

Об
Укра

ISSN 0041-6045

*Правила
для
авторов*

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1925 г. (Киев)
С 1967 г. переиздается на английском языке
фирмой "Allerton Press", США (Нью-Йорк)

Наша рубрика:

- ◆ Неорганическая химия
- ◆ Физическая химия
- ◆ Коллоидная химия
- ◆ Электрохимия
- ◆ Аналитическая химия
- ◆ Органическая химия
- ◆ Химия высокомолекулярных соединений
- ◆ Хроника, информация

ТОМ 64 **1-2** 1998

В. Н. Зайцев, А. Н. Волков, В. Я. Зуб, Г. Н. Зайцева

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА КРЕМНЕЗЕМЕ, С РЕАГЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ ЭПР

Изучено взаимодействие 22 органических и неорганических соединений различной природы с диэтилентриаминовыми комплексами меди (II), ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема. Показано, что по степени влияния на спектр ЭПР закрепленного комплекса соединения можно разбить на три группы. К первой группе относятся хиноксалин-2,3-дитиол и SCN^- . Они существенно изменяют параметры спин-гамильтониана и, поэтому, могут быть селективно определены. Ко второй — ряд серосодержащих лигандов, например, тиокетон Михлера и тиосалициловая кислота, приводящих к исчезновению спектра ЭПР. К третьей — вещества, мало влияющие на параметры спектра. Среди них Bg^- , OH^- , NO_2^- и $C_2O_4^{2-}$ ионы. Сделан вывод о перспективности использования метода ЭПР в сенсорных технологиях.

Интерес к использованию твердотельных сенсоров для определения различных химических объектов объясняется их компактностью, долговечностью, удобством в эксплуатации, доступностью, дешевизной [1, 2]. Среди них преобладают пьезоэлектрические [3, 4], потенциометрические [5, 6], оптические [7] сенсоры, позволяющие определять различные вещества. Однако поиск других методов трансформации изучаемого свойства в аналитический сигнал продолжается. Среди них находится спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Преимущество этого метода перед прочими, используемыми в сенсорных технологиях, состоит прежде всего в его высокой чувствительности (предел обнаружения 10^{-13} моль) и селективности к изменению ближайшего окружения парамагнитного атома.

Для создания материала с потенциальными сенсорными свойствами перспективно использование комплексов меди как обладающих достаточной химической стабильностью и легко интерпретируемыми ЭПР спектрами, параметры которых существенным образом зависят от состава и геометрии координационного полиэдра [8]. Перспективным вариантом гетерогенизации комплекса является его ковалентное закрепление на поверхности неорганического носителя. Это предотвращает десорбцию комплекса в раствор и соответствующую потерю чувствительности и агрегацию в процессе эксплуатации. Кроме того, пространственная изоляция комплексных частиц на поверхности стабилизирует необычные степени окисления и низкие координационные числа центрального атома [9, 10], что способствует повышению устойчивости сенсора в процессе использования. Одной из лучших матриц для ковалентного закрепления комплексов является оксид кремния, не имеющий сигналов в спектре ЭПР, химически инертный и стабильный [11].

Применение метода ЭПР в сенсорных технологиях сдерживается обычно плохим разрешением спектров, полученных с закрепленных комплексов [12]. Например, было показано [13], что в спектрах ЭПР кремнеземов, модифицированных аминопропильными, метиламинопропильными или цианэтиламинопропильными группами, линии в области параллельной ориентации зарегистрировать не удастся из-за их большой ширины во всем изученном интервале концентраций. Это не позволяет анализировать характер ближайшего окружения парамагнитного атома, поскольку спектры оказываются нечувствительными к присутствию в растворе анализируемых веществ. Одна из возможных причин отсутствия сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР закрепленных комплексов — образовании привитых фаз высокой плотности, в которых расстояние между парамагнитными центрами достаточно велико для их пространственной изоляции [14]. Для преодоления этого ограничения нами были разработаны подходы, позволяющие влиять

на плотность привитых лигандов [15, 16] и тем самым варьировать расстояние между парамагнитными центрами закрепленных комплексов.

Другим фактором, ограничивающим использование закрепленных комплексов, является их низкая устойчивость [17], приводящая к изменению параметров парамагнитного центра, его десорбции в раствор.

Цель настоящего исследования — синтез устойчивых комплексов меди с лигандами, ковалентно привитыми на кремнезем и изучение взаимодействия этих комплексов с различными соединениями в растворе. Характер такого взаимодействия определяет изменения параметров спектров ЭПР. Поэтому существенным являлось получение закрепленных комплексов, спектр ЭПР которых имел бы разрешенную сверхтонкую структуру (СТС).

Для достижения пространственной цели было предложено использовать силикагель с ковалентно закрепленными группами диэтилентриамин (Dien—SiO₂). Высокая дентатность привитых лигандов обеспечивает хорошую устойчивость закрепленных комплексов, а особенности их строения — пространственную изоляцию. Рассмотрим последнее подробнее. Известно [18], что привитые к поверхности кремнезема амины образуют с ним водородные связи. Это приводит к коллапсированной геометрии привитого слоя. Поэтому увеличение линейных размеров прививаемого амина будет пропорционально увеличивать его адсорбционную площадь и, соответственно, уменьшать плотность привитого слоя. Из сопоставления линейных размеров привитых диэтилентриаминового и метиламинопропилового лигандов (MeNH—SiO₂) на рис. 1 видно, что максимальная плотность приви-

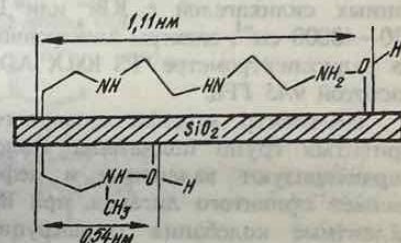


Рис. 1. Схема строения привитого слоя кремнезема, модифицированного диэтилентриаминовыми и метиламинопропиловыми группами.

тых групп на MeNH—SiO₂ в два раза выше, чем на Dien—SiO₂. Благодаря полидентатности при взаимодействии амина с ионом металла происходит хелатообразование. Привитый лиганд сворачивается вокруг иона металла, что значительно уменьшает его линейный размер. Однако из-за ковалентности закрепления плотность привитой матрицы остается неизменной. Это приводит к тому, что расстояние между парамагнитными узлами матрицы, образованной закрепленными комплексами меди с Dien—SiO₂, будет больше, чем на MeNH—SiO₂. В спектрах ЭПР это проявляется в виде хорошо разрешенной СТС для комплексов меди на Dien—SiO₂. Для MeNH—SiO₂ в спектрах ЭПР комплексов меди, как уже упоминалось ранее, линии параллельной ориентации зафиксировать не удастся при любых соотношениях металл—лиганд, как при комнатной, так и при температуре жидкого азота [17].

Ацетонитрил марки "ч." последовательно перегоняли над P₂O₅, свежепрокаленным K₂CO₃, CaH₂; хранили над ситами 3А. Ацетонитрильный сольват борфторида меди (II) получали следующим образом. Шестиводный борфторид меди (II) растворяли в смеси ацетонитрила и бензола, и после отгонки тройного азеотропа ацетонитрил—бензол—вода осадок перекристаллизовывали из ацетонитрила. Снова растворяли в этом же растворителе и выдерживали над ситами 3А в течение 3 сут. Окончательно комплекс концентрировали упариванием и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

Dien—SiO₂ получали силанизированием предварительно высушенного при 550 °С в течение 8 ч силикагеля (Davisil-62, S = 300 м²/г, d = 1,5 · 10⁻⁸ м) раствором диэтилентриаминопропил-триэтоксисилана (Petrach Systems, USA) в безводном толуоле в течение 18 ч. Концентрация закрепленных групп, определенная по химическому анализу на содержание азота и

pH-метрическому титрованию, составляла 0.31 ммоль/г. Перед использованием модифицированный кремнезем вакуумировали при 1.33 Па.

Закрепленные комплексы меди с Dien—SiO₂ синтезировали в ацетонитриле, используя ацетонитрильный сольват борфторида меди. Для изучения комплексообразования готовили серии растворов борфторида меди в ацетонитриле ($3 \cdot 10^{-5}$ — $4.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и приливали их к постоянной во всей серии навеске диэтилентриаминкремнезема (0.5 г). Полученные взвеси встряхивали в течение 2 ч в закрытых сосудах, затем раствор декантировали и определяли содержание меди трилонометрически. Порошки силикагелей с сорбированной на них медью промывали растворителем и просушивали на протяжении 30 мин при 80 °С, после этого вакуумировали при комнатной температуре при давлении 1.33 Па и проводили физико-химический анализ полученных поверхностных координационных соединений.

Взаимодействие закрепленных комплексов меди с различными реагентами в растворе изучали следующим образом. Металлсодержащие кремнеземы обрабатывали ацетонитрильными растворами соответствующих соединений, после чего твердую фазу отделяли и записывали ее спектр ЭПР.

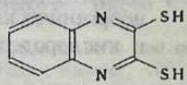
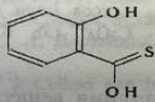
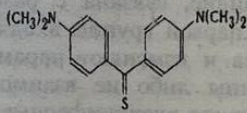
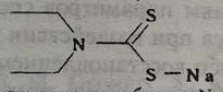
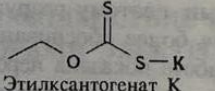
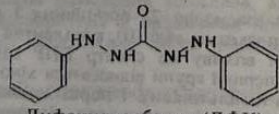
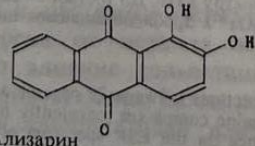
Спектры диффузного отражения закрепленных координационных соединений записывали на спектрофотометре "Specord M-40" в области 12000—30000 см⁻¹, колебательные спектры соединений — в виде таблеток спрессованных силикагелей с KBr или LiF, на спектрометре UR-10 в области 400—40000 см⁻¹, спектры электронно-парамагнитного резонанса — при 293 К на радиоспектрометре "PS 100.X ADANI" производства Белоруссии с рабочей частотой 9.45 ГГц.

ИК-спектр модифицированного кремнезема указывает на наличие привитых групп полиамина. Полосы при 2855, 2925, 2957 и 1462 см⁻¹ характеризуют валентные и деформационные колебания метиленовых звеньев привитого лиганда, при 1630 и 3375 см⁻¹ — деформационные и валентные колебания аминогрупп. Как и следовало ожидать, полосы поглощения привитых лигандов уширены за счет образования водородных связей между аминогруппами и силанольными группами поверхности. Поэтому различить симметричные и ассиметричные колебания аминогрупп в спектрах не удастся. По той же причине комплексообразование не приводит к существенному изменению ИК-спектра. Наблюдается лишь уширение полосы деформационных колебаний аминогрупп.

При обработке Dien—SiO₂ раствором соли меди наблюдается интенсивная адсорбция ионов модифицированным кремнеземом. Анализ изотермы адсорбции указывает на практически количественное извлечение меди из раствора модифицированным кремнеземом, вплоть до его насыщения. Это является свидетельством образования закрепленного комплекса высокой прочности. Существенно то, что спектры ЭПР закрепленных комплексов имеют хорошо разрешенную СТС во всем изученном интервале концентраций. Это подтверждает ранее высказанный тезис о пространственной изоляции парамагнитных центров на поверхности модифицированного кремнезема и делает возможным применение закрепленных комплексов в качестве сенсорных элементов.

Поглощение меди сопровождается изменением окраски кремнезема от белой к темно-голубой. В электронных спектрах диффузного отражения это проявляется в виде полосы поглощения с максимумом при 15080 см⁻¹, интенсивность которой возрастает пропорционально концентрации адсорбированной меди. Такое положение максимума закрепленного комплекса и параметры его спин-гамльтониана ($g_{\parallel} = 2.231$ — 2.233 , $A_{\parallel} = 177.5$ — 182.3 см⁻¹) указывают на образование искаженно-октаэдрического комплекса меди на поверхности Dien—SiO₂ с симметрией ближайшего окружения D_{3d} и хромом-фором CuN₆.

Вещества, использованные для обработки закрепленных комплексов меди с Dien-SiO₂, и параметры спин-гамильтониана продуктов взаимодействия

Вещество	Формула вещества	g_{H}	$A_{\text{H}} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$
Галогениды	NH ₄ F	2.238	178
	KCl	2.238	178
	Me ₄ NBr	2.238	178
	<i>Трем</i> -ButMe ₃ NI	2.238	178
Псевдогалогениды	NaCN	2.238	178
	NaOCN	2.238	178
	NaSCN	2.225	161
	NaNO ₂	2.238	178
Анионы органических кислот	CH ₃ COONa	2.238	178
	K ₂ C ₂ O ₄	2.238	178
	Na ₃ (COO) ₃ C ₅ H ₈ OH	2.238	178
Серосодержащие вещества	Цитрат натрия	2.238	178
	Na ₂ S ₂ O ₃	2.094	—
			
	Хиноксалин-2,3-дителиол (ХДТ)		
			—*
	Тиосалициловая кислота (ТСК)		
			—*
	Тиокетон Михлера (ТКМ)		
		2.238	178
	Диэтилдитиокарбамат Na		
		2.238	178
	Этилсантогенат К		
	SC(NH ₂) ₂ тиомочевина	—*	
	NH ₂ CSCSNH ₂	—*	
	Рубеановодородная кислота		
	H ₂ NCSNHNH ₂	2.238	177.7
	Тиосемикарбазид (ТСМК)		
Кислородсодержащие органические вещества		2.238	178
			
	Дифенилкарбазид (ДФК)		
		2.238	178
	Ализарин		

* После прибавления указанного соединения ЭПР-спектр исчезает.

Анализ ЭПР-спектров комплексов меди с различными реагентами делен на три группы. К первой группе отнесены вещества, существенно изменяющие параметры сигнала ЭПР (рис. 2). К ним относятся изотиоцианат ионы и ХДТ. В соответствии со специфичностью своего влияния на спектр указанные вещества могут быть селективно определены в растворе (таблица). Ко второй группе относятся вещества, присутствие которых в растворе приводит к исчезновению сигнала ЭПР. К ним относятся ТКМ, ТСК, тиомочевина и рубеноводородная кислота. В соответствии с характером изменения параметров спектра закрепленные комплексы меди с Dien-SiO₂ могут быть использованы для группового обнаружения указанных соединений. Третья, самая многочисленная группа, включает в себя вещества, присутствие которых в растворе не вносит существенные изменения в ЭПР-спектр закрепленных комплексов (рис. 1). Это большинство неорганических анионов (Br⁻, OH⁻, NO₂⁻, C₂O₄²⁻) и кислородсодержащие реактивы (таблица).

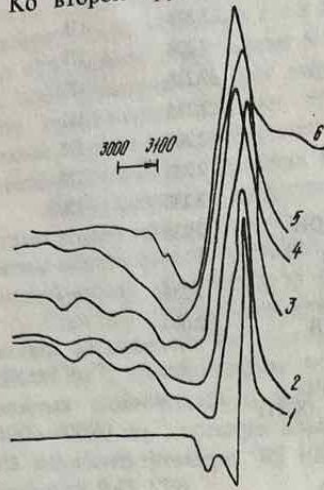


Рис. 2. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия комплексов меди (II) на Dien-SiO₂ с ХДТ (1); OH⁻ (2); C₂O₄²⁻ (3); I⁻ (4); Br⁻ (5); NCS⁻ (6).

Причина различного влияния веществ на спектры ЭПР закрепленных комплексов меди, очевидно, связана с разной природой взаимодействия между ними. Вещества первой группы входят во внутреннюю координационную сферу комплекса и изменяют параметры его спин-гамильтониана. Вещества третьей группы либо не взаимодействуют с комплексами на поверхности, либо образуют внешнесферные ассоциаты, что не приводит к значительным изменениям параметров спектра. Исчезновение сигнала ЭПР закрепленного комплекса при воздействии на него веществ из второй группы может быть вызвано либо восстановлением ионов меди, либо их десорбцией в раствор. Вещества входящие во вторую группу являются сильными комплексообразователями, поэтому разрушение сенсора в результате десорбции меди нам кажется более обоснованной.

Таким образом, в работе показана перспективность использования кремнеземов с ковалентно закрепленными группами диэтилентриаммина для получения материалов с пространственно изолированными парамагнитными центрами. Описано применение метода ЭПР для определения ряда соединений по их влиянию на спектроскопические свойства закрепленных комплексов меди (II).

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію 22 органічних і неорганічних сполук різної природи з діетилентриаміновими комплексами міді (II), ковалентно закріпленими на поверхні кремнезему. Показано, що за ступенем впливу на спектр ЕПР закріпленого комплексу сполуки можна поділити на три групи. До першої групи відносяться хіноксалін-2,3-дитіол та SCN⁻. Вони суттєво змінюють параметри спин-гамільтоніану і через це можуть бути селективно визначені. До другої — ряд сірковмісних лігандів, наприклад, тіокетон Міхлера і тіосаліцилова кислота, що призводять до зникнення спектру ЕПР. До третьої — речовини, які мало впливають на параметри спектру (Br⁻, OH⁻, NO₂⁻, C₂O₄²⁻). Зроблено висновок щодо перспективності використання методу ЕПР у сенсорних технологіях.

SUMMARY. The interactions between 22 organic and inorganic compounds of different nature with copper (II)-diethylentriamine complexes, covalently bonded to silica, were studied. It was shown that by the grade of influence on the ESR spectrum of complexes the compounds can be divided into three groups. To the 1-st group appertain quinoxaline-2,3-dithiol and SCN⁻ which change parameters of spin-hamiltonian essentially and can be detected selectively. To the 2-nd one belongs a list of sulfur containing ligand, for example, Michler thioiketone and thiosalicylic acid which lead to disappearance of the spectrum for bonded complexes. To the 3-rd group pertain substances

which have no obvious influence on the...
made a conclusion about potential of ESR method's usage in sensu...

1. Janata J., Bezegh A. // *Anal. Chem.* -1988. -60, 62R-74R.
2. Colin S. I. Lai, Gwilym J. Moody, J. D. Ronald Thomas et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* -II. -1988. -P. 319-324.
3. Hiroshi Muramatsu, Johnatan M. Dicks, Eiichi Tamiya, Isao Karube // *Anal. Chem.* -1987. -59. -P. 2760-2763.
4. Mat H. Ho // *Proc. of the 2-nd int. meeting on chemical sensors.* -Bordeaux. -1986.
5. Kobs R. K. // *Chim. Oggi.* -1989. (1-2). -21. -P. 28. CA 104(25): 221475b.
6. Koryta J. // *Annu. Rev. Mater. Sci.* -1986. -16. -P. 13. CA 105(12): 107395 w.
7. Ashworth D. C., Huang H. P., Narayanaswamy R. // *Anal. Chem. Acta.* -1988. -213. -P. 251-257.
8. Wilkinson G. *Comprehensive Coordination Chemistry.* -Pergamon Press, 1987. -Vol. 5. -P. 662-674.
9. Matsuura K., Kevan L. J. // *Phys. Chem.* -1996. -100, № 25. -P. 1065-1067.
10. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. *Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе.* -Новосибирск: Наука, 1980.
11. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. *Химия поверхности кремнезема.* -Киев: Наук. думка, 1992.
12. Зайцев В. Н., Соложенкин П. М., Семикопный А.И. и др. // *Укр. хим. журн.* -1990. -56, № 4. -С. 348-350.
13. Олейник В. Д., Зайцев В. Н., Скопенко В. В. // Автореф. докл. I Междунар. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (С.-Петербург, 1996 г., 25-28 июня). -С.-Петербург: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1996. -Ч. 2. -С. 277-280.
14. Fadeev A. Yu., Lisichkin G. V. // *Adsorption on new and modified inorganic sorbents / Eds. A. Dabrowski, V. A. Tertykh.* -Amsterdam: Elsevier, -1996. -P. 191-194.
15. Зайцев В. Н., Холли Ю. В., Мерный С. О. // *Журн. общей химии.* -1995. -60, № 4. -С. 529-537.
16. Oleyunik V. D., Zaitsev V. N., Volkov A. N., Zub V. Y. // *Abstr. of XII-th Conf. "Physical Methods In Coordination And Supramolecular Chemistry"* -Chisinau, Moldova, 17-19-th of September 1996. -P. 90.
17. Холли Ю. В., Зайцев В. Н., Мерный С. А., Варзичкий О. А. // *Журн. неорган. химии.* -1995. -40, № 8. -С. 1325-1330.
18. Chiang C. H., Ishida H., Koenig J. L. // *J. Colloid and Interfase Sci.* -1980. -74. -P. 396.

Киевский университет им. Тараса Шевченко

Поступила 21.05.97

УДК 621.395.6.049.75.002 (088.8)

Т. Г. Самарская, Л. Н. Ганюк, В. М. Огенко, А. А. Чуйко

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ АКЦЕПТОРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ

Методами электронной спектроскопии и гравиметрии изучены процессы растворения пленок ряда металлов (медь, цинк, алюминий, олово, свинец, железо, хром, никель) толщиной 3-8 мкм на ситалловых подложках и литого сплава олово-свинец органическими акцепторами электронов (стабильными феноксильными радикалами — гальвиноксидом и индофеноксидом, тетрацианэтиленом, солями вердазилия и катион-радикалов ароматических аминов) в органических растворителях. Определены кинетические и активационные параметры процессов окисления металлов, влияние на них природы металла, акцептора электрона, растворителя и различных добавок высокодисперсного диоксида кремния и алкандиолов), предложена схема механизма их протекания.

Ранее методами электронной спектроскопии и гравиметрии изучено взаимодействие стабильного феноксильного радикала (гальвиноксида) [1, 2] и солей вердазилия [3, 4] с цветными металлами и их сплавами. Доказан перенос одного электрона от металла к акцептору, изучена кинетика процесса, установлено влияние сольватационных эффектов и предложена схема механизма их протекания. Такие реакции, протекающие в мягких условиях, могут быть альтернативой известным составам для травления металлов, включающим кислоты, щелочи и пероксиды.

© Т. Г. Самарская, Л. Н. Ганюк, В. М. Огенко, А. А. Чуйко, 1998