

РЕЗЮМЕ. Методом монокристалла определена кристаллическая структура $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Она принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа $Pnma$, $a = 17.0967(6)$, $b = 11.941(4)$, $c = 8.905(6)$ Å, $V = 1818.1(15)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.813$ г·см⁻³; $R = 0.0832$, $wR = 0.1386$ для 2492 независимых отражений. Координационным многогранником атомов вольфрама является $[\text{W}(\text{CN})_8]$ в виде додекаэдра. Атомы рубидия имеют три разных многогранника — $[\text{Rb}(1)(\text{NC})_7\text{OH}_2]$ (деформированная тетрагональная антипризма), $[\text{Rb}(2)(\text{NC})_7]$ (деформированная пентагональная бипирамида) и $[\text{Rb}(3)(\text{NC})_5(\text{OH})_2]$ (одношапочная тригональная призма). Все цианогруппы в комплексе концевые.

SUMMARY. The crystal structure of $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been solved from X-ray single crystal diffraction data. The compound crystallizes in the rhombic system, space group $Pnma$, lattice parameters $a = 17.0967(6)$, $b = 11.941(4)$, $c = 8.905(6)$ Å, $V = 1818.1(15)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.813$ г·см⁻³; $R = 0.0832$, $wR = 0.1386$ for 2492, independent reflections. The coordination polyhedra of the tungsten atoms are dodecahedra $[\text{W}(\text{CN})_8]$. The rubidium atoms has three different polyhedra: $[\text{Rb}(1)(\text{NC})_7\text{OH}_2]$ — deformation tetragonal antiprisms, $[\text{Rb}(2)(\text{NC})_7]$ — deformati-

on pentagonal bipyramids and $[\text{Rb}(3)(\text{NC})_5(\text{OH})_2]$ — monocapped trigonal prisms. The all cyanogroups in complex is terminal.

1. Hoard J.L., Nordsieck H.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1939. -**61**, № 10. -P. 2853—2857.
2. Hoard J.L., Hamor T.A., Glick M.D. // Ibid. -1968. -**90**, № 12. -P. 3177—3184.
3. Семеншин Д.И., Гловяк Т., Мыськив М.Г. // Координац. химия. -1985. -**11**, вып. 1. -С. 122—128.
4. Basson S.S., Bok L.D.C., Leipoldt J.G. // Acta Crystallogr. -1970. -**B26**, № 9. -P. 1209—1216.
5. Bok L.D.C., Leipoldt J.G., Basson S.S. // Ibid. -1970. -**B26**, № 6. -P. 684—692.
6. Сарамга І.В., Довгей В.В., Яровець В.Я., Черняк Б.І. // Укр. хім. журн. -1998. -**64**, № 1. -С. 34—40.
7. Сарамга І.В., Довгей В.В. // Там же. -1998. -**64**, № 12. -С. 87—92.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. -1990. -**A46**. -P. 467—473.
9. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Universitat Gottingen, Germany, 1999.
10. Dowty E. Atoms. A Computer Program for Displaying Atomic Structures, Kingsport (TN), USA, 1999.

Національний університет “Львівська політехніка”
Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 28.12.2009

УДК 546.47 + 547.792 + 535.372

А.Н. Гусев, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.Ф. Шульгин

СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Описаны синтез и результаты исследования люминесцентных и термических свойств координационных соединений цинка с продуктами конденсации 3-(пиридил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов с салициловым альдегидом и 2-гидроксиафтаальдегидом-1. Установлено, что в твердом состоянии комплексы проявляют интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне ($\lambda_{\text{max}} = 477—496$ и $515—590$ нм). Изучена зависимость интенсивности люминесценции от природы лиганда.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к координационным соединениям с люминесцентной активностью имеет теоретический и прикладной аспекты. Первый связан с изучением взаимосвязи между составом, строением комплексов и их фотофизическими характеристиками, второй — с использованием координационных соединений как электролюминесцентных материалов, а также люминесцентных меток в медицине и аналитической химии. Эти

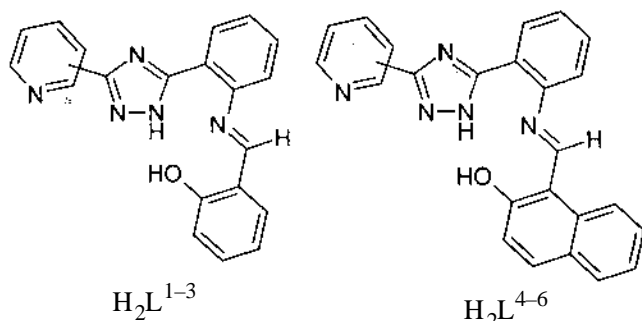
аспекты взаимно дополняют друг друга и инициируют новые исследования в области химии люминесцирующих комплексов [1—6].

На сегодняшний день лучшие показатели яркости имеют органические соединения [1, 2], однако низкая термостойкость этих материалов существенно ограничивает возможности их применения. Координационные соединения *d*- и *f*-элементов люминесцируют слабее, однако термичес-

© А.Н. Гусев, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.Ф. Шульгин, 2010

ки они намного стабильнее. Не менее важным фактором является то, что люминесценция комплексов является структурно чувствительным свойством. Это создает возможность для изучения корреляции между строением координационных соединений и их эмиссионными характеристиками, а также позволяет варьировать функциональные свойства люминесцентных материалов [1—6].

В настоящей работе описаны синтез и результаты исследования термических и люминесцентных свойств нового класса координационных соединений цинка с функционализированными триазиолами H_2L^{1-6} .



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Используемые в работе 3-пиридил-5-(2'-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолы получали взаимодействием нитрила соответствующей пиридинкарбоновой кислоты с гидразидом 2-аминобензойной кислоты [7]. Синтез 3-пиридинил-5-(2'-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов (H_2L^{1-6}) осуществляли по следующей методике. 3-(Пиридил)-5-(2'-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазол (948 мг, 4 ммоль) растворяли в 20 мл горячего 96%-го этанола при перемешивании на магнитной мешалке. К полученному раствору добавили 4.2 ммоль соответствующего альдегида. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. Раствор охладили, выпавший белый кристаллический осадок отфильтровали, промыли холодным этанолом, высушили на воздухе, а затем в вакууме. Получили 1.0—1.2 г 3-пиридил-5-(2'-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазола. Выход продукта составляет 75—87 % от теоретического в расчете на триазол. Строение полученных триазолов установлено ИК- и ПМР-спектрами.

Синтез исследуемых координационных соединений осуществляли по следующей методике. Раствор 2.1 ммоль альдегида в 10 мл этанола добав-

ляли к раствору 472 мг (2 ммоль) 3-(пиридил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии добавляли 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 ч. Осадок оставляли на ночь под маточным раствором, отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Выход продукта составил около 75 % от теоретического в расчете на исходный триазол.

$[Zn_2L_2^1] \cdot 0.5EtOH$ (I). Найдено, %: Zn 15.62; N 16.36. Для $C_{41}H_{29}N_{10}O_{2.5}Zn_2$ вычислено, %: Zn 15.59; N 16.66. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ cm^{-1}): 1610 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1593, 1533, 1457, 1444, 1330 ($C_{аром-O}$), 1147, 800, 752.

$[ZnL^2] \cdot EtOH$ (II). Найдено, %: Zn 14.09; N 15.71. Для $C_{22}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 14.47; N 15.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ cm^{-1}): 1614 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1577, 1535, 1467, 1444, 1321 ($C_{аром-O}$), 1153, 754.

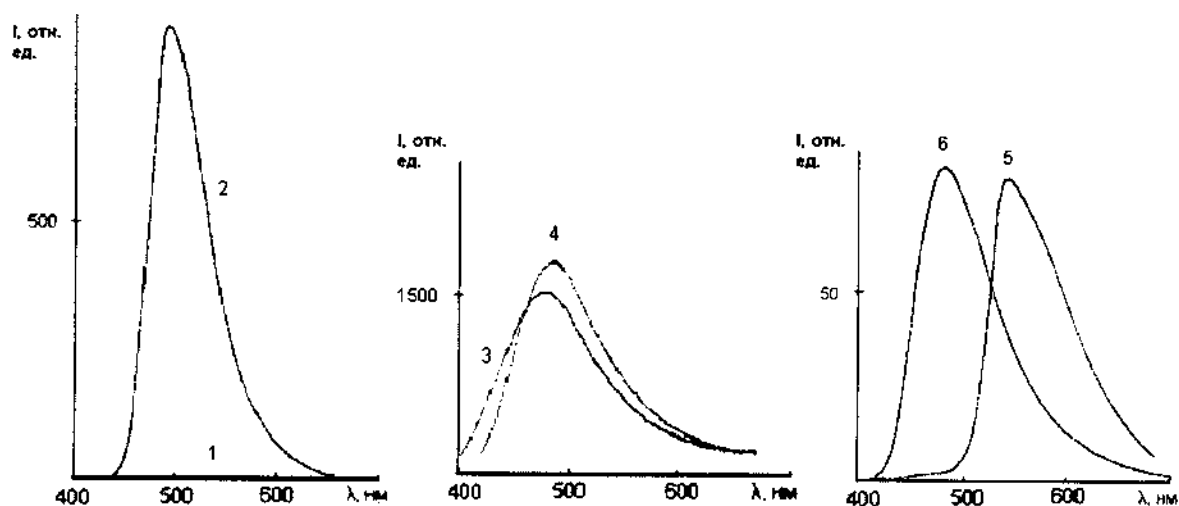
$[ZnL^3] EtOH$ (III). Найдено, %: Zn 14.11; N 15.31. Для $C_{22}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 14.47; N 15.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ cm^{-1}): 1612 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1588, 1511, 1459, 1413, 1398, 1350 ($C_{аром-O}$), 1185, 751.

$[Zn_2L_2^4] 2EtOH$ (IV). Найдено, %: Zn 13.77; N 13.33. Для $C_{52}H_{42}N_{10}O_4Zn_2$ вычислено, %: Zn 13.08; N 13.99. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ cm^{-1}): 1606 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1582, 1538, 1454, 1428, 1392, 1360 ($C_{аром-O}$), 1180, 800, 750.

$[ZnL^5] EtOH$ (V). Найдено, %: Zn 13.56; N 14.05. Для $C_{26}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 13.08; N 13.99. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ cm^{-1}): 1618, 1604 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1582, 1538, 1454, 1428, 1392, 1338 ($C_{аром-O}$), 1182, 800, 746.

$[ZnL^6] EtOH$ (VI). Найдено, %: Zn 13.12; N 14.35. Для $C_{26}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 13.08; N 13.99. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ cm^{-1}): 1624 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1574, 1540, 1456, 1430, 1396, 1338 ($C_{аром-O}$), 1184, 800, 750.

Содержание цинка рассчитано на основании данных трилометрического титрования после термического разложения навески [8], азот определен микрометодом по Дюма [9]. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000—400 cm^{-1} на спектрофотометре Nicollet Nexus 470, использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. Термогравиметрические исследования проведены на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере. Скорость нагревания 10 °С/мин, навеска вещества — 0.100 г, держатель образца — керамичес-



Спектры люминесценции твердых образцов: H_2L^1 (1); комплекс I (2); H_2L^2 (3); комплекс II (4); H_2L^3 (5); комплекс III (6).

кий тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin-Elmer), спектры люминесценции твердых образцов — на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) с фотоумножителем ФЭУ-79. Спектры возбуждения исследуемых соединений записывали на приборе Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт).

По данным элементного анализа состав синтезированных координационных соединений отвечает соотношению металл—лиганд 1:1. Строение комплексов I и III установлено по результатам рентгеноструктурного анализа, опубликованным в работе [10]. Согласно данным ИК-спектроскопии, строение комплексов I и IV, II и V, III и VI однотипно.

Фотофизические характеристики исследуемых соединений определяли для твердых образцов. Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по спектрам возбуждения и диффузного отражения (табл. 1). Из параметров поглощения исследуемых соединений видно, что максимальное поглощение света для H_2L^{1-3} происходит в области 319—354 нм, а для комплексов ZnL^{1-3} — в области 295—399 нм. Это свидетельствует о возможности возбуждения люминесценции при поглощении интенсивной линии ртути с максимумом при 365 нм.

Соединение H_2L^1 в твердом виде практически не излучает. В спектрах люминесценции тве-

Т а б л и ц а 1

Параметры спектров диффузного отражения и спектров возбуждения твердых образцов триазолов H_2L^{1-3} и комплексов I—III

Соединение	Поглощение		Возбуждение	
	λ , нм	A	λ , нм	I, квант/с
H_2L^1	348	0.242	390	682568
I	399	0.531	359.1	10612
H_2L^2	319	0.149	365	1560000
II	295	0.345	368.5	2750000
H_2L^3	354	0.348	406	67500
III	395	0.272	437	31000

рдых образцов лигандов H_2L^2 и H_2L^3 , а также комплексов I—III регистрируется интенсивный сигнал в зеленой области спектра ($\lambda_{max} = 436\text{—}540$ нм) (рисунок). Интенсивность излучения комплексов уменьшается в ряду $II > I \gg III$ (табл. 2). Широкая полоса излучения в спектрах фотолюминесценции исследуемых оснований Шиффа и комплексов на их основе обусловлена переносом энергии между высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярными орбиталями, который может быть отнесен к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Как известно, депротонирование органических лигандов при образовании комплексов с катионами d^{10} -металлов значительно уменьшает энергетический зазор между ВЗМО и НВМО, что должно про-

Т а б л и ц а 2

Интенсивность люминесценции исследуемых соединений (значения $I_{\text{люм}}$ приведены к одинаковым условиям эксперимента)

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.
H_2L^1	—	—
I	496	930
H_2L^2	436	1500
II	477	1800
H_2L^3	540	76
III	485	82
IV	515	80
V	525	90
VI	590	14

являться в батохромном сдвиге максимума излучения в спектрах фотолюминесценции [11]. Это наблюдается при переходе от H_2L^3 к комплексу III, однако для пары H_2L^2 — комплекс II регистрируется гипсохромный сдвиг (рисунок).

Замена салицилальдиминного фрагмента в лигандах H_2L^1 — H_2L^3 на 2-гидроксиафталидиминный приводит к батохромному сдвигу в спектрах люминесценции комплексов IV—VI ($\lambda_{\text{макс}} = 515$ —590 нм) по сравнению с соединениями I—III ($\lambda_{\text{макс}} = 477$ —496 нм) (табл. 2). Это согласуется с литературными данными, согласно которым увеличение сопряжения заместителей приводит к батохромному сдвигу полос испускания [12]. Интенсивность излучения комплексов с лигандами H_2L^{4-6} изменяется в ряду IV > V >> VI, при этом интенсивность их люминесценции меньше по сравнению с аналогичными комплексами I—III.

При создании электролюминесцентных устройств важным является не только эффективная люминесценция материала эмиссионного слоя, но и высокая его термическая стабильность. Термическую устойчивость исследуемых триазолов и комплексов цинка на их основе оценивали по температуре начала термоокислительной деструкции, определенной по данным термогравиметрического анализа (табл. 3). Соединения H_2L^{1-3} устойчивы до температуры 230—235 °С. Дальнейшее нагревание вызывает частичную сублимацию органических соединений. Повышение температуры до 400—480 °С приводит к окислению триазолов кислородом воздуха. Процесс сопровождается мощным экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при 600 °С.

На термогравиграмах координационных соединений I—III в интервале температур 50—300 °С наблюдается потеря сольватных и координированных молекул этанола. Нагревание до температуры 300—440 °С приводит к окислительной деструкции комплексов. Процесс заканчивается при 800—900 °С полным выгоранием органического остатка.

Потеря молекул этанола в комплексах IV—VI происходит в интервале температур 60—250 °С. Для комплексов V и VI процесс десольватации разделен на два этапа. Термоокислительная деструкция соединений IV—VI осуществляется в интервале температур 330—850 °С. Процесс сопровождается серией мощных экзотермических эффектов с максимумами на кривой ДТА при 500—650 °С.

Таким образом, изучены новые термически

Т а б л и ц а 3

Данные термогравиметрического анализа координационных соединений I—VI

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум на кривой ДТА, °С*	Потеря массы, %	Процесс
I	100–350	—	6	–0.5EtOH окисление
	400–900	430(+) 600(+) 670(+)		
II	80–230	100(–) 265(–)	8	–EtOH плавление окисление
	440–800	550(+)		
III	50–240	70(+) 235(–)	10	–EtOH плавление окисление
	300–850	370(+) 600(+)		
IV	100–250	100(–)	9	–EtOH окисление
	400–850	550(+) 650(+)		
V	60–170	100(–)	5	–0.5EtOH
	170–250	180(–)	9	–0.5EtOH
	450–800	550(+) 650(+)		окисление
VI	80–180	100(–)	5	–0.5EtOH
	180–250	240(–)	11	–0.5EtOH
	330–800	500(+) 600(+)		окисление

* (–) — Эндотермический; (+) — экзотермический эффект.

стабільні координаційні сполуки цинку з продуктами конденсації 3-(піридил)-5-(2'-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів і салицилового альдегіда або 2-гідроксинафталальдегіда-1, які проявляють інтенсивну люмінесценцію в видимій області і можуть бути використані при конструюванні електролюмінесцентних пристроїв.

РЕЗЮМЕ. Описано синтез та результати дослідження люмінесцентних і термічних властивостей координаційних сполук цинку з продуктами конденсації 3-(піридил)-5-(2'-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів з салициловим альдегідом і 2-гідроксинафталальдегідом-1. Встановлено, що у твердому стані комплекси проявляють інтенсивну люмінесценцію у видимому діапазоні спектру (λ_{max} 477—496 і 515—590 нм). Вивчено залежність інтенсивності люмінесценції від природи ліганду.

SUMMARY. The coordination compounds of zinc with condensation products of 3-(pyridyl)-5-(2'-aminophenyl)-1,2,4-triazoles and salicylic aldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde-1 are described. The luminescence and thermal properties were studied. It was shown strong luminescence in visible region for complexes in solid state (λ_{max} 477—495 and 515—590 nm). The dependence of the luminescence intensity from nature of the ligands was investigated.

Таврицький національний університет
ім. В.І. Вернадського, Симферополь
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 30.03.2010

УДК 546.56*81

М.В. Тимошенко, Н.М. Білявіна, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$

В інтервалі температур 630—780 °С досліджено кінетику ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$). Розроблено методологію визначення констант швидкості окиснення порошків $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ у залежності від температури і вмісту олова в сплаві. Запропоновано механізм активації центрів окиснення і показано, що добавки олова знижують швидкість окиснення сплавів на основі міді й тим самим підвищують їх корозійну стійкість.

ВСТУП. Відомо, що багаті на мідь сплави системи Cu—Sn (олов'яні бронзи) мають високу міцність, високі антифрикційні властивості, а також корозійно стійкі на повітрі, у вуглекислих розчинах і розчинах більшості органічних кислот [1]. Са-

1. Каткова М.А., Витухновський А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи хімії. -2005. -74, № 12. -С. 1193—1215.
2. Кузьміна Н.П., Елісеєва С.В. // Журн. неорган. хімії. -2006. -51, № 1. -С. 80—96.
3. de Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. -2007. -Р. 2229—2241.
4. Eliseeva S.V., Bunzli Jean-Claude G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -39. -Р. 189—227.
5. Fabbrizzi L., Licchelli M., Taglietti A. // Dalton Trans. -2003. -Р. 3471—3479.
6. Huang Y., Ding B., Song H. et al. // Chem. Commun. -2006. -Р. 4906—4908.
7. Pat. 4198513 USA. -Publ. 15.04.1980.
8. Пришибил Р. Аналітичне застосування етилендіамінтетраацетатної кислоти і родичних сполук / Пер. з англ. -М.: Мир, 1975.
9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
10. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского. Сер. Биология и химия. -2009. -22 (61), № 1. -С. 154—159.
11. Котова О.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Москва, 2008.
12. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.

ме завдяки цьому вони широко використовуються в техніці та хімічній промисловості для виготовлення арматури, відливок антифрикційних деталей типу втулок, вкладишів підшипників, а також для виготовлення різноманітних деталей та

© М.В. Тимошенко, Н.М. Білявіна, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, 2010