

X _{РЗМ}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Si – Dy	-20	-35	-50	-64	-69	-65	-50	-35	-20
Si – Ho	-20	-40	-60	-75	-81	-76	-63	-42	-20
Si – Er	-20	-40	-60	-80	-85	-75	-60	-40	-20

Видно, що ентальпії змішування розплавів бінарних систем Si – Ho(Er) співпадають між собою в межах похибок експерименту, а для Si – Dy вони є менш екзотермічними. Це свідчить про більш слабку взаємодію між силіцієм та диспрозієм порівняно із сплавами Si – Ho(Er).

Щоб одержати термохімічні властивості у всьому інтервалі складів, ми розрахували їх за рівняннями Боньє-Кабо, Тупа, Колера з даних для подвійних граничних систем.

а) Боньє-Кабо

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \Big|_{(x_1^{12}=1-x_1, x_2^{12}=x_2)} + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \Big|_{(x_2^{23}=x_2, x_3^{23}=1-x_3)} + (1-x_2) \Delta H_{13} \Big|_{(x_1^{13}=\frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13}=\frac{x_3}{(x_1+x_3)})};$$

б) Тупа

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12} \Big|_{(x_1^{12}=1-x_1, x_2^{12}=x_2)} + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23} \Big|_{(x_2^{23}=x_2, x_3^{23}=1-x_3)} + (1-x_2)^2 \Delta H_{13} \Big|_{(x_1^{13}=\frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13}=\frac{x_3}{(x_1+x_3)})}.$$

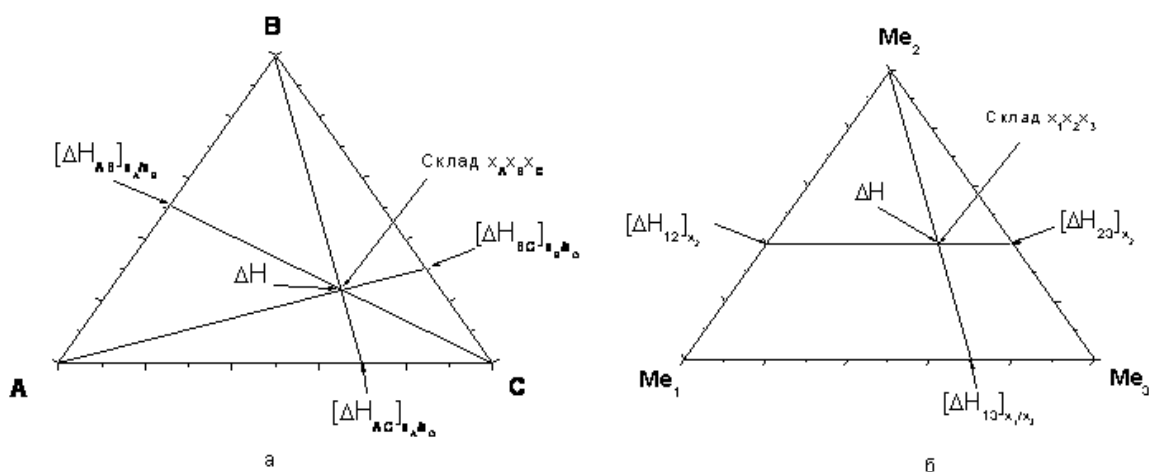


Рис. Схема визначення ΔH потрійної системи А – В – С за рівняннями Тупа і Доньє-Кабо (а) та за рівнянням Колера (б)

Показали, що рівняння Боньє-Кабо дозволяє розрахувати ΔH, близькі до експериментально встановлених. Встановлено, що для рідких сплавів потрійних систем Si – Al – Dy(Ho, Er) мінімуми ΔH знаходяться на сплавах двокомпонентних систем Si – Me (Dy, Ho, Er).

1. Есин, Ю.О., Колесников, С.П., Баев, В.М. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов лантана с кремнием и германием // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54, № 2. – С. 485-486. 2. Meschel, S.V., Kleppa, O.J. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table // J. Alloys. Comp. – 2001. – Vol. 321, №1. – P. 183-200.

Надійшла до редколегії 15.03.08

УДК 541.1+541.128.13

О. Бєда, асп., О. Іщенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд. хім. наук

ВИКОРИСТАННЯ МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ДЛЯ З'ЯСУВАННЯ СТАНУ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Описано метод термодесорбційного дослідження стану поверхні каталізаторів. Наведені деякі методи обрахунку за термодесорбційними кривими кінетичних параметрів процесів десорбції: енергії активації десорбції та передекспоненти.

The method of thermo-programmed desorption for analysis of the surface state of catalyst is described. Several methods of calculation of kinetic parameters of desorption: activation energy and pre-exponential factor from desorption curves are given.

Передбачення каталітичної дії та синтез каталізаторів є складною проблемою. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність з великою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості на протязі всього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є стан його поверхневого шару. Для з'ясування будови активного центру в поверхневому шарі гетерогенних каталізаторів необхідно мати інформацію про значення енергії зв'язку адсорбованих частинок з поверхнею. Також стадії гетерогенно-каталітичних реакцій включають в себе десорбцію продуктів та проміж-

них сполук з поверхні каталізатора. Кінетичні параметри процесів десорбції можуть бути знайдені з кривих термодесорбції – залежностей швидкості десорбції від температури або від часу (за умови, що температура з часом зростає).

В загальному випадку швидкість десорбції описується рівнянням

$$r_d = -\frac{dn}{dt} = k_d n_s^m S = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} n_s^m S, \quad (1)$$

$$k_d = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}, \quad (2)$$

де n – кількість речовини на поверхні, n_s – її поверхнева концентрація, S – площа поверхні зразка, m – кінетичний порядок десорбції, k_d – константа швидкості десорбції, v_0 – передекспоненційний множник, E_d – енергія активації десорбції [3].

За фізичним змістом E_d є енергією зв'язку адсорбованої молекули з поверхнею, і її визначення є важливим для дослідження та розробки гетерогенних катализаторів з оптимальним для реакції значенням E_d продуктів.

Для визначення v_0 та E_d безпосередньо з експериментальної залежності $r_d = f(t)$ необхідно знати $(n_s)_0$ – початкову поверхневу концентрацію адсорбату. Очевидно, що

$$(n_s)_0 = \int_0^{\infty} \left(-\frac{dn}{dt}\right) dt = \int_0^{\infty} r_d dt, \quad (3)$$

тобто є площею під десорбційною кривою. Зі збільшенням температури k_d зростає, а n_s по мірі десорбції спадає, тобто залежність $r_d = f(t)$ проходить через максимум (спостерігається десорбційний пік). Але безпосереднє вимірювання абсолютних значень r_d є важким експериментально. Їх можна розраховувати з тиску речовини, що десорбується, в газовій фазі [2]. Але при нагріванні реальних зразків десорбуються одночасно частинки різних типів, і для побудови десорбційної кривої для частинок певного типу необхідно вимірювати їхній парціальний тиск, тобто визначати частинки селективно. Крім того, визначення кількості частинок мають проводитися швидко, щоб побудувати десорбційний пік за якомога більшою кількістю точок. Таким умовам відповідає мас-спектрометричне визначення частинок. Суттєвою перевагою мас-спектрометричного методу є те, що можна швидко зняти повний мас-спектр газової суміші і з одержаного набору мас-спектрів для різних температур побудувати десорбційні криві для усіх типів часточок, використавши лише один десорбційний експеримент. Інтенсивність піку в мас-спектрі в межах одного експерименту пропорційна кількості відповідних часточок, але коефіцієнт пропорційності невідомий, оскільки мас-спектрометр не можна відкалібрувати кількісно [2]. Таким чином, з термодесорбційних кривих в координатах (інтенсивність у мас-спектрі - час) визначити $(n_s)_0$ неможливо. З рівняння (1) очевидно, що об-

робка кривої при невідомому $(n_s)_0$ дозволяє однозначно визначити лише E_d . Якщо зміна температури з часом задана певним законом (термопрограмоване нагрівання), то в рівнянні (1) можна перейти від dt до dT , і обробляти вже залежність $r_d = f(T)$. Таку залежність називають кривою термопрограмованої десорбції (ТПД), а методи зняття ТПД-кривих з використанням мас- та ІЧ-спектрометрів скорочено позначаються ТПД-ІЧ та ТПД-МС, відповідно.

Експериментально зручно в ТПД-експерименті змінювати температуру лінійно:

$$\begin{aligned} T &= T_0 + \beta t; \\ dT &= \beta dt \end{aligned} \quad (3)$$

де T_0 – початкова температура, β – швидкість нагрівання. Крім того, вибір такого закону зміни температури не призведе до ускладнення рівняння (1) при заміні dt на dT .

Переїдемо від n_s до безрозмірної величини – ступеня заповнення поверхні θ :

$$\theta = \frac{n_s}{n_s^{\max}}, \quad (4)$$

де n_s^{\max} – максимальний ступінь заповнення поверхні адсорбатом.

З урахуванням (4) рівняння (1) запишеться:

$$r_d = -\frac{d(\theta n_s^{\max} S)}{dt} = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \theta^m (n_s^{\max})^m S; \quad (5)$$

$$\frac{r_d}{n_s^{\max} S} = -\frac{d(\theta)}{dt} = v_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \theta^m (n_s^{\max})^{m-1}; \quad (6)$$

В межах одного експерименту $n_s^{\max} S = \text{const}$, і ліва частина рівняння (6) залишається пропорційною інтенсивності у мас-спектрі. Позначимо

$$v_0 (n_s^{\max})^{m-1} = v \quad (7)$$

та

$$\frac{r_d}{n_s^{\max} S} = r_d' \quad (8)$$

і запишемо (6) у вигляді

$$r_d' = -\frac{d(\theta)}{dt} = v \theta^m e^{-\frac{E_d}{RT}} = k_d' \theta^m. \quad (9)$$

Рівняння (9) відоме як рівняння Поляні-Вігнера. З урахуванням (3) воно набуде вигляду

$$\frac{r_d'}{\beta} = -\frac{d(\theta)}{dT} = \frac{v}{\beta} \theta^m e^{-\frac{E_d}{RT}} = \frac{k_d'}{\beta} \theta^m. \quad (10)$$

Розглянемо рівняння (10) в точці максимуму:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} \frac{d(r_d')_M}{dT} = 0 &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{d(k_d')_M}{dT} \theta_M^m + m \theta_M^{m-1} (k_d')_M \frac{d\theta}{dT} \right); \\ \frac{d(k_d')_M}{dT} \theta_M^m &= m \theta_M^{m-1} (k_d')_M \frac{d\theta_M}{dT} \end{aligned} \quad (11)$$

(тут і далі значення величин у точці максимуму швидкості десорбції позначені індексом М).

Перепишемо (11) з урахуванням (9) і (3):

$$\begin{aligned} v e^{\frac{E_d}{RT_M}} \frac{E_d}{RT_M^2} \theta_M^m &= -m \theta_M^{m-1} v e^{-\frac{E_d}{RT_M}} \frac{d\theta_M}{dT} \frac{1}{\beta}; \\ (r_d')_M \frac{E_d}{RT_M^2} &= (r_d')_M \frac{m \theta_M^{m-1} v}{\beta} e^{-\frac{E_d}{RT_M}}; \\ v &= \frac{\beta}{m \theta_M^{m-1}} \frac{E_d}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_M}\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Врахуємо (4) та (7) у (12):

$$\begin{aligned} v_0 (n_s^{\max})^{m-1} &= \frac{(n_s^{\max})^{m-1}}{(n_s)_M^{m-1}} \frac{\beta}{m} \frac{E_d}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_M}\right); \\ v_0 &= \frac{\beta}{m (n_s)_M^{m-1}} \frac{E_d}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_M}\right). \end{aligned} \quad (13)$$

Рівняння (13) дає зв'язок між v_0 , E_d і T_M для випадку лінійного нагрівання. Зауважимо, що для $m=1$ у рівнянні (13) зникає $(n_s)_M$, тобто для десорбції першого порядку можна визначити як v_0 , так і E_d , не знаючи поверхневої концентрації адсорбату, якщо нагрівання зразка є лінійним. Для $m=2$ визначити v_0 за відомими E_d і T_M можна, якщо знати $(n_s)_M$. Його значення може бути оцінене різними методами.

Оскільки T_M визначається легко, для розрахунку v_0 та E_d через рівняння зв'язку (13) необхідно мати методи визначення одного з цих параметрів. E_d може бути однозначно визначена з кривої ТПД при невідомих значеннях передекспоненти та початкової поверхневої

концентрації адсорбату. Розглянемо деякі методи визначення E_d .

I. *Прямий метод* [5]. Метод полягає у проведенні ТПД експериментів з різною швидкістю нагрівання β . В результаті одержується набір значень T_M для різних β . Збільшення швидкості нагрівання призводить до зсуву T_M у бік високих температур.

В координатах $\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) - \left(\frac{1}{T_M}\right)$ рівняння (13) спрям-

ляється і набуває вигляду:

$$\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E_d}{v_0 R}\right) - (m-1)\ln(m \cdot (n_s)_M) + \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_M}\right) \quad (14).$$

Для $m=1$ другий член у правій частині зникає. Апроксимування експериментальних точок прямою за методом найменших квадратів дозволяє знайти як v_0 , так і E_d . Для $m=2$ $(n_s)_M$ практично не залежить від β внаслідок того, що десорбційний пік другого порядку приблизно є симетричним, і $(n_s)_M \approx \frac{1}{2}(n_s)_0$, тому другий член у правій частині (14) є константою. Для отримання хороших результатів за цим методом треба змінювати β на 2-3 порядки.

II. *Метод Цветановича*. Суть даного методу полягає в розв'язку рівняння (9) і апроксимації експериментальної ТПД кривої одержаною теоретичною залежністю [7]. Метод дозволяє знайти E_d , на відміну від прямого методу, лише з одного експерименту, при цьому використовуються всі експериментальні точки на ТПД кривій, тоді як в прямому методі береться для кожного експерименту по одній точці. Таким чином, використан-

ня цього методу економить час на дослідження і дозволяє знайти E_d з порівняно високою точністю.

Розв'язок рівняння (9):

$$\begin{aligned} -\frac{d(\theta)}{\theta^m} &= k'_d dt; \\ -\int_{\theta_m}^{\theta} \frac{d(\theta)}{\theta^m} &= \int_{T_M}^T k'_d dt; \\ -\int_{\theta_m}^{\theta} \frac{d(\theta)}{\theta^m} &= \int_{T_M}^T \frac{k'_d}{\beta} dT. \end{aligned} \quad (15)$$

Введемо змінну

$$\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M} \quad (16)$$

та змінну

$$x = \varepsilon \left(1 - \frac{T_M}{T}\right); \quad (17)$$

$$\text{при } T=T_M \quad x=0; \quad dT = \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2}.$$

З урахуванням (16) рівняння (12) набуде вигляду

$$\frac{v}{\beta} = \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} \frac{\varepsilon}{T_M} \exp(\varepsilon). \quad (18)$$

Перепишемо праву частину рівняння (15) з урахуванням (18) та (17):

$$\begin{aligned} \int_{T_M}^T \frac{k'_d}{\beta} dT &= \int_0^x \frac{k'_d}{\beta} \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = \int_0^x \frac{v}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = \\ &= \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} \int_0^x \frac{\varepsilon}{T_M} \exp(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon T_M}{T}\right) \frac{T_M}{\varepsilon} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2}; \end{aligned} \quad (19)$$

Позначимо

$$\int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} = I; \quad (20)$$

і підставимо (19) замість правої частини рівняння (15):

$$-\int_{\theta_m}^{\theta} \frac{d(\theta)}{\theta^m} = \frac{1}{m\theta_M^{m-1}} I. \quad (21)$$

Підстановка $m=1$ та $m=2$ у вираз (21) дає після нескладних перетворень вирази

$$\frac{\theta}{\theta_M} = e^{-I} \quad (22)$$

та

$$\frac{\theta}{\theta_M} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}I}, \quad (23)$$

відповідно.

Від ступеня заповнення можна перейти до швидкості десорбції, використовуючи (9):

$$\frac{r'_d}{(r'_d)_M} = \frac{v\theta^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{v\theta_M^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT_M}\right)} = e^x \left(\frac{\theta}{\theta_M}\right)^m; \quad (24)$$

підстановка (22) і (23) у (24) дає вирази

$$\frac{r'_d}{(r'_d)_M} = e^{x-I}; \quad (25)$$

$$\frac{r'_d}{(r'_d)_M} = e^x \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2}I}\right)^2. \quad (26)$$

У лівій частині цих виразів стоїть швидкість десорбції, нормована на її значення у точці максимуму десорбційного піку. У правій частині міститься інтеграл I , що є функцією x ; x , в свою чергу, є функцією (T/T_M) – відносної температури. Таким чином, залежності (25) і (26) являють собою теоретичні рівняння кривих десорбції для випадку лінійного закону нагрівання в відносних

координатах $\left(\frac{r_d}{(r_d)_M}\right) - \left(\frac{T}{T_M}\right)$. Залежність (25) описує

асиметричний пік ТПД для першого кінетичного порядку, показаний на рис. 1, а.

Зі збільшенням значення ε пік звужується. Залежність (26) описує майже симетричний пік ТПД для другого кінетичного порядку, показаний на рис. 1, б. Зі збільшенням значення ε пік також звужується.

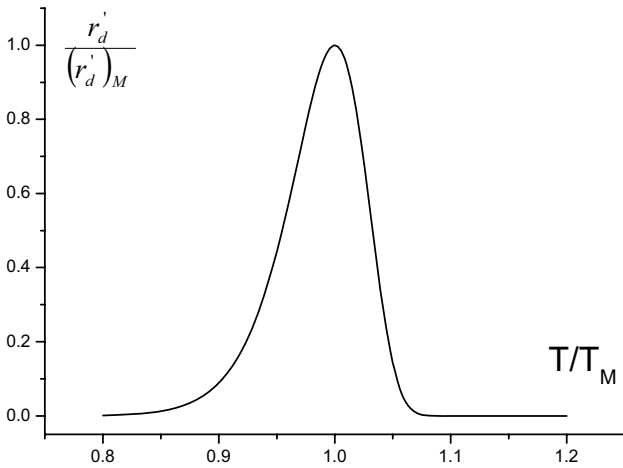


Рис. 1, а. Залежність відносної швидкості десорбції від відносної температури зразка для випадку лінійного нагрівання для першого кінетичного порядку десорбції

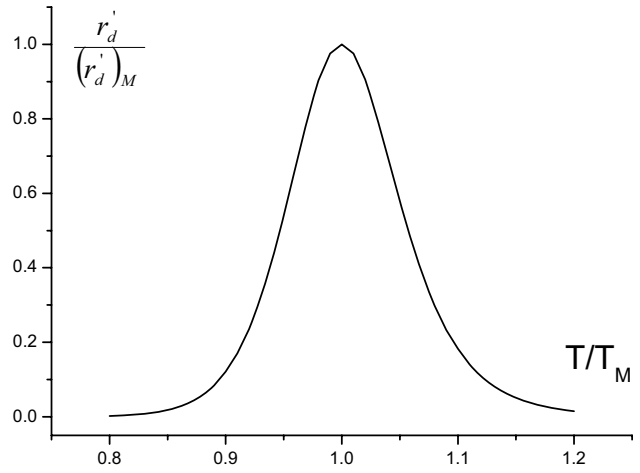


Рис. 1, б. Залежність відносної швидкості десорбції від відносної температури зразка для випадку лінійного нагрівання для другого кінетичного порядку десорбції

Отже, для визначення E_d за методом Цветановича експериментальний пік ТПД необхідно перевести у відносні координати, нормовані на координати точки максимуму, та апроксимувати залежностями (25) чи (26), ϵ виступає параметром. Інтеграл I розрахову-

ється чисельно. Для значень $\epsilon > 10$, що справедливо в умовах реального експерименту в переважній більшості випадків, хорошим наближенням для розрахунку інтеграла I є наступне:

$$I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\epsilon}\right)^2} \approx e^x \left(\frac{T}{T_M}\right)^2 \left[1 - \frac{2}{\epsilon} \left(\frac{T}{T_M}\right) + \frac{6}{\epsilon^2} \left(\frac{T}{T_M}\right)^2 \right] - \left[1 - \frac{2}{\epsilon} + \frac{6}{\epsilon^2} \right]. \quad (27)$$

За одержаним оптимальним значенням ϵ за допомогою рівняння (16) розраховується E_d .

$$(r_d)_1 = (r_d)_2 = v\theta_1^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT_1}\right) = v\theta_2^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT_2}\right) \quad (28)$$

III. Метод швидкої оцінки E_d за двома точками [4]. На десорбційній кривій беруть дві точки, для яких швидкості десорбції однакові (рис. 2). Умова рівності швидкостей запишеться так:

де T_1 і T_2 - відповідні температури, звідки

$$E = R \ln\left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^m \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1}. \quad (29)$$

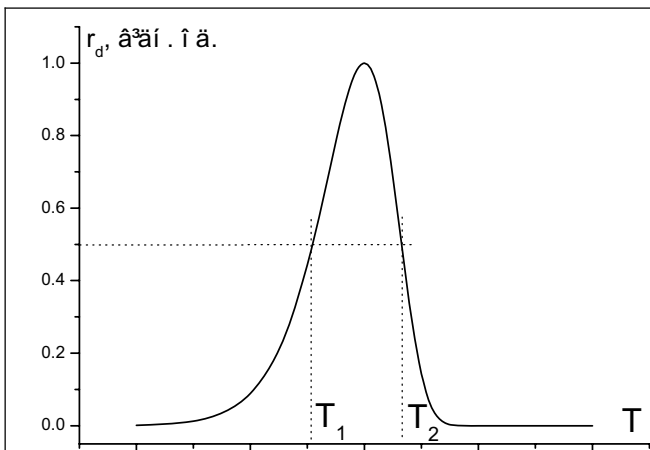


Рис. 2. До методу швидкої оцінки E_d .

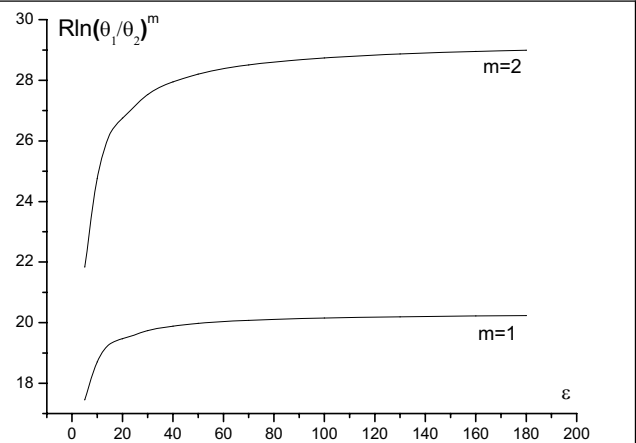


Рис. 3. Залежність значення коефіцієнтів у формулі для розрахунку енергії активації десорбції від відносної енергії активації

Зауважимо, що формула (29) є коректною для довільної швидкості нагрівання та для довільного закону зміни температури. Відношення ступенів заповнення $\frac{\theta_1}{\theta_2}$ дорівнює відношенню площ під ТПД піками справа від прямих $x = T_1$ та $x = T_2$. Відповідні площі можна знайти графічним інтегруванням або розрахувати чисельно, для чого має бути відомою функція залежності швидкості десорбції від температури. Для випадку лінійного нагрі-

вання такі функції (25) і (26) відомі. Зручно брати дві точки на ТД кривій, яким відповідає половина максимальної швидкості десорбції. Для такого випадку можна чисельно розрахувати коефіцієнти $R \ln\left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^m$. Оскільки форма ТД кривих залежить від енергії активації десорбції, співвідношення $\frac{\theta_1}{\theta_2}$ також залежить від її значення. Графіки на

рис. 3 ілюструють залежності цих коефіцієнтів від значення відносної енергії активації десорбції $\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M}$ для 1-го

та 2-го кінетичних порядків десорбції.

З графіків видно, що для 1-го кінетичного порядку десорбції для значень $\varepsilon > 20$ можна використовувати значення коефіцієнта 20 Дж/(К*моль), а для другого кінетичного порядку для значень $\varepsilon > 30$ – значення коефіцієнта 28,5 Дж/(К*моль). Це призводить до простих формул:

$$E = 20 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (30)$$

для 1-го порядку і

$$E = 28.5 \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad (31)$$

для 2-го порядку.

Ці формули дозволяють для випадку ТПД-кривих, отриманих при лінійному законі нагрівання, швидко оцінити енергію активації десорбції лише за двома точками, взятими на половині висоти піка. Оскільки існує нижнє обмеження по ε , дані формули придатні для оцінки E_d високотемпературних десорбційних піків. Для оцінки E_d

низькотемпературних десорбційних піків за цим методом необхідно використовувати графічне інтегрування.

Наведені методи розрахунку енергії активації десорбції дають можливість оцінити енергетичні характеристики поверхневого шару гетерогенного катализатора, що є важливим для оцінки утворення проміжних сполук під час перебігу каталітичних процесів. Результати, що були отримані в роботах [1; 6-8] показали правильність представлених методів обрахунку E_d .

1. Ищенко, Е.В., Яцимирский, В.К., Дяченко, А.Г., и др. Окисные Cu-Co-Fe катализаторы окисления СО, нанесенные на углеродные нанотрубки. // Теорет. и эксперим. химия.- 2006.- Т.42, №4.- С. 222-226. 2. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ, 2003.- 493 с. 3. Робертс, М., Макки, Ч. Химия поверхности раздела металл - газ. - М.: Мир, 1981. - 540 с. 4. Складар, А.В. Реакции на поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева. - Успехи химии, 1986, т.55, вып.3, с.450 - 461. 5. Эрлих, Г. Современные методы в кинетике гетерогенных процессов, Флэш-десорбции, эмиссионная микроскопия и техника ультравысокого вакуума // Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1967.- 480 с. 6. Яцимирский, В.К., Ищенко, Е.В., Гайдай, С.В. Температурный гистерезис в реакции окисления СО на сложных окисных катализаторах // Теорет. и эксперим. химия.- 2005.- Т.41, №5.- С. 323-327. 7. Svetanovic, R.J., Amenomiya, Y. A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. Catalysis Reviews, 1972, v.6, p.21 - 49. 8. Ischenko, E.V., Yatsimirsky, V.K., Dyachenko, A.G. et al. Cu-Co-Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes in the reaction of CO oxidation. // Polish Journal of Chemistry.- 2008.- V.82.

Надійшла до редколегії 22.04.08

УДК 547+546.712'742'562

Д. Хоменко, асп., Р. Дорошук, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСУ МІДІ З ЕТИЛОВИМ ЕФІРОМ 5-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ-А-ІЛОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

На основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-4Н-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти (L) синтезовано комплекс міді – Cu(L)Cl₂. Отриману сполуку досліджено методами ІЧ- та ЕПР спектроскопії, її молекулярна будова встановлена методом РСА. Ліганд в Cu(L)Cl₂ координований бідентатно хелатно через піридиновий та триазольний(N₂) атоми азоту, а атом міді знаходиться в плоскo квадратному оточенні. Цікавою особливістю даної структури є існування сильного внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між воднем триазольного кільця та киснем естерної групи.

New monomeric Cu(II) complex of 5-(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-α-ylacetic acid ethyl ester (L) have been prepared. Obtained compound were studied by means of ESR- and IR-spectroscopy. The molecular and crystal structure of Cu(L)Cl₂ have been studied by the single crystal X-ray diffraction. Square-planar [CuN₂Cl₂] coordination configuration was found and are suggested to be due to the helating nature of the ligand, which interacts with Cu(II) through N₂triazole and Npyridine atoms. As an interesting peculiarity of the molecular structure of Cu(L)Cl₂, one should note the strong intramolecular hydrogen bond between triazole hydrogen and oxygen of ester group.

Вступ. Перспективним напрямком розвитку координаційної хімії є синтез комплексів металів з 1,2,4-триазолом та його похідними, оскільки отримані сполуки можуть бути застосовані в медицині, біології та для отримання катализаторів реакції утворення похідних циклопропану з відповідних олефінів [1-3]. Різноманіття способів координації триазолів, що зумовлено наявністю трьох атомів азоту в п'ятичленному циклі, а також можливість введення в останній замісників різної природи зумовлює можливість отримання комплексів з різною будовою та властивостями. Так, у роботах [4-6] синтезовано і досліджено координаційні сполуки ряду перехідних металів з різноманітними похідними 1,2,4-триазолу. Деякі з них проявляють протиракову активність, наприклад комплекс Cu(II) з 4-аміно-3-(2-піколіл)-5-метил-[1,2,4]-триазолом [2]. Триазольмісні координаційні сполуки перехідних металів з структурою зовнішнього електронного шару d⁶ проявляють цікаві фотохімічні властивості. Вони здатні бути активаторами переходу хімічної енергії в світлову і навпаки [6], а отже можуть бути моделями для дослідження аналогічних процесів, що проходять в природі.

Тому актуальним кроком в напрямку дослідження координаційних сполук з 1,2,4-триазольмісними лігандами нам вважається синтез комплексів, які б містили в своєму складі функціональні групи, здатні утворювати координаційні зв'язки з металами. Це дозволить суттєво розширити

спектр координаційних сполук з похідними триазолу та синтезувати ряд комплексів з корисними властивостями.

У даній роботі синтезовано новий ліганд етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти (L) та досліджено комплекс з хлоридом міді на його основі (Cu(L)Cl₂).

Об'єкти й методи дослідження. Етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-α-ілоцтової кислоти було синтезовано конденсацією гідразиду піколінової кислоти з хлорідом моноімідоєфіру малонної кислоти. Комплекс отримували зливанням ацетонітрильних розчинів ліганду та солі. З розчину випадали зелені кристали складу Cu(L)Cl₂, що відфільтровували, промивали ацетонітрилом і сушили на повітрі.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400-4000 см⁻¹ були записані на приладі UR-20 (таблетки KBr). Віднесення коливальних частот виконувалося на підставі порівняльного дослідження ІЧ-спектрів комплексу та ліганду.

Спектри ЕПР знімали на ЕПР спектрометрі PS 100.X фірми ADANI. Робоча частота клістроу 9450 Мгц.

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на дифрактометрі Bruker Apex II CCD. Усі розрахунки виконані за програмою CRYSTALS [7-8].

Результати та їх обговорення. У ІЧ-спектрі вільного ліганду присутня широка смуга в області 2450 – 2850 см⁻¹, яка обумовлена валентними коливаннями ν(N-H). На нашу думку форма смуги зумовлена поясно-