

натрия и показаны наиболее вероятные пути адсорбции ассоциативных гидратированных комплексов на поверхности высокодисперсного кремнезема.

SUMMARY. Quantum chemical calculations have been made of geometry and enthalpy of formation of sodium chloride hydrated complexes on the surface of silica nanoparticles by SCF MO LCAO ab initio and semi-empirical (PM3) methods. The mechanism of hydrolytic dissociation of sodium chloride molecule has been studied and the most proper ways of adsorption of associative hydrated complexes on high disperse silica surface have been demonstrated.

1. *Химия поверхности кремнезема* / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев, 2001.
2. *Чуйко А.А., Горлов Ю.И.* Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -К.: Наук. думка, 1992.
3. *Кремнеземы в медицине и биологии* / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев; Ставрополь, 1993.
4. *Yamabe Sh., Kouno H., Matsumura K.* // J. Phys.

- Chem. B. -2000. -**104**, № 44. -P. 10242—10252.
5. *Jungwirth P.* // Ibid. -2000. -**104**, № 1. -P. 145—148.
6. *Mizoguchi A., Ohshima Y., Endo Y.* // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**, № 7. -P. 1716, 1717.
7. *Vermillion K.E., Florin P., Grandinetti P.J.* // J. Phys. Chem. -1989. -**108**, № 17. -P. 7274—7285.
8. *Fetteira A.M., Kurtz H.A.* // Ibid. A. -2000. -**104**, № 20. -P. 4796—4800.
9. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. -1993. -**14**, № 11. -P. 1347—1363.
10. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. -1994. -**94**, № 6. -P. 2027—2097.
11. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. -1989. -**10**, № 2. -P. 209—220.
12. *Stewart J.J.P.* // Ibid. -1989. -**10**, № 2. -P. 221—264.
13. *Пилипенко А.Т., Заец В.А., Хаврюченко В.Д., Фалендыш Е.Р.* // Журн. структур. химии. -1987. -**28**, № 5. -С. 155—156.
14. *Brothers E.N., Nevs K.M.* // J. Phys. Chem. B. -2002. -**106**, № 10. -P. 2779—2785.
15. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. -М.: Наука, 1976.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 28.05.2004

УДК 541.183

Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, А.М. Варварин, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча, А.Ф. Дэнил де Намор
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНЕЗЕМА С ТОЗИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ *

С помощью ИК-спектроскопии, а также качественного и количественного анализа поверхностных химических соединений изучено взаимодействие моно-тозил- β -циклодекстрина и бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) с аминопропилкремнеземами, отличающимися концентрацией аминогрупп и пористой структурой. Установлены оптимальные условия химического взаимодействия тозил- β -циклодекстринов с аминопропильными группами поверхности органокремнеземов. Синтезированы органокремнеземы, отличающиеся функциональными заместителями верхнего края химически закрепленных молекул β -циклодекстрина.

β -Циклодекстрины (β -CD) [1,2] обладают уникальной способностью образовывать стабильные комплексы включения с различными молекулами или ионами [3]. Это свойство широко используется для изменения растворимости и биодоступности биологически активных и лекарственных соединений, получения сенсоров, высокоактивных катализаторов и селективных адсорбентов [4—7]. Известно применение для этих целей водонерастворимых производных β -CD [8, 9]. Более перспективным направлением

представляется иммобилизация β -CD на поверхности неорганических носителей, так как они имеют ряд преимуществ по сравнению с полимерными матрицами, модифицированными циклодекстринами, главное из которых — быстрое установление адсорбционного равновесия.

Существует четыре варианта иммобилизации активного соединения на поверхности оксидных носителей [10]: 1) взаимодействие немодифицированного активного соединения с немодифицированным носителем; 2) взаимодействие

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии".

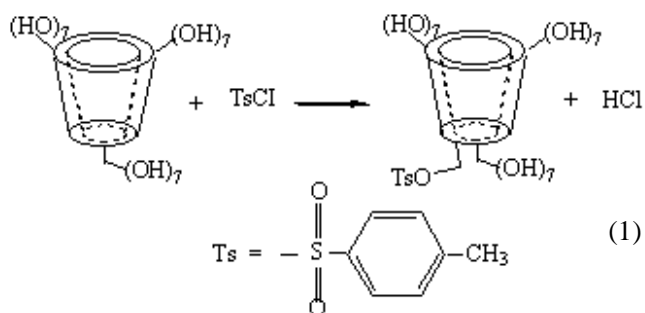
немодифицированного активного соединения с модифицированной поверхностью носителя; 3) взаимодействие модифицированного активного соединения с исходным носителем; 4) взаимодействие модифицированных активного соединения и поверхности носителя подходящими функциональными группами, способными к образованию между собой химической связи. Мы выбрали последний вариант.

В настоящей работе изучено взаимодействие поверхности высокодисперсных кремнезёмов, модифицированных аминопропильными группами, с двумя модифицированными β -CD, содержащими тозилные группы или одновременно тозилные и бромацетильные группы.

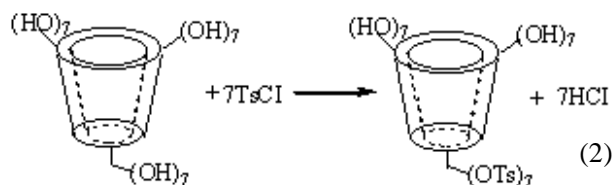
В качестве исходных кремнезёмов были использованы две разновидности аморфного диоксида кремния: мезопористый силохром С-120 и непористый аэросил А-300 (табл. 1). β -Циклодекстрин фирмы Fluka со степенью чистоты 99 % использовали без дополнительной очистки. γ -Аминопропилтриэтоксисилан (Реахим) перегоняли под вакуумом непосредственно перед использованием. Толуол, ацетон, диметилформамид (ДМФА), триэтиламин, пиридин квалификации ч.д.а. сушили от воды с помощью молекулярных сит. Контроль за протеканием химического модифицирования β -циклодекстрина и поверхности кремнезёма осуществляли с помощью ИК-спектрального, элементного и термогравиметрического анализа, а также потенциометрического титрования и химического анализа поверхностных соединений для всех исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции.

Нами были синтезированы два модифицированных β -циклодекстрина. Синтез моно-тозил- β -циклодекстрина (Ts- β -CD) осуществляли хими-

ческим взаимодействием β -CD (4.6 ммоль), предварительно высушенного в вакууме при 105 °С в течение 18 ч, с раствором *n*-толуолсульфонил хлорида (2.3 ммоль) в сухом пиридине при 2—4 °С в течение 8 ч [11]. Выход моно-тозил- β -циклодекстрина составил 38 %. Протекание химической реакции с участием первичной гидроксильной группы нижнего края конусообразной молекулы β -CD было доказано с помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрии и элементного анализа (табл. 2):



Второй модифицированный β -CD получали путем двухстадийной химической реакции. Первая стадия заключалась в вовлечении всех семи первичных гидроксильных групп нижнего края молекулы β -CD в реакцию с *n*-толуолсульфонил хлоридом:



Для этого *n*-тозилхлорид (7.0 ммоль) в 6 мл пиридина прибавляли к раствору β -CD (1.0 ммоль) в 27 мл пиридина и выдерживали реакционную смесь в течение 24 ч при комнатной температуре [12]. Выход гептакис-(6-*O*-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) составил 73 %.

Полученный продукт сушили в вакууме при 100 °С в течение 3 ч. 0.5 Ммоль гептакис-(6-*O*-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) растворяли в 20 мл ДМФА, к полученному раствору добавляли 0.14 г триэтиламина и смесь охлаждали до 0—2 °С [13]. При интенсивном перемешивании в атмосфере сухого азота 5.0 ммоль бромацетилбромида, растворенного в 10 мл ДМФА, постепенно прикапывали к раствору гептакис-(6-*O*-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) в тече-

Т а б л и ц а 1

Некоторые физико-химические параметры используемых кремнезёмных носителей

Кремнезёмный носитель	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Концентрация свободных силанольных групп, ммоль/г	
			потенциометрическое титрование	хемосорбция диметилхлорсилана
Силохром С-120	118	40	0.50	0.45
Аэросил А-300	300	—	0.95	0.87

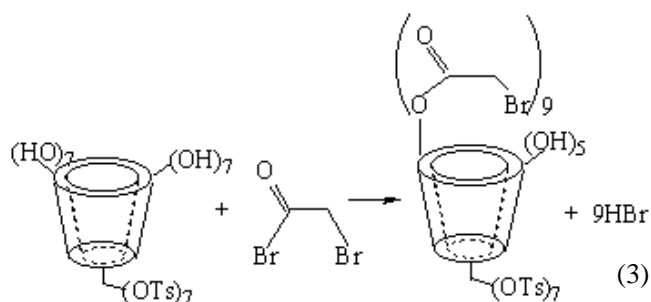
Т а б л и ц а 2

Результаты элементного анализа модифицированных β -циклодекстринов

β -Циклодекстрин	Химический состав	Молекулярная масса	Содержание химических элементов *, %			
			C	H	S	Br
Моно-6- <i>n</i> -толуолсульфонил- β -циклодекстрин	$C_{49}H_{75}O_{37}S$	1287.0	45.5 (45.68)	5.67 (5.83)	2.39 (2.49)	—
Гептакис-(6- <i>O</i> -(<i>n</i> -тозил- β -циклодекстрин)	$C_{91}H_{112}O_{49}S_7$	2213.7	49.51 (49.33)	5.23 (5.05)	10.05 (10.12)	—
Бромпроизводное гептакис-(6- <i>O</i> -(<i>n</i> -тозил- β -циклодекстрина)	$C_{105}H_{119}O_{56}S_7Br_7$	3060.35	41.81 (41.17)	—	7.93 (7.32)	22.95 (18.28)

* Рассчитанное количество элементов указано в скобках.

ние 2 ч. Реакционную смесь выдерживали в атмосфере азота при перемешивании в течение 11 ч. Затем отгоняли растворитель, продукт выливали в ледяную воду, осадок отфильтровывали и сушили. Реакция гептакис-(6-*O*-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) с бромоацетилбромидом осуществляется в соответствии со следующей схемой:



На основании данных элементного анализа (табл. 2) можно предположить, что в реакции приняли участие все вторичные OH-группы гептакис-(6-*O*-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) в положении 2 и две гидроксильные группы в положении 3. Выход бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) — Ts-Br- β -CD составляет 54.5 %.

Аминопропилкремнеземы получали жидкофазным модифицированием высокодисперсного кремнезема, предварительно прогретого при 400 °С в течение 2 ч, раствором свежеперегнанного γ -аминопропилтриэтоксисилана в безводном толуоле по методике, описанной в работе [10]. Результаты количественного анализа полученных аминопропилкремнеземов представлены в табл. 3.

Известно, что гомогенная реакция между ами-

нореагентами и тозилсодержащими соединениями осуществляется уже при 60—70 °С в водной среде с pH 11.5 [8]. Однако тозил- β -циклодекстрины плохо растворяются в воде, а аминопропилкремнеземы при pH > 10 заметно разрушаются; поэтому тозил- β -циклодекстрины растворяли в безводном ДМФА, а pH раствора поддерживали в интервале 7—9. Поскольку на поверхности кремнезема химические реакции осуществляются, как правило, в более жестких условиях, чем в растворах, то взаимодействие аминопропилкремнезема с тозил- β -циклодекстринами изучали: 1) при 60 °С, растворитель — диметилформамид; 2) при температуре кипения ДМФА (153 °С); 3) при 60 °С в присутствии триэтиламина как катализатора реакции [10]; 4) при 60 °С, растворитель — пиридин (табл. 3).

Химическое взаимодействие моно-тозил- β -циклодекстрина с аминопропилкремнеземами наблюдается уже при 60 °С (табл. 3). Об этом свидетельствует увеличение содержания органической фазы в модифицированных кремнеземах по сравнению с исходными аминопропилкремнеземами. Повышение температуры реакции приводит к небольшому увеличению содержания органической фазы в поверхностном слое аминопропилкремнезема. Увеличение концентрации аминопропильных групп на поверхности аминосилосилохромов практически не влияет на содержание органической фазы при температуре реакции 60 °С, а при повышении температуры реакции до 153 °С содержание органической фазы для аминопропилсилохрома с концентрацией аминопропильных групп 0.39 ммоль/г даже ниже, чем в случае органосилохрома с концентрацией аминопропильных групп 0.20 ммоль/г.

Т а б л и ц а 3

Результаты количественного анализа поверхностного слоя аминопропилкремнезёмов до и после взаимодействия с модифицированными β -циклодекстринами

Кремнеземный носитель	Содержание аминопропильных групп в аминопропилкремнезёмах, ммоль/г	Модифицированный β -CD	Температура взаимодействия с β -CD, °C	Содержание органической фазы после взаимодействия с β -CD, мг/г	Содержание химических элементов, %				
					C	N	H	Br	S
C-120	0.20	—	—	—	0.72	0.28	0.16		
	0.39	—	—	—	1.40	0.55	0.31		
A-300	0.71	—	—	—	2.56	0.99	0.57		
C-120	0.20	Ts- β -CD ¹ *	60	40.0	2.03	0.28	0.34		
	0.20	Ts- β -CD ²	153	68.0	2.70	0.56	0.39		
	0.39	Ts- β -CD ²	153	44.5	2.84	1.10	0.51		
	0.39	Ts- β -CD ³	60	34.8	1.92	0.53	0.38		
	0.20	Ts- β -CD ⁴	60	42.0	2.10	0.30	0.35		
A-300	0.71	Ts-b-CD ¹	60	90.0	4.72	1.00	0.87		
	0.71	Ts- β -CD ²	153	103.4	6.18	1.97	1.08		
	0.71	Ts-Br- β -CD ¹	60	116.0	5.59	1.97	0.94	1.90	0.60
	0.71	Ts-Br- β -CD ⁴	60	117.5	5.54	1.97	0.88	2.00	0.61

* 1–4 — номера методик модифицирования аминопропилкремнезёмов β -циклодекстринами.

Кроме того, взаимодействие аминопропилкремнезёмов с моно-тозил- β -циклодекстрином при 153 °C сопровождается окрашиванием твердой фазы в желтый цвет. Эти результаты могут свидетельствовать о протекании на поверхности кремнезёма побочных процессов как с повышением температуры, так и с увеличением содержания аминопропильных групп в органо кремнезёмах. Побочным процессом может быть образование на поверхности аминопропилкремнезёмов сложных оснований Шиффа, которые имеют желтый цвет, например, как при взаимодействии с салициловым альдегидом [10]. В нашем случае основания Шиффа могут образовываться вследствие реакции аминопропильных групп с диметилформамидом.

Добавление к реакционной смеси триэтиламина практически не оказывает влияния на степень прививки моно-тозил- β -циклодекстрина к поверхности аминопропилкремнезёмов (табл. 3). Вместе с тем органо кремнезём не изменяет цвет, что может свидетельствовать об отсутствии побочных процессов. Аналогичным образом осуществляется взаимодействие аминопропилкремнезёмов с Ts- β -CD в пиридине.

Результаты элементного анализа (табл. 3) показывают увеличение содержания углерода в твердой фазе после взаимодействия аминопропилкремнезёмов с Ts- β -CD. Содержание азота в органо кремнезёмах не изменяется. Отсутствие серы в модифицированных моно-тозил- β -циклодекстрином кремнезёмах свидетельствует об участии тозильной группы в реакции электрофильного замещения с аминопропильными группами поверхности кремнезёма. Подтверждением этому служат результаты, полученные методом ИК-спектроскопии.

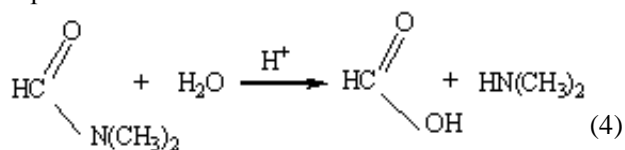
В ИК-спектре аминопропилкремнезёма регистрируются следующие полосы поглощения: 3375 и 3310 см^{-1} — валентные асимметричные и симметричные колебания связи N–H в первичной аминогруппе; 2930 и 2880 см^{-1} — валентные асимметричные и симметричные колебания связи C–H в аминопропильных группах; 1600 см^{-1} — деформационные колебания связи N–H в первичной аминогруппе; 1455 и 1395 см^{-1} — деформационные колебания связи C–H в метиленовых группах [14–16].

В ИК-спектре ДМФА присутствуют полосы поглощения 2940 и 2880 см^{-1} , которые отно-

сятся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям связи С–Н; интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1665 см⁻¹, которая принадлежит валентным колебаниям связи С=О в группах –С(О)–N= (полоса амид I); полоса 1510 см⁻¹ валентных колебаний связи С–N в N,N-дизамещенных амидах; в области 1500–1200 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний связи С–Н [14, 15].

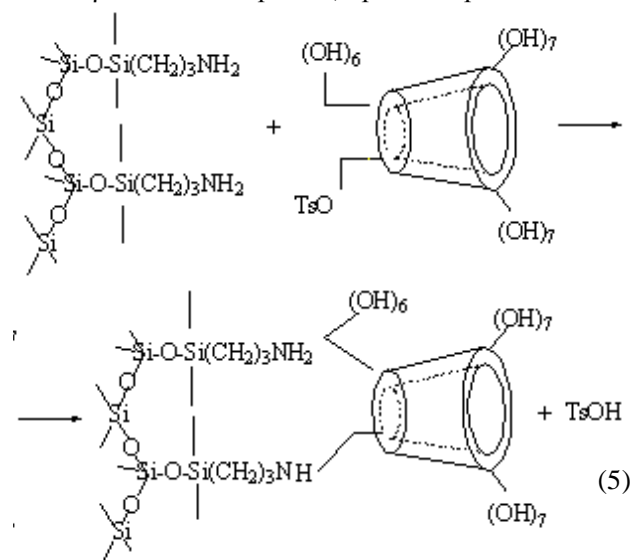
В ИК-спектре моно-тозил-β-циклодекстрина присутствуют полосы поглощения 1610 и 1510 см⁻¹ валентных колебаний связи С=С бензольного кольца. Кроме того, увеличивается интенсивность полосы поглощения 1380 см⁻¹, что можно объяснить наложением полосы поглощения валентных асимметричных колебаний связи S=O в R₁–O–SO₂–R₂-группе на полосу поглощения деформационных колебаний связи С–Н β-циклодекстрина [14–16].

В ИК-спектре моно-тозил-β-циклодекстрина в ДМФА после проведения реакции жидкофазного модифицирования аминопропилкремнезема при 153 °С появляется широкая полоса поглощения с максимумом у 3450 см⁻¹ которая отсутствует в ИК-спектре моно-тозил-β-циклодекстрина в ДМФА после проведения реакции при 60 °С. Эту полосу поглощения, по-видимому, можно отнести к валентным колебаниям связи О–Н гидроксильных групп молекул муравьиной кислоты (в виде димеров и/или комплексов с растворителем), которая может образовываться в результате кислотного гидролиза ДМФА под действием сильной *n*-толуолсульфокислоты [17] — продукта взаимодействия аминопропилкремнезема с моно-тозил-β-циклодекстрином:

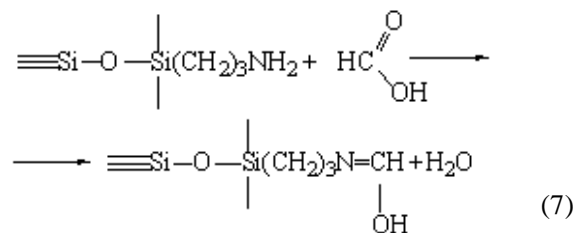
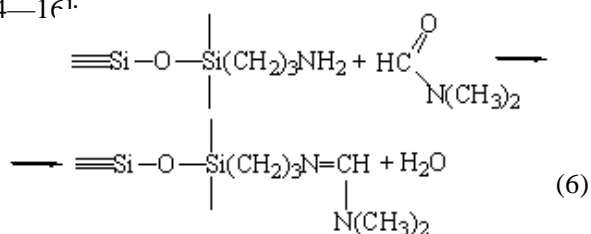


После контакта аминопропилкремнезема с раствором моно-тозил-β-циклодекстрина в ДМФА в его ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, принадлежащие первичным аминогруппам, и появляются новые полосы поглощения: 1665 см⁻¹ (по-видимому, валентные колебания связи С=N), 1530 см⁻¹ (деформационные колебания связи N–H во вторичной аминогруппе). Увеличивается интенсивность всех полос поглощения, принадлежащих связи С–Н. Такой ха-

рактер изменения ИК-спектра аминопропилкремнезема после контакта с раствором Ts-β-CD в ДМФА однозначно указывает на протекание трех параллельных реакций в поверхностном слое аминопропилкремнезема, а именно, основной реакции (схема (5)) прививки моно-тозил-β-циклодекстрина (переход первичной амин-



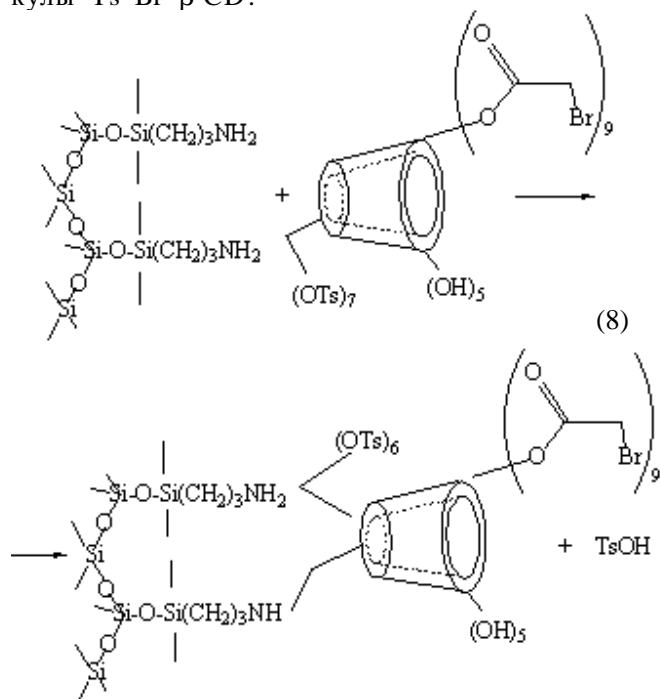
ногруппы во вторичную), а также образование на поверхности оснований Шиффа (схемы (6) и (7)) в результате прививки ДМФА и муравьиной кислоты (валентные колебания связи С=N) [14–16].



Вклад побочных процессов при 60 °С минимален, поэтому максимальная степень прививки моно-тозил-β-циклодекстрина составляет 0.03 ммоль/г. Учитывая посадочную площадку молекулы Ts-β-CD (3.41 нм²), рассчитанную с помощью программы Hyper Chem, емкость мононосителя адсорбированного моно-тозил-β-цикло-

декстрина на поверхности аминопропилсилохрома не превышает 0.05 ммоль/г. Таким образом, выход основного продукта реакции при модифицировании поверхности аминопропилсилохрома Ts-β-CD составляет примерно 60 %. С повышением температуры реакции образование оснований Шиффа становится, по-видимому, предпочтительным. Об этом свидетельствует более интенсивная окраска органокремнезёмов и меньшее содержание органической фазы на поверхности (за счёт большой разницы в массе прививаемых фрагментов β-циклодекстрина и оснований Шиффа).

Взаимодействие аминопропилкремнезема с бромпроизводным гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) может происходить с участием как тозилных, так и ацетилбромидных групп. С учетом особенностей протекания реакции электрофильного замещения протона аминопропильной группы взаимодействие Ts-Br-β-CD с поверхностью аминопропилаэросила проводили при 60 °С в течение 48 ч. В качестве растворителя использовали диметилформамид или пиридин. Данные количественного анализа модифицированных кремнезёмов (табл. 3) свидетельствуют о преимущественном протекании реакции по тозилной группе нижнего края молекулы Ts-Br-β-CD:



Степень прививки бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) практически

ки не зависит от выбранного растворителя: в случае ДМФА она составляет 0.036 ммоль/г, а при использовании пиридина — 0.032 ммоль/г. В обоих случаях 0.028 (ммоль Ts-Br-β-CD)/г аминопропилкремнезема прививается по тозилной группе нижнего края молекулы бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) и только 0.008 и 0.004 ммоль/г — по ацетилбромидной группировке верхнего края Ts-Br-β-CD. Среднее количество атомов брома на одну привитую молекулу бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) составляет 7 и 8 (из девяти атомов брома в молекуле Ts-Br-β-CD) при использовании в качестве растворителя диметилформамида и пиридина соответственно. Посадочная площадка Ts-Br-β-CD равняется 6.51 нм², емкость адсорбционного монослоя 0.076 ммоль/г. Степень участия адсорбированного бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) в химической реакции с аминопропильными группами составляет 50 %.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность химического закрепления на поверхности кремнезёмов производных β-циклодекстринов. Установлены оптимальные условия химического закрепления на поверхности аминопропилкремнезёмов моно-тозил-β-циклодекстрина и бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина). В поверхностном слое модифицированных кремнезёмов содержится примерно одинаковое количество привитых β-циклодекстриновых группировок, которые отличаются функциональными заместителями верхнего края молекулы β-CD. Это делает полученные органокремнезёмы интересными объектами для сравнительного исследования их адсорбционной способности по отношению к ионам и молекулам.

РЕЗЮМЕ. Досліджено взаємодію моно-тозил-β-циклодекстрину і бромпохідного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрину) з аморфними дисперсними аминопропилкремнеземами, що відрізняються поруватістю та вмістом аміногруп. Встановлено оптимальні умови хімічної взаємодії тозил-β-циклодекстринів з аминопропільними групами поверхні кремнезёмів. Виявлено побічну реакцію (утворення основ Шиффа), яка здійснюється на поверхні аминопропилкремнезёмів одночасно з хімічною іммобілізацією тозил-β-циклодекстринів.

SUMMARY. The interaction of mono-tosyl-β-cyclodextrin and bromine derivative of heptakis-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрин) with amorphous disperse aminopropylsili-

cas which differ by porosity and content of amino groups was investigated. The optimal conditions of chemical reaction between tosyl- β -cyclodextrins and amino propyl groups of silica's surface were established. The side reaction (formation of Schiff bases) occurs simultaneously with chemical immobilization of tosyl- β -cyclodextrins on the surface of aminopropylsilicas.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
3. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
4. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2076.
5. Breslow R., Zhang B. // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -**118**, № 35. -P. 8495—8496.
6. Maccarrone G., Rizzarelli E., Vecchio G. // Polyhedron. -2002. -**21**. - P. 1531—1536.
7. Lecnik O., Schmid M.G., Kappe C.O., Gubitz G. // Electrophoresis. -2001. -**22**. -P. 3198—3202.
8. Martel B., Leckchiri Y., Pollet A., Morcellet M. //

- Eur. Polym. J. -1995. -**31**, № 11. -P. 1083—1088.
9. Phan T.N.T., Vacquet M., Morcellet M. // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**. -P. 117—125.
 10. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
 11. Gao X.M., Tong L.H., Inoue Y., Tai A. // Synthetic Communications. -1995. -**25**, № 5. -P. 703—710.
 12. Yamamura H., Fujita K. // Chem. Pharm. Bull. -1991. -**39**, № 10. -P. 2505—2508.
 13. Gong Y., Xue G., Bradshaw J.S. et al. // J. Heterocyclic Chem. -2001. -**38**. -P. 1317—1321.
 14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 15. Duncan A.B.F., Gordy W., Jones R. N. et al. Chemical Applications of Spectroscopy / Ed. W. West. -New York: Interscience Publishers, 1956.
 16. Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy. -New York: John Wiley and Sons, 1979.
 17. Ternay A.L. Contemporary Organic Chemistry. - Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1979.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
Университет Сюррей, Великобритания

Поступила 12.05.2004

УДК 546.562:547.288.3 + 544.472.3:546.262.3-91

В.К. Яцимирський, Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгін, І.В. Кузьмич, К.Д. Мельникова
КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ (II)
З АЦИЛДИГІДРАЗОНАМИ ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

Досліджено каталітичну активність масивних і нанесених на SiO_2 біадерних комплексів міді (II) з ацилдігідразонами трифторацетилацетону в реакції окиснення СО. Методами ДТА, ЕПР і ЕСДВ встановлено залежність каталітичної активності комплексних сполук міді від ступеня розкладання комплексів та зміни валентного і координаційного стану йонів міді в ході каталітичної реакції. Показано, що активні центри досліджених каталізаторів містять йони Cu (II) з плоскочватратною геометрією та йони Cu (I) у певному співвідношенні.

Мідьвмісні каталізатори останнім часом привертають велику увагу при вивченні багатьох каталітичних реакцій [1—6], зокрема, реакції окиснення монооксиду вуглецю — однієї з найважливіших реакцій екологічного каталізу. Особливий інтерес при цьому викликають мідьвмісні цеолітні каталізатори, що пов'язано з можливістю реалізації в цих системах певного валентного і координаційного стану йонів міді. Проведене нами раніше вивчення каталітичних властивостей мідьвмісних цеолітів Cu/ZSM-5 і Cu/еріоніту в реакції окиснення СО [7] показало, що різниця в каталітичній актив-

ності цих цеолітних систем обумовлена особливостями стану фіксованих в них катіонів міді. Було встановлено, що в складі активних центрів мідьвмісних цеолітів містяться як катіони Cu^{2+} , так і катіони Cu^+ . При цьому, згідно з ЕПР спектрами, у випадку більш активної системи Cu/ZSM-5 реалізується значна спінова обмінна взаємодія між йонами міді, що, можливо, обумовлене наявністю поліадерних асоціатів йонів Cu^{2+} у ньому.

Слабка обмінна взаємодія між парамагнітними центрами, яка реалізується за рахунок делокалізації спінової густини через ланцюжок

© В.К. Яцимирський, Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгін, І.В. Кузьмич, К.Д. Мельникова, 2005