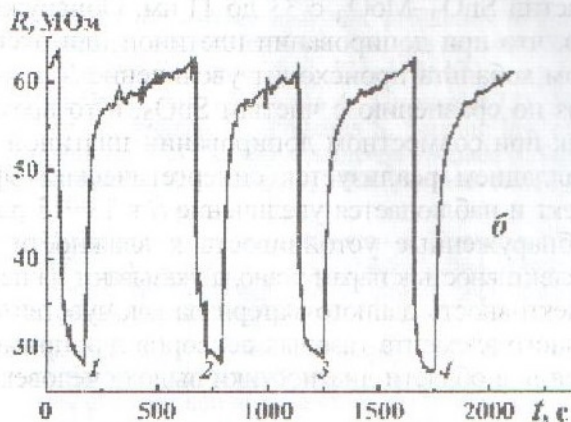


Рис. 4. Газовая чувствительность к парам ацетона (а) и этанола (б): 1 — SnO_2 – 4 % мол. MoO_3 ; 2 — SnO_2 – 8 % мол. MoO_3 ; 3 — SnO_2 – 10 % мол. MoO_3 .

изменения S от концентрации паров ацетона (а). Это можно объяснить конечным количеством адсорбционных центров на поверхности диоксида олова и медленным процессом десорбции продуктов окисления этанола с поверхности сенсора.

Исследование влияния 75 %-й влажности



смеси паров ацетона с воздухом на значение газовой чувствительности, а также селективное определение компонентов смеси этанола и ацетона с воздухом разной концентрации для образца, обладающего наибольшим значением газовой чувствительности $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ – (2.5 % ат. Pt + 2.5 % ат. Pd), представлены на рис. 5. Определение паров ацетона в смеси с влажным воздухом увеличивает значение S на 6 % по сравнению со значением для смеси паров этанола с сухим воздухом. Исходя из этих данных, можно утверждать, что значение чувствительности данного образца практически не искажается присутствием влаги в определяемой паровоздушнoй смеси.

На рис. 5, б показано, что содержание ацетона в выдохе человека в интервале 1–5 ppm не влияет на значение чувствительности по отношению к спирту, что свидетельствует о селективном определении паров этанола в двухкомпонентной смеси. Полученные результаты указывают на перспективность данного материала как чувствительного элемента газовых сенсоров для применения в области диагностики выдоха человека.

ВЫВОДЫ. Порошки SnO_2 , допированные Pt, Pd, Co_3O_4 или MoO_3 , синтезированы в расплавах $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$. Исследование физико-химических свойств полученных образцов показало, что порошки имели одну кристаллическую фазу и были наноразмерными. Допирование MoO_3 приводит к уменьшению размера частиц $\text{SnO}_2\text{--MoO}_3$ с 33 до 11 нм. Обнаружено, что при допировании платиной или оксидом кобальта происходит увеличение S в 4–5 раз по сравнению с чистым SnO_2 , в то время как при совместном допировании платиной и палладием реализуется синергетический эффект и наблюдается увеличение S в 13–15 раз. Обнаруженные устойчивость к влажности и селективность к парам этанола указывают на перспективность данного материала как чувствительного элемента газовых сенсоров для применения в области диагностики выдоха человека.

ВПЛИВ ДОПАНТІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ГАЗОЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ОЛОВА

О.И.Милованова*, С.М.Мальований, Э.В.Панов

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: mylovanovaolya@gmail.com

Нанорозмірні порошки на основі SnO_2 синтезовано у розплавах $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$. Фізико-хімічні властивості отриманих зразків досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії (СЕМ, ТЕМ). Газова чутливість (S) до парів ацетону та етанолу вивчено двухзондовим методом вимірювання опору. Показано, що S збільшується при допуванні платиною та оксидом кобальту в 4–5 разів порівняно з чистим SnO_2 , у той час як при сумісному допуванні платиною та палладієм — у 15 разів.

К л ю ч о в і с л о в а: нанорозмірний SnO_2 , розплав $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$, допування, газова чутливість.

INFLUENCE OF DOPANTS ON PHYSICO-CHEMICAL AND GAS SENSITIVE PROPERTIES OF TIN DIOXIDE

O.I.Milovanova*, S.M.Malovanyi, E.V.Panov

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: mylovanovaolya@gmail.com

Nano-sized powders based on SnO_2 were synthesized in $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$ melts. In order to study the physicochemical properties of the synthesized samples, X-ray phase analysis (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM) were used. Gas sensitivity (S) per vapor of acetone or ethanol was investigated by a two-probe method of resistance measurement. An increase in S was shown for doping with platinum or cobalt oxide in 4–5 times compared with pure SnO_2 , while for joint doping with platinum and palladium, an increase in S was 15 times.

K e y w o r d s: nano-sized SnO_2 , $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$ melt, doping, gas sensitivity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A. et al. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material // Science. -1997. -276. -P. 1395–1397.
2. Asahi R., Morijawa T., Ohwaki T. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // Ibid. -2001. -293. -P. 269–271.

3. Chen Y.J., Nie L., Xue X.Y. et al. Linear ethanol sensing of SnO₂ nanorods with extremely high sensitivity // *Appl. Phys. Lett.* -2006. -**88**. -P. 083105.
4. Das S., Kar S., Chaudhuri S. Optical properties of SnO₂ nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process // *J. Appl. Phys.* -2006. -**99**. -P. 114303.
5. Gu F., Wang S.F., Lu M.K. et al. Luminescent characteristics of Eu³⁺ in SnO₂ nanoparticles // *Opt. Mater.* -2004. -**25**. -P. 59–64.
6. Yamazaki T., Jin C.J., Shen Y.B. et al. Microstructure and gas sensing property of porous SnO₂ sputtered films // *Materials Science Forum.* -2007. -**539–543**. -P. 3508–3513.
7. Wang Y., Fan C.-M., Hua B. et al. Photoelectrocatalytic activity of two antimony doped SnO₂ films for oxidation of phenol pollutants // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* -2009. -**19**. -P. 778–783.
8. Wang Y., Herron N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects and photophysical properties // *J. Phys. Chem.* -1991. -**95**. -P. 525–532.
9. Панов Э.В., Малеваний С.М., Генкина Е.А. и др. Поверхностная электропроводность допированных нанокристаллов диоксида стана // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**, № 7. -С. 18–24.
10. Панов Э.В., Малеваний С.М., Коломыцев Д.В. и др. Электродные материалы на основе нанокристаллических оксидов олова, марганца и кобальта // *Вісн. Харків. націон. ун-ту.* -2010. -Вип. **18** (41). -С. 224–231.
11. Hubner M., Barsan N., Weimar U. Influences of Al, Pd and Pt additives on the conduction mechanism as well as the surface and bulk properties of SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* -2012. -**171–172**. -P. 172–180.
12. Madler L., Sahn T., Gurlo A. et al. Sensing low concentrations of CO using flame-spray-made Pt/SnO₂ nanoparticles // *J. Nanoparticle Res.* -2006. -**8**. -P. 783–796.
13. Montero J., Guillen C., Herrero J. Nanocrystalline antimony doped tin oxide (ATO) thin films: A thermal restructuring study // *Surface and coatings technology.* -2012. -**211**. -P. 37–40.
14. Firooza A.A., Hyodoa T., Mahjoub A.R. et al. Synthesis and gas-sensing properties of nano- and meso-porous MoO₃-doped SnO₂ // *Sens. Actuators B: Chem.* -2010. -**147**. -P. 554–560.
2. Asahi R., Morijawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science.* 2001. **293**: 269.
3. Chen Y.J., Nie L., Xue X.Y., Wang Y.G., Wang T.H. Linear ethanol sensing of SnO₂ nanorods with extremely high sensitivity. *Appl. Phys. Lett.* 2006. **88**: 083105.
4. Das S., Kar S., Chaudhuri S. Optical properties of SnO₂ nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process. *J. Appl. Phys.* 2006. **99**: 114303.
5. Gu F., Wang S.F., Lu M.K., Qi Y.X., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R. Luminescent characteristics of Eu³⁺ in SnO₂ nanoparticles. *Opt. Mater.* 2004. **25**: 59.
6. Yamazaki T., Jin C.J., Shen Y.B., Kikuta T., Nakatani N. Microstructure and gas sensing property of porous SnO₂ sputtered films. *Materials Science Forum.* 2007. **539–543**: 3508.
7. Wang Y., Fan C.-M., Hua B., Liang Z.-H., Sun Y.-P. Photoelectrocatalytic activity of two antimony doped SnO₂ films for oxidation of phenol pollutants. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2009. **19**: 778.
8. Wang Y., Herron N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects and photophysical properties. *Journal of Physical Chemistry.* 1991. **95**: 525.
9. Panov E.V., Malovanyi S.M., Genkina E.A., Kolomytsev D.V., Glushchak T.S., Lapshin V.Ph. Surface electroconductivity of doped tin dioxide nanocrystals. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal.* 2010. **76**: 18. [in Russian].
10. Panov E.V., Malovanyi S.M., Kolomytsev D.V., Genkina E.A., Glushchak T.S., Lapshin V.Ph. Electrode materials based on nanocrystalline oxides of tin, manganese and cobalt. *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University.* 2010. **18** (41): 224. [in Russian].
11. Hubner M., Barsan N., Weimar U. Influences of Al, Pd and Pt additives on the conduction mechanism as well as the surface and bulk properties of SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors. *Sens. Actuators B: Chem.* 2012. **171–172**: 172.
12. Madler L., Sahn T., Gurlo A., Grunwaldt J.D., Barsan N., Weimar U., Pratsinis S. Sensing low concentrations of CO using flame-spray-made Pt/SnO₂ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research.* 2006. **8**: 783.
13. Montero J., Guillen C., Herrero J. Nanocrystalline antimony doped tin oxide (ATO) thin films: A thermal restructuring study. *Surface and coatings technology.* 2012. **211**: 37.
14. Firooza A.A., Hyodoa T., Mahjoub A.R., Khodadadi A.A., Shimizu Y. Synthesis and gas-sensing properties of nano- and meso-porous MoO₃-doped SnO₂. *Sens. Actuators B: Chem.* 2010. **147**: 554.

REFERENCES

1. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science.* 1997. **276**: 1395.

Поступила 01.12.2017

Содержание тома

Алексеевец А.М., Фарбун И.А., Стрелко В.В. Особенности адсорбции ароматических аминокислот коксовыми углями	10, 113
Антрапцева Н.М., Кочкодан О.Д., Семененко Т.С. Взаимодействие в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$	9, 47
Асаула В.М., Яремчук Г.Г., Мирная Т.А., Боровик П.В. Особенности синтеза наночастиц меди в ионной матрице каприлата кадмия	9, 59
Бабичев Федор Семенович – к 100-летию со дня рождения	1, 3
Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Кобилянская С.Д., Ищенко А.А., Кулинич А.В. Зависимость микроструктуры и свойств пленок органо-неорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 в исходных растворах	5, 44
Белоус А.Г., Колбасов Г.Я., Болдырев Е.И., Коваленко Л.Л., Кобилянская С.Д., Линева Б.А. Твердотельные литиевые аккумуляторы на основе керамических оксидных электролитов со структурой перовскита	9, 52
Белоус А.Г., Товстолыткин А.И., Солопан С.А., Шлапа Ю.Ю., Федорчук А.П. Наноразмерные оксидные магнетики: синтез, свойства, применение	7, 3
Берсирова О.Л., Бык С.В., Кублановский В.С. Электроосаждение сплавов Ni–Re из сульфаматного и цитратного электролитов	6, 110
Брей В.В., Мылин А.М. Дегидрирование спиртов на медном катализаторе: корреляция между энергией активации реакции и химическим сдвигом $\delta(\text{R}^1\text{OH})$	8, 117
Бугера А.И., Пивоваренко В.Г. Образование агрегатов метоксифлавонолов с АТФ	2, 121
Вакаров С.В., Ковальская В.Б., Варзацкий О.А. Синтез клатрохелата железа(II) с оптически активными карбоксамидфенилсульфидными группами и индукция хиральности металлополиэдра удаленными оптическими центрами	4, 123
Воловенко Ю.М., Шокол Т.В. Синтез и превращения α -ацил-2-(1,2,4-триазилил и 1,3,4-тиадиазилил)ацетонитрилов	1, 68
Вьюнов О.И., Решитько Б.А., Белоус А.Г. Синтез и свойства полупроводникового BaTiO_3 с колоссальной величиной диэлектрической проницаемости	7, 42
Глушак Т.С. Актуальные научно-технические проблемы электрохимии	10, 126
Грищенко Л.М., Вакалюк А.В., Безуглая Т.Н., Беда О.А., Мисчанчук А.В., Дюк В.Е. Функционализация углеродного волокна на основе полиакрилонитрила S-содержащими группами	3, 37
Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Мокринская Е.В., Студзинский С.Л., Савченко И.А., Вретиц Л.А., Павлов В.А., Куницкая Л.Р., Куранда Н.Н., Чуприна Н.Г. Фотопроводящие полимерные композиты	8, 67
Данилов М.О., Русецкий И.А., Слободянюк И.А., Довбешко Г.И., Хижун О.Ю., Стрельчук В.В., Колбасов Г.Я. Электрохимическое получение графеновых структур из углеродных нанотрубок для кислородных электродов	5, 50

* Полу жирным шрифтом обозначен номер журнала.

Данилюк И.Ю., Васькевич Р.И., Васькевич А.И., Зародюк А.В., Мельник Д.А., Оковитый С.И., Вовк М.В. Протон-инициируемая циклизация N-(метоксифенил- и нафтил)-амидов стирилуксусных кислот	10, 80
Дикун А.М., Редько А.Н., Анищенко В.Н., Илькевич Н.С., Рыбаченко В.И., Чотий К.Ю., Гребенюк Л.В. Спектроскопическое и квантово-химическое изучение оснований Шиффа госсипола	8, 60
Димитрюк Т.Н., Макаров А.С., Макарова К.В., Савицкий Д.П. Структурообразование и устойчивость спиртоугольных суспензий	10, 120
Дюк В.Е., Задерко А.Н., Бражник Д.В., Цатюк Г.Г., Яцимирский А.В. Каталитические свойства активированного угля с нанесенной фосфорновольфрамовой кислотой в реакции дегидратации этанола	4, 97
Добрыднєв А.В., Попова М.В., Тарасюк Т.Н., Шнишкина Е.О., Ващенко Б.В., Дяченко М.С., Воловенко Ю.М. Циклические сульфоны – современные тенденции в органической химии	2, 77
Дулина И.О., Рагуля А.В. Изучение строения комплексных соединений в системе $Ni(CH_3COO)_2-NH_3-H_2O$ методами ИК- и КР-спектроскопии	9, 22
Евсеева М.В., Панченко Т.И., Ранский А.П. Гетерометаллические сурьму(III)- и висмут(III)-содержащие координационные соединения меди(II) и никеля(II)	6, 81
Жох А.А., Стрижак П.Е. Влияние природы диффузата на режим транспорта в зерне цеолитсодержащего катализатора	9, 65
Загrevский П.М., Беликов К.Н. Электрохимическое восстановление метандиенона на угольно-пастовых электродах	12, 105
Засуха С.В., Новак О.В., Гузырь А.И., Кулик И.Б., Шермолович Ю.Г. Синтез и свойства хиральных диалкиламинотрифторсульфуранов из (S)-2-(алкоксидиформетил)пирролидинов	8, 79
Засуха С.В., Новак О.В., Гузырь А.И., Шермолович Ю.Г. Реакции тиоловых эфиров α -аминокислот с четырехфтористой серой – новый метод синтеза α,α -дифторалкилсульфидов	10, 73
Ивахва Н.Б., Бережницкая А.С., Трунова Е.К., Русакова Н.В., Савченко И.О. Синтез и исследование моно- и гетероядерных аллилацетоацетатов Cu(II) и Nd(III)	6, 73
Изюмский М.С., Мельник С.Г., Штеменко А.В. Термическая деструкция и цис-транс изомеризация кластерных цис-тетрахлороди- μ -пропионатов дирения(III) с аксиальными заместителями	12, 86
Ищенко Е.В., Жлуденко Н.Г., Беда А.А., Дяченко А.Г., Ткач В.М., Гайдай С.В. Активность объемных Co–Ni катализаторов в реакции гидрирования CO_2	4, 111
Ищенко Е.В., Мешкинифар Р.С., Беда Е.А., Дяченко А.Г., Захарова Т.М., Филоненко М.М. Ni–Fe-каталитические системы в реакции метилирования CO_2	3, 50
Катитанов И.В., Сердюк А.А., Шумейко А.Е., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. Кислотно-основные свойства функционализированных ПАВ в мицеллярных системах	8, 94
Коваленко Н.В., Кутров Г.П., Цатко М.Д., Воловенко Ю.М. Реакция окислительного бромирования бромидов 1,3-тиазолия	3, 8
Коваленко В.Ю., Шевченко О.В., Мещкова С.Б., Антонович В.П., Дога П.Г., Малинка Е.В. Люминесценция соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с сополимерами на основе полиметилметакрилата и винил- β -дикетонров	9, 40
Кравченко А.В., Першина К.Д. Термохимические и микроструктурные свойства смеси порошковое железо–графит–алюмосиликат	6, 117

Лапко В.Ф., Исаева Е.В., Сварковская И.П., Зайцев Ю.П. Каталитическая активность нанесенных на активные угли наночастиц палладия в реакции окисления монооксида углерода	12, 111
Литвинчук М.Б., Бентя А.В., Сливка Н.Ю., Вовк М.В. 5-функционализированные (1,3-тиазолидин-2-илиден)пиримидин-2,4,6-трионы	10, 90
Луценко Л.В., Олексенко Л.П., Рипко А.П., Яковенко Л.А. Влияние условий формирования на валентное и координационное состояние катионов кобальта и церия в нанесенных катализаторах Co–Ce–NaX	4, 103
Любчук Т.В., Гордиенко О.В. Реакции присоединения с участием Т-галогенсукцинимидов	2, 87
Малеваный С.М., Галагуз В.А., Панов Э.В. Жидкофазный синтез нанокристаллов LiFePO_4 и электрохимические свойства катодов на их основе	6, 125
Малетин Ю.А., Стрижакова Н.Г., Зелинский С.А., Тычина С.А., Дробный Д.М., Чернухин С.И., Третьяков Д.О. Конденсаторы двойного электрического слоя	11, 38
Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Данильцев Б.И., Куцый А.В., Пирский Ю.К. Закономерности гидролиза алюминия, активированного эвтектическим сплавом галлия, индия и олова	7, 51
Милованова О.И., Малеваный С.М., Панов Э.В. Влияние допантов на физико-химические и газочувствительные свойства диоксида олова	12, 118
Минаев Б.Ф., Аксиментьева Е.И., Лут Е.А., Шевченко А.П. Электрохимическое окисление метионина в ацетатном фоновом растворе	10, 106
Мищенко А.М. Квантово-химическое исследование основного и возбужденного состояний β -дикарбонильных комплексов лантана	7, 25
Мищенко А.М., Трунова Е.К. Комплексообразование ионов лантанидов с метилацетатом в водно-этанольном растворе	9, 11
Москвина В.С., Веселовская М.С., Шилин С.В., Хиля В.П. Эффективный метод синтеза тиосемикарбазонов пиранонеофлавонов	1, 56
Москвина В.С., Шевцов М.И., Хиля В.П. Синтетические трансформации 6-изоксазолил-неофлавона	3, 3
Муратов А.С., Пивническая В.О., Казимиров В.П., Ройк А.С., Головатая Н.В., Сокольский В.Э., Мирошников О.Н. Методика расчета кривых интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных тройными расплавами	3, 43
Новоселова И.А., Кулешов С.В., Быков В.Н. Свойства высокодисперсных углеродных порошков, полученных электролизом солевых расплавов	11, 50
Олексенко Л.П., Федоренко Г.В., Максимович Н.П., Ручко В.П. Разработка условий создания полупроводниковых сенсоров метана на основе SnO_2	3, 30
Орел Л.А., Кобрина Л.В., Синельников С.И., Штомтель В.И., Бойко В.В., Рябов С.В. Синтез и свойства β -циклодекстринодержащего псевдоротоксана	8, 88
Перепелица А.П., Самчук А.И., Красюк О.П., Петренко Т.В., Хоменко Б.С., Лазаренко М.М. Исследование взаимодействия бишофита и калий хлорида с фосфатной кислотой в водном растворе	6, 94
Петко К.И., Ягупольский Ю.Л., Дюеллер У. N-полифторалкилпиразол-3- и 5-оны	4, 67
Пирский Ю.К., Крупенникова О.С., Долинский Г.А., Лавриненко Е.Н. Катодное восстановление кислорода на поверхности нанокомпозитов FeFe_2O_4 и Ag^0	10, 100
Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. Влияние сильных кислот на селективность озонирования 4-хлортолуола в уксусной кислоте	4, 91
Потиха Л.М., Ковтуненко В.А. Реакции β -галогензамещенных альдегидов (гетеро)-ароматического ряда с нуклеофилами	1, 7

Потоцкая В.В., Гичан О.И., Скрипун И.Н., Омельчук А.А. Диффузионный импеданс Варбурга при электродного слоя конечной толщины	8, 103
Правда А.А., Ларин В.И., Шаповалов С.А. Особенности электроосаждения меди из кислых растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавкой глицина	11, 60
Пищеничный Р.Н., Павленко Т.В., Погоренко Ю.В., Омельчук А.А. Синтез и проводящие свойства твердых растворов системы $\text{Ba-PbF}_2\text{-CeF}_3$	11, 18
Рождественская Л.М., Дзязько Ю.С., Змиевский Ю.Г., Василюк С.Л., Руденко А.С. Органо-неорганические мембраны и теоретическое моделирование их отравления в процессе баромембранного очищения биологических растворов	6, 101
Селин Р.А., Денисенко И.Н., Оранский Д.А., Варзацкий О.А. Синтез функционализированных бензо-9-краун-3 эфиров и реакции модификации клатрохелатов $\text{Fe}(\text{II})$	11, 33
Слипенюк О.Т., Лявинец А.С., Слипенюк Т.С. Флокуляционное структурирование в водных суспензиях каолина и поливинилхлорида	3, 56
Слипкань А.В., Китова Д.Е., Штеменко А.В. Наночастицы цирконий гидрофосфата как форма упаковки для дигалогенотетра- μ -карбоксилатов дирения(III)	7, 35
Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Ройк А.С., Гончаров И.А., Галинич В.И. Роль шпинели в формировании структуры расплавленных сварочных флюсов	4, 117
Струтинская Н.Ю., Ливинская О.В., Слободяник Н.С. Синтез карбонат- и боратсодержащих кальций фосфатов апатитового типа и их исследование	6, 89
Субботин В.В., Янко О.Г., Демченко П.Ю., Харьковская Л.Б., Гладышевский Р.Е., Баранец С.А. Новый трехядерный кластерный селеносульфидобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$: синтез, строение, каталитические свойства	9, 3
Сыч Н.В., Трофименко С.И., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Купчик Л.А., Ковтун М.Ф. Характеризация пористой структуры и сорбционные свойства угля, полученного химическим активированием лигноцеллюлозного сырья	8, 123
Тананайко О.Ю. Оптические и амперометрические сенсоры на основе пленочных покрытий оксида кремния	4, 3
Тарасюк Т.Н., Добрыднев А.В., Попова М.В., Шишук Е.О., Воловенко Ю.М. Синтез новых производных 7-гидрокси-5-оксо-2,3,5,7 α -тетрагидро-1H-пирролизина и 1-гидрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8 α -гексагидроиндолизина	3, 14
Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Полубинский В.В., Чумак В.В. Особенности образования слоистых соединений типа $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ в системах $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}\text{-A}^*\text{B}^*\text{O}_3$	5, 38
Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Макотрик Т.А. Бигетероядерные комплексы 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой	11, 3
Фрасинюк М.С., Мруг Г.П., Бондаренко С.П., Хиля В.П. Особенности аминотетирования 7,4'-дигидроксиизофлавоноидов	2, 115
Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо А.Ю. Полимеризационная активность новых стирилхинолинсодержащих мономеров	3, 18
Хиля В.П., Горбуленко Н.В. Синтез и превращения в ряду пиридиновых аналогов изофлавонов	1, 43
Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т., Бойко В.В., Бортницкий В.И., Дмитриева Т.В. Масс-спектрометрические исследования термодеструкции гелей полититаноксида	4, 81
Чеботарев А.Н., Снугур Д.В., Бевзюк Е.В., Пацай И.О. О возможностях цветометрии	

и спектрофотометрии в исследовании протолитических равновесий 2,3,7-триоксифлуоронов	5,	63
Черний В.Я., Третьякова И.Н., Довбий Я.М., Горский А.В. Фталоцианины циркония и гафния с внеплоскостно координированными куркуминатными лигандами – синтез и спектральные свойства	12,	69
Шаблыкина О.В., Савченко В.В., Ищенко В.В., Хиля В.П. Взаимодействие 3-арилизокумаринов и их производных с гидроксиламином	2,	109
Шемеген Р.В., Кулешова Е.А., Милохов Д.С., Добрыднєв А.В., Хиля О.В., Воловенко Ю.М. Функционализированные гетероциклы на основе β-азагетарилацетонитрилов	1,	26
Шилин С.В., Шаблыкина О.В., Хиля В.П. Модификация N-аминокислотными фрагментами через 2-оксикислотный линкер положения 7 6-этил-3-(4-метилтиазол-2-ил)-4H-хромен-4-она	1,	61
Шовковая А.В., Трунова Е.К., Гудима А.О., Мищенко А.М. Конформационный анализ строения анионов N-(фосфонометил)аминоянтарной кислоты в растворах	5,	26
Штейнберг Л.Я. Влияние концентрации анилина на скорость образования бензанилида, катализируемого продуктами гидролиза тетрабутоксититана	12,	93
Штоквиш О.А., Коваль Л.И., Дьяконенко В.В., Пехньо В.И. Структура комплексов кобальта(II) с трет-бутилацетоацетатом	5,	34
Шульга С.И., Шульга О.С. Спектры ПМР тиазолопиримидиниевых солей	3,	23
Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Попов М.А. Синтез, структура и свойства железо-иттриевых гранатов с совместным замещением алюминием и марганцем	12,	76
Японцева Ю.С., Кублановский В.С. Влияние алифатических спиртов на электровосстановление олова(II) из цитратных комплексов	8,	111
Яценко Т.В., Пальчик А.В., Мальцева Т.В., Дзязько Ю.С., Бондаренко Г.Н. Влияние диоксида марганца в оксигидратах Zr, Sn, Ti на адсорбцию ионов свинца, стронция и радионуклидов ⁹⁰ Sr	11,	26
Яценко Л.Н. Свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых нанокомпозитов ангидридного отверждения	4,	73