



Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции изученных порфиринов от донорно-акцепторных свойств растворителей (номера у точек соответствуют таковым в табл. 2).

метричного  $\beta$ -замещения в производных тетрафенилпорфирина для выбора из их числа соединений, в иттербиевых комплексах с которыми следует ожидать проявления высоких люминесцентных характеристик.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано нові комплекси ітербію з несиметричними  $\beta$ -замісненими тетрафенілпорфіринами — порфірин-халконами та порфірин-піразолами. Обговорено вплив ряду факторів, зокрема, просторового розташування відповідних  $\beta$ -замісників, величин зарядів на йоні  $Yb^{3+}$ , донорних атомах порфіринового макрокілля та екстра-ліганда, природи розчинника на величину  $4f$ -люмінесценції.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського  
НАН України, Одеса

**SUMMARY.** New ytterbium complexes with asymmetric  $\beta$ -substituted tetraphenylporphyrins — porphyrin-chalcones and porphyrin-pyrazoles were obtained. Influence of numerous factors (in particular, spatial location of corresponding  $\beta$ -substituents, value of charges on the  $Yb^{3+}$  ion, donor atoms of porphyrin macro-ring and extraligand, nature of solvent) on the value of  $4f$ -luminescence has been discussed.

1. Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Миронов А.Ф. и др. // Докл. АН СССР. -1989. -**309**, № 4. -С. 980—983.
2. Asano-Someda M., Kaizu Y. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2001. -**139**. -P. 161—165.
3. Влад Л., Погребной С, Гудима А., Макаев Ф. // Изв. НАН Беларуси. -2004. -№ 2. -С. 121.
4. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Бардай Л.П., Водзинский С.В. // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, № 3. -С. 461—464.
5. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Водзинский С.В. и др. // Тези доп. XX Укр. конф. з орган. хімії. Ч. I. -Одеса, 2004. -С. 51.
6. Wong C.P., Venteicher R.F., Horrocks, W.De W. Jr. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**, № 21. -P. 7149, 7150.
7. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. Lett. -1980. -**73**, № 1. -P. 80—83.
8. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. -М.: Наука, 1988.
9. Березин М.Б., Чернова О.М., Сырбу С.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2003. -**46**, № 8. -С. 30—34.
10. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. -1986. -**106**. -P. 467—476.
11. Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J.-M. // Coord. Chem. Rev. -1993. -**123**. -P. 201—228.
12. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7-8. -С. 75—78.
13. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -**71**, № 4. -С. 467—471.

Поступила 20.05.2005

УДК 541.4 + 546.7:543.42

Л.П. Олійник, Н.Б. Врещена

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИАДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $[MThio_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$

Впервые синтезированы и изучены комплексы нитрозопентацианида железа (II) со сложными катионами  $d$ -металлов состава  $[MThio_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$ , где  $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ,  $n=4, m=6$ ;  $M = Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ,  $n=4, m=2-4$ . Проведено их исследование химическим, рентгенографическим, ИК-спектральным, магнетохимическим, а также электронно-парамагнитным методами. Установлен способ координации тиомочевины с соответствующими  $d$ -металлами, взаимное влияние на ИК-спектральную характеристику природы сложного катиона и аниона комплексов. Изучена термическая устойчивость и механизм их термического разложения.

© Л.П. Олійник, Н.Б. Врещена, 2006

## Т а б л и ц а 1

## Результаты элементного анализа синтезированных комплексов

Соединение	Найдено / вычислено, %				
	Fe	M	N	C	H <sub>2</sub> O
[NiThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	7.68 / 8.15	7.96 / 8.44	26.88 / 28.52	14.81 / 15.72	14.81 / 15.72
[CoThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	7.68 / 8.15	12.16 / 12.47	34.64 / 35.52	27.22 / 27.91	3.71 / 3.81
[CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O	10.83 / 11.11	14.35 / 14.13	31.39 / 30.91	24.22 / 23.84	12.11 / 11.92
[MnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·2H <sub>2</sub> O	11.72 / 12.20	12.30 / 12.36	31.32 / 31.32	24.16 / 24.27	12.08 / 12.13
[ZnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·3H <sub>2</sub> O	11.81 / 12.81	14.91 / 14.87	32.11 / 32.04	24.77 / 24.71	8.26 / 8.24

Ранее [1, 2] были получены комплексы состава [MA<sub>n</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·mH<sub>2</sub>O, где A = NH<sub>3</sub>, M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, n=2—6, m=1—6, описаны синтез и некоторые их физико-химические свойства. В продолжение подобных исследований были синтезированы соединения [MThio<sub>n</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·mH<sub>2</sub>O, где M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, n=4, m=6; M = Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, n=4; m=2—4.

Полученные комплексы охарактеризованы результатами химического и магнетохимического анализов, рентгенографического, ИК- и электронно-парамагнитного исследований.

Синтез [MThio<sub>n</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·mH<sub>2</sub>O проводили следующим образом. К свежеприготовленному концентрированному (0.3 M) раствору [MThio<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> [3] приливали нитропруссид натрия (0.1 M) марки ч.д.а. Образовавшийся раствор нагревали на водяной бане в течение 2 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом, эфиром и высушивали в вакууме. Выход продукта 85 %. Проведенный элементный анализ (табл. 1) позволил установить состав соединений.

Все полученные комплексы — мелко-кристаллические вещества, устойчивые на воздухе, нерастворимые в воде, эфире, метаноле, ацетоне.

Для идентификации синтезированных соединений снимали их рентгенограммы (метод порошка, CrK-излучение, камера РКД диаметром 57.3 мм). Полученные рентгенограммы не идентичны (табл. 2), что подтверждает индивидуальность комплексов.

ИК-спектры соединений снимали в области 400—4000 см<sup>-1</sup> на спектрофотометрах UR-10 и UR-20, образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле, поглощение которого по возможности компенсировали. Волновые числа максимумов полос поглощения в спектрах комплексов и их отнесения приведены в табл. 3.

## Т а б л и ц а 2

Рентгенографические данные для комплексов [MThio<sub>n</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·mH<sub>2</sub>O

I	d, нм	I	d, нм
[ZnThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·3H <sub>2</sub> O		[CoThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	
10	0.775	10	0.509
4	0.257	7	0.361
5	0.278	6	0.256
2	0.363	2	0.240
1	0.405	1	0.208
6	0.453	1	0.386
4	0.487	1	0.302
5	0.503	1	0.187
4	0.521	1	0.194
1	0.421		
[NiThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O		[MnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·2H <sub>2</sub> O	
10	0.925	10	0.509
5	0.762	4	0.361
7	0.610	6	0.256
9	0.680	2	0.240
9	0.543	4	0.208
5	0.501	3	0.386
4	0.509	2	0.302
3	0.493	1	0.187
8	0.381	7	0.194
5	0.391	2	0.257
3	0.299	8	0.248
3	0.257	1	0.231
4	0.236	1	0.223
[CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O		[CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O	
10	0.318	5	0.509
8	0.384	3	0.361
5	0.360	1	0.256
4	0.282	1	0.240
3	0.262		

Т а б л и ц а 3

Отнесение частот колебаний  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) нитрозопентацианидных комплексов железа (II) со сложными тиомочевинными катионами  $d$ -металлов

Соединение	$\nu$ (NH)	$\delta$ (NH)	$\nu$ (CN)	$\nu$ (N—C—N)	$\nu$ (C—S)	$\nu$ (C $\equiv$ N)	$\nu$ (NO)	$\nu$ (OH)	Другие частоты
[MnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·2H <sub>2</sub> O	3220	1630 1680	1125 1295	1480	627 672 660	2110 2190	1960	3630 3660 3690	450, 520
[CoThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	3300	1640	1128 1295	1490	655 673	2115 2170 2205	1970	3675	440, 455, 580
[NiThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	3280	1610	1290	1450	620 665	2090 2150 2190	1950	3370 3390	450, 490
[CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O	3200	1620	1115 1250 1285	1468	658 638 620	2085 2150 2180	1950	3380 3500	420, 453
[ZnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·3H <sub>2</sub> O	3220	1680 1630	1125 1295	1480	672 660 627	2110 2170	1960	3630 3660 3690	450, 520

Сопоставляя ИК-спектры синтезированных соединений с частотами валентных колебаний соединений, содержащих аналогичный сложный катион [CuThio<sub>2</sub>]Cl, [ZnThio<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, [MnThio<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, [NiThio<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [4—7], а также анион нитропрусида натрия [8—10], можно сделать вывод о взаимном влиянии комплексных катиона и аниона на прочность связи Fe (II) с лигандами CN<sup>-</sup> и NO<sup>+</sup>, а также Me-Thio. Так, замена аниона СГ в [MeThio<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> на [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> приводит к смещению частоты валентных колебаний связи CS в область низших частот (например, для [Ni-Thio<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>  $\nu$  (C—S) — 714—722  $\text{см}^{-1}$ ) что объясняется понижением порядка двойной связи при координации тиомочевины с  $d$ -металлами катиона через атом серы. Исключением является комплекс [ZnThio<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·3H<sub>2</sub>O, для которого в низкочастотной области смещение полос  $\nu$  (CS) не наблюдается, но вероятность снижения  $\nu$  (C—S) компенсируется возрастанием  $\nu$  (C—N).

В свою очередь замена катиона Na<sup>+</sup> в Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·2H<sub>2</sub>O на сложный комплексный ион [MeThio<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> сказывается на частотах колебаний нитропентацианоферрат (II) иона. Известно [5—7], что возрастание ионного радиуса катиона  $d$ -металла входящего в состав комплексного катиона [MThio<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (табл. 3), и, соответственно, уменьшение его потенциала ионизации приводит к смещению  $\nu$  (CN) в низкочастотную область, что

объясняется уменьшением силовой константы ( $K_{\text{CN}}$ ) связи C $\equiv$ N. Одновременно наблюдается возрастание  $\nu$  (Fe—C), что указывает на упрочнение связи CN-груп с ионом комплексообразователя за счет  $n$ -дативного взаимодействия (Fe—CN<sup>-</sup>).

В ИК-спектрах синтезированных комплексов частоты некоторых  $\nu$  (C $\equiv$ N) лежат в области ~2200  $\text{см}^{-1}$ , что не исключает возможность отнесения некоторых из них к мостиковым [11].

Для всех синтезированных комплексов отмечена полоса поглощения  $\nu$  (NO) = 1950—1960  $\text{см}^{-1}$ , такое значение частот валентных колебаний NO-группы свидетельствует о координации этой группы в виде NO<sup>+</sup> [12].

Изучение магнитных свойств синтезированных комплексов проводили относительным методом Фарадея в области температур 77—290 К [12]. Полученные результаты представлены в табл. 4. Известно [13], что пентацианоферраты (II) диамагнитны ( $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} \cdot 10^6 = -10.348$ ). Магнитные измерения синтезированных комплексных соединений показывают, что они парамагнитны и их магнитные моменты близки к спиновым значениям  $d$ -металла катиона, поскольку анион диамагнитен. Соединение [ZnThio<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·3H<sub>2</sub>O — диамагнитно.

Для синтезированных комплексов [CuThio<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·3H<sub>2</sub>O и [MnThio<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·2H<sub>2</sub>O получен сигнал ЭПР со значениями  $g$ -фактора

Т а б л и ц а 4

Магнитные свойства и значения *g*-фактора синтезированных соединений

Соединение	Степень окисления	Электронная конфигурация	$\chi \cdot 10^6$ , см <sup>3</sup> /Г	$M_{эф}/M_B$
[CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O	Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	3.45	1.25
[NiThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	15.0	3.02
[CoThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	71.5	4.68
[MnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·2H <sub>2</sub> O	Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	135.3	5.34

(2.15+0.05, 2.01+0.5) при комнатной температуре, которые хорошо согласуются с данными для соединений, в состав которых входят катионы тех же металлов.

РЕЗЮМЕ. Вперше синтезовано та вивчено комплекси нітрозопентаціаніду заліза (II) зі складними катіонами *d*-металів складу [MThio<sub>*n*</sub>][Fe(CN)<sub>*m*</sub>NO]·*m*H<sub>2</sub>O, де M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=6; M = Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=2–4. Хімічним, рентгенографічним, ІЧ-спектральним, магнетохімічним, а також електронно-парамагнітним методами проведено дослідження цих сполук. Встановлено спосіб координації тіосечовини з відповідними *d*-металами, взаємний вплив на ІЧ-спектральну характеристику природи складного катіону та аніону комплексів. Вивчено термічну стійкість і механізм термічного розкладу.

SUMMARY. The complexes of nitrozopentacianide of iron (II) ion with complicated cations of *d*-metals by the type of [MThio<sub>*n*</sub>][Fe(CN)<sub>*m*</sub>NO]·*m*H<sub>2</sub>O, M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=6; M = Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=2–4 were synthe-

sed. The influence of nature of the cations and anions of the complexes and the type of coordination of thiourine with corresponding *d*-metals on the IR-spectral characteristics was studied. The thermal stability and mechanism thermal degradation were studied.

1. Олійник Л.П., Врецена Н.Б., Гориленко Ю.К., Черняк Б.И. // Координац. химия. -1997. -**23**, № 4. -С. 269.
2. Олійник Л.П., Врецена Н.Б., Черняк Б.И. // Там же. -1999. -**25**, № 7. -С. 513–515.
3. Новаковський М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. -Харьков, 1972.
4. Yamaguchi J. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**, № 2. -P. 527.
5. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. -М: Химия, 1987.
6. Swaminathan K., Irving M.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1964. -**26**, № 12. -P. 1291.
7. Никольский А.Б., Попов А.М., Баталова Н.Б. // Координац. химия. -1976. -**2**, вып. 10. -С. 155–157.
8. Сергеева А.Н. Координационные цианиды переходных металлов с однородными и смешанными лигандами. -Л.: Виш. шк., 1983.
9. Тома Н. // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1976. -**38**, № 3. -P. 431–434.
10. Аддисон Ч., Льюис Дж. // Успехи химии. -1956. -**25**, вып. 9. -С. 205–210.
11. Dows D.A., Haim A., Wilmarth W.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1961. -**21**.
12. Братушко Ю.К., Яцимирский К.Б. Успехи химии координационных соединений. -М.: Мир, 1974.
13. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. -М.: Наука, 1991.
14. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Наука, 1989.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 21.03.2005

УДК 546.28–121+541.183

Р.Н. Барабаш, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев, Д. Барбье

### УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВИНИЛСИЛАНАМИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Исследована устойчивость пористого кремния к термическому и гидролитическому окислению. Показано, что одним из важнейших факторов, лимитирующих этот процесс, являются гидрофобно-гидрофильные свойства материала. Проведено закрепление трихлор- и триметокси-винилсиланов на поверхности пористого кремния по реакциям гидросилилирования и силанизирования. Показано, что закрепление на поверхности

© Р.Н. Барабаш, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев, Д. Барбье, 2006