

Н. Давиденко, д-р физ.-мат. наук, В. Козозей, д-р хим. наук, kokozay@univ.kiev.ua,
С. Студзинский, канд. хим. наук, С. Петрусенко, канд. хим. наук, Н. Плюта, студ.
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ca}$

Получен новый фоточувствительный полимерный пленочный композит (ППК) на основе нефотопроводящего поливинилбутираля, содержащий гетерометаллический комплекс $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$ (H_2L – продукт конденсации 3-метоксисалицилового альдегида и моноэтанолamina). Методом измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда исследованы его фотоэлектрические свойства. Обнаружено, что полученный композит проявляет фотовольтаические свойства при облучении в области поглощения комплекса. Максимальная величина электрического потенциала свободной поверхности ППК при облучении светом белого светодиода при $I = 60 \text{ Вт/м}^2$ составляет около 60 мВ. При этом потенциал свободной поверхности становится положительным по отношению к потенциалу его облучаемой поверхности. Сделано вывод о фотодиффузионной природе обнаруженного фотовольтаического эффекта и дырочном характере фотопроводимости в таком ППК. Диффузия носителей заряда может быть вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которых больше вблизи облучаемого электрода. Дырочный характер фотопроводимости обеспечивается более подвижными позитивно заряженными носителями (дырками). Обсуждены механизм и особенности фотовольтаического эффекта в исследованном пленочном композите. Полученный ППК может быть использован при разработке фотовольтаических сред и регистрирующих сред для оптической записи информации.

Ключевые слова: полимерные пленочные композиты, гетерометаллические комплексы, фотовольтаический эффект, фотогенерация, захват носителей заряда.

N. Davidenko, Dr. Sci., V. Kozozay, Dr. Sci., kokozay@univ.kiev.ua,
S. Studzinsky, PhD, S. Petrusenko, PhD, N. Plyuta, stud.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF FILM COMPOSITE BASED ON POLYVINYL BUTYRAL AND HETEROMETALLIC $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ca}$ COMPLEX

The novel photosensitive polymeric film composite (PFC) based on non-photoconducting polyvinyl butyral with heterometallic complex $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$ (H_2L – a condensation product of 3-methoxysalicylaldehyde and monoethanolamine) has been prepared. Its photoelectric properties have been investigated by the dynamic probe (Kelvin probe) method of surface potential measurement. It was shown, that the obtained composite exhibits photovoltaic properties under illumination by light from the complex absorption region. The maximal electric potential value of the PFC free surface under sample illumination by white light-emitting diode irradiation ($I = 60 \text{ W/m}^2$) is nearly 60 mV. In the same conditions the potential of the non-illuminated free surface of PFC becomes positive with respect to illuminated PFC surface. The photodiffusion nature of the observed photovoltaic effect as well as the p-type (hole-type) photoconductivity character of such composites were established. The charge carriers diffusion is caused by the concentration gradient of the mobile charge carriers, which amount is larger in the proximity of the illuminated electrode. The hole-type character of photoconductivity is provided by the more mobile positive charged carriers (holes). The mechanism and features of the photovoltaic effect in the investigated film composite are discussed. The obtained PFC can be used in the development of novel photovoltaic media and registering media for optical information recording.

Keywords: polymer film composites, heterometallic complexes, photovoltaic effect, photogeneration, charge carriers trapping.

УДК 546.98+547.792+543.429.23

Б. Захарченко, студ.,
Д. Хоменко, канд. хим. наук,
Р. Дорошук, канд. хим. наук,
Р. Лампека, д-р хим. наук, roslamp@gmail.com
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КОМПЛЕКСУ ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-5-ЦИКЛОПРОПІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано новий ліганд 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол (HL) та комплекс паладію(II) складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ на його основі. Молекулярна та кристалічна будова комплексу була встановлена методом РСтА. Будову отриманого комплексу в розчині було досліджено за допомогою електронної, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ЯМР-спектроскопія, паладій.

Вступ. Дослідженню триазолвмісних сполук присвячено значна кількість статей і оглядів [1–5]. Використання лігандних систем на основі 1,2,4-триазолу викликає значний інтерес з точки зору координаційної хімії, оскільки шляхом відносно простих хімічних перетворень можна варіювати замісники в будь-якому положенні азолу. Наявність у самому циклі 1,2,4-триазолу трьох донорних центрів створює додаткові передумови для цілеспрямованого синтезу комплексів з бажаною будовою та властивостями. Крім того депротонування триазольного кільця дає змогу ліганду виступати в якості зарядженого бідентатного, або навіть тридентатного ліганду, що підвищує стабільність координаційних сполук, що утворюються.

1,2,4-Триазолвмісні координаційні сполуки паладію(II) проявляють цікаві фотохімічні та фотофізичні властивості, можливе також їх використання як катализаторів різних хімічних реакцій [6–8].

В даній роботі описано синтез, результати досліджень будови та спектральних властивостей комплексу складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$, де HL – 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол. Ліганд такого класу здатен до хелатоут-

ворення, що сприяє підвищенню стійкості відповідних комплексів [9–11].

Об'єкти і методи досліджень. 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол. В 100 мл метилового спирту розчиняють 15,52 г (0,115 моль) гідрохлориду імідоестеру циклопропанкарбонної кислоти (2), додають при перемішуванні еквімолярну кількість триетиламіну. До отриманого розчину додають 13,6 г (0,1 моль) гідразиду піколінової кислоти (1) та кип'ятять зі зворотнім холодильником протягом 5 год. Практично відразу після розчинення всієї кількості гідразиду спостерігається утворення осаду білого кольору, що є продуктом ацилювання гідразиду піколінової кислоти імідоестером (3). Осад відфільтровують, промивають метиловим спиртом та сушать на повітрі. Отриманий адукт розплавляють. Плав представляє собою чистий продукт (4) масою $m = 17,8 \text{ г}$, вихід 87%. Теоретично розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4$, % : С, 64,50; Н, 5,41; N, 30,09. Знайдено, %: С, 64,62; Н, 5,38; N, 30,01.

Синтез $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$. Розчин ліганду HL (0,186 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливають до розчину

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (0,259 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Одержаний темно-жовтий розчин залишають при кімнатній температурі на одну добу. Оранжевий осад, що утворився, відфільтровують та сушать на повітрі. Вихід комплексу складу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (**5**) становить 70%. Теоретично розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$, %: С, 33,04; Н, 2,77; N, 15,44. Знайдено, %: С, 32,36; Н, 2,89; N, 15,18.

Кристалічний матеріал для рентгено-структурного аналізу отримують перекристалізацією $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ із диметилсульфоксиду (DMSO). Під час перекристалізації до складу комплексної сполуки додатково входить одна молекула розчинника.

ЯМР-спектри отриманих сполук були виміряні на приладі "Mercury 400" фірми "Varian" при кімнатній температурі. Як розчинник був використаний DMSO-d^6 .

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі "Spektrum BX Perkin Elmer" в діапазоні від 400 до 4000 cm^{-1} у таблетках KBr.

Рентгеноструктурне дослідження монокристалів $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ проведено при температурі 293 К на дифрактометрі Bruker Apex II CCD. При зйомці структури комплексу використовували $\text{MoK}\alpha$ -лінії (довжина хвилі

0,71073 Å). Структура сполуки вирішена прямим методом і уточнена повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх неводородних атомів з використанням програмного забезпечення CRYSTALS. Близько 50% атомів водню локалізовані з різницевого синтезу Фурає, решта задавалися геометрично [12–15].

Елементний аналіз синтезованих сполук був виконаний на CHN-аналізаторі фірми "Carlo Erba".

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів сполук в CH_2Cl_2 з концентрацією $C=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л записано в діапазоні від 200 до 1000 нм при кімнатній температурі на приладі Cary 50 "Varian".

Результати та їх обговорення. 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол було синтезовано за наведеною схемою (рис. 1). Реакція базується на ацилюванні гідразиду імідоестером з подальшою внутрішньо молекулярною циклізацією отриманого продукту в триазол (**4**).

На відміну від спектру **HL** ІЧ-спектр комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ містить вузьку смугу поглинання валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ триазольного фрагменту при 3390 cm^{-1} , що може бути наслідком стабілізації певної таутомерної форми ліганду у комплексній сполуці (рис. 2).

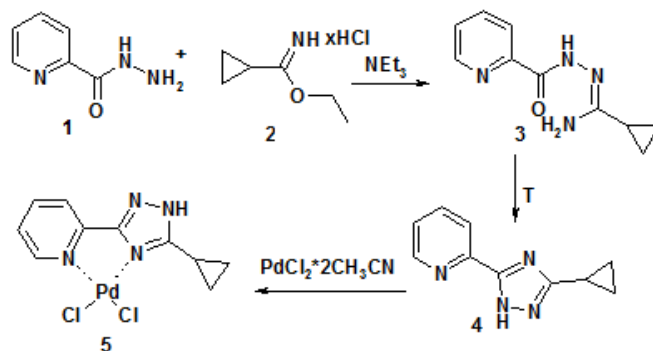


Рис. 1. Схема синтезу ліганду **HL** та комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ на його основі

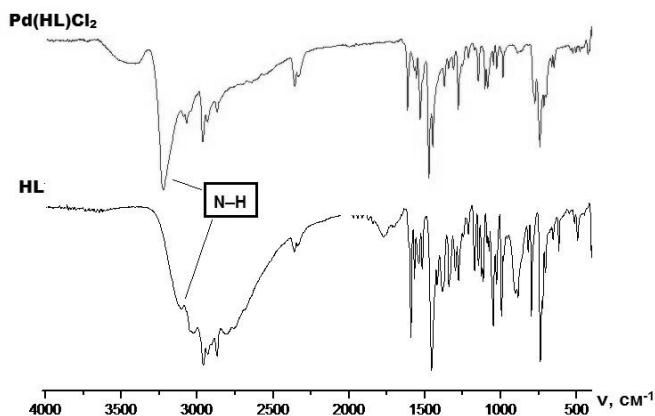


Рис. 2. Фрагмент ІЧ-спектрів ліганду **HL** та комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$

Висновок, що зроблений на підставі даних ІЧ-спектроскопії, добре узгоджується з результатами спектрів ПМР. Так, у ^1H ЯМР-спектрі $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$ відсутнє подвоєння сигналів протонів триазольного фрагменту в порівнянні із спектром "вільного" ліганду, що свідчить про стабілізацію певної таутомерної форми триазолу за рахунок комплексоутворення. Внаслідок комплексоутворення протони піридинового та триазольного фрагментів зазнають слабкопольного зсуву (табл.1), що є результатом зменшення електронної густини у відповідних гетероциклах.

Аналіз електронних спектрів поглинання показав, що комплексоутворення приводить до зміни максимуму оптичної густини в порівнянні із некоординованим лігандом та появи другого максимуму в довгохвильовій

області спектрів поглинання (рис. 3). В спектрі ліганду спостерігається інтенсивна смуга при $\lambda=270$ нм із значенням коефіцієнту $\epsilon^{270}=2,9 \cdot 10^4$, яку можна віднести до внутрішньолігандних $\pi-\pi^*$ -переходів. В спектрі комплексу $\text{Pd}(\text{HL})\text{Cl}_2$, смугу в області $\lambda=312$ нм ($\epsilon^{312}=1,7 \cdot 10^4$) відносять до смуги дозволених d-d-переходів паладію (II) в плоскочватратному оточенні.

Рентгеноструктурний аналіз підтвердив входження до складу комплексу при перекристалізації однієї молекули DMSO (рис. 4). Координаційне оточення паладію в комплексі утворене двома атомами хлору і двома атомами азоту піридинового і триазольного циклів ліганду, координованого бідентатно-хелатно з утворенням п'ятичленного металоциклу. Відстані Pd-N складають 2,057(3) та 2,030(6) Å, а кут NPdN – 81,08°.

Таблиця 1

Хімічні зсуви протонів (груп протонів) в ПМР-спектрах сполук HL та Pd(HL)Cl₂, м.ч.*

	1	2	3	4	5	6	7,8
HL	8,69	7,59	8,09	8,11	14,3; 13,8	2,09	1,72; 1,49
Pd(HL)Cl ₂	9,02	7,71	8,11	8,12	15,1	2,81	1,72; 1,51

*Спектри виміряно в DMSO-d₆.

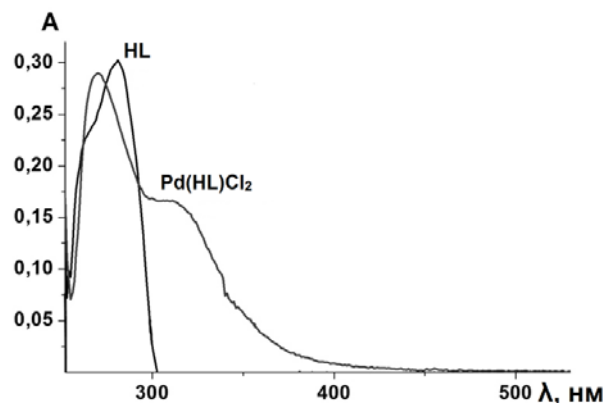


Рис. 3. Електронні спектри поглинання комплексу Pd(HL)Cl₂ та HL

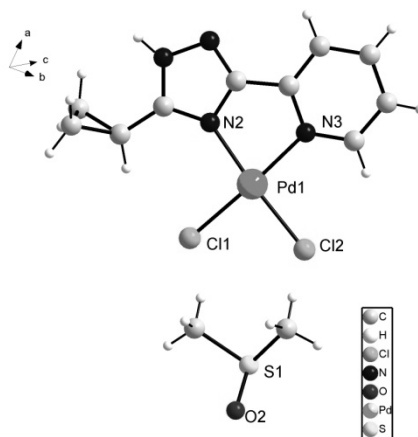


Рис. 4. Молекулярна будова Pd(HL)Cl₂·DMSO

Висновки. Синтезовано новий ліганд 3-(2-піридил)-5-циклопропіл-1,2,4-триазол (**HL**) та координаційна сполука паладію(II) на його основі – **Pd(HL)Cl₂**. Молекулярна будова комплексу встановлена методом РСТА. Знайдено, що після перекристалізації молекула диметилсульфоксиду утворює асоціат із комплексом **Pd(HL)Cl₂**. Будова отриманого комплексу зберігається в розчині, що було показано за допомогою ЯМР-спектроскопії.

Список використаних джерел

1. Tsuji J. Palladium reagents and catalysts: Innovations in organic synthesis. Wiley & Sons: Chichester, New York, 1995, 574 p.
2. Gaccioli F., Franchi-Gazzola R., Lanfranchi M., Marchiò L., Metta G., Pellinghelli M.A., Tardito S., Tegoni M. J. Inorg. Biochem., 2005, 99, 1573–1584.
3. Lipinsky C.A., LaMattina J.L., Oates P.J. J. Med. Chem., 1986, 29, 2154–2163.
4. Ainsworth C., Reuben G.J. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5651–5654.
5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004, 728 с.
6. Joule J.A., Mills K. Chemistry of heterocycles compounds. Moscow: Mir, 2004, 728 p. (In Russian)
7. Klingele M.H., Brooker S. Coord. Chem. Rev., 2003, 241, 119–132.
8. Haasnoot J.G. Coord. Chem. Rev., 2000, 200–202, 131–185.

8. Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. Coord. Chem. Rev., 2011, 255, 485–546.
9. Хоменко Д.Н., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. Укр. хим. журнал, 2009, 75(7), 30–34.
10. Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. Ukrainkii khimicheskii zhurnal, 2009, 75(7), 30–34.
11. Хоменко Д.Н., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. Укр. хим. журнал, 2012, 78(3), 45–49.
12. Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. Ukrainkii khimicheskii zhurnal, 2012, 78(3), 45–49.
13. Захарченко Б., Хоменко Д., Дорошук Р. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 1(49), 21–23.
14. Zakharchenko B., Khomenko D., Doroschuk R. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii, 2013, 1(49), 21–23.
15. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. Acta Crystallogr. B, 1981, 37(7), 1363–1366.
16. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. Acta Crystallogr. B, 1995, 51(3), 1004–1015.
17. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data, University of Gottingen, Germany, 1996.
18. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS, Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
19. Carruthers J.R., Watkin D.J. Acta Crystallogr. A, 1979, 35(3), 698–699.

Надійшла до редколегії 08.04.15

Б. Захарченко, студ., Д. Хоменко, канд. хім. наук,
Р. Дорошук, канд. хім. наук, Р. Лампека, д-р хім. наук, rostlamp@gmail.com
КНУ ім. Тараса Шевченка

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) НА ОСНОВЕ 3-(2-ПИРИДИЛ)-5-ЦИКЛОПРОПИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств нового координационного соединения палладия (II) с лигандом на основе 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Полученные соединения охарактеризованы с помощью СНН-анализа, ИК-и ПМР-спектроскопии. Строение Pd(HL)Cl₂ было доказано методами РСА и ¹H-ЯМР. Исследования показали, что при координации происходит смещение сигналов всех протонов в слабое поле по сравнению с положением сигналов протонов в спектре "свободного" лиганда. Найдено, что после перекристаллизации, молекула диметилсульфоксида образует ассоциат с комплексом Pd (HL)Cl₂.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопия, палладий.

B. Zakharchenko, student, D. Khomenko, PhD,
R. Doroschuk, PhD, R. Lampeka, Dr. Sci., rostlamp@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

STUDY OF STRUCTURE COORDINATION COMPOUNDS PALLADIUM (II) BASED ON 3-(2-PYRIDYL)-5-CYCLOPROPYL-1,2,4-TRIAZOLE

This article describes synthesis and characterization of novel ligand, 3-(2-pyridyl)-5-cyclopropyl-1,2,4-triazole (HL) and palladium(II) complex, Pd(HL)Cl₂. The crystal and molecular structure of the complex was determined by X-ray diffraction analysis. Both compounds were characterized by means of UV-VIS, IR- and ¹H NMR-spectroscopy.

The synthesis of ligand (HL) based on thermal cyclization of amidrazons obtained by acylation of hydrazides with imidoesters. One of the features of 1,2,4-triazoles is that they can exist in three tautomeric forms. As a result we observe doubling and tripling of signals of protons in NMR-spectra of the corresponding compounds.

On the basis of obtained ligand we synthesized coordination compound in the metal to ligand molar ratio 1 to 1 Pd(HL)Cl₂: PdCl₂·2CH₃CN + HL => Pd(HL)Cl₂

Added to NMR-spectra of obtained complex, compared with non coordinated ligand there is no doubling of signal of the N-H triazole proton, which is explained by stabilization of some conformation by chelation. It is necessary to highlight that after complexation protons of pyridine and triazole fragments undergo low-field shift because of decrease in electron density in the corresponding heterocyclic. The results of NMR-spectra were confirmed by the results of X-ray analysis.

It became known, that complexation process leads to increase of optical density and appearance of second maximum in a long-wave area in absorption-spectra.

Key words: 1,2,4-triazole, NMR-spectroscopy, palladium.

УДК 541.49+546.791.6-381+547.792.4

О. Ващенко, асп.,
Д. Хоменко, канд. хім. наук,
Р. Дорошук, канд. хім. наук,
Р. Лампека, д-р хім. наук, rostlamp@gmail.com
КНУ імені Тараса Шевченка

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ УРАНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ З ДІАНІОНОМ 3,3'-(2,2'-ДИГІДРОКСИФЕНІЛ)-ДИ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано новий ліганд 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазол (H₄L), на основі якого отримано комплекс з ураніліоном складу UO₂(H₄L). Отримані сполуки були проаналізовані за допомогою ЯМР спектроскопії. Молекулярна та кристалічна будова комплексу була підтверджена методом РСА.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, ПМР-спектроскопія, ураніл-іон, рентгеноструктурний аналіз.

Вступ. Важливим напрямком розвитку хімії урану є розробка нових методик виділення його з сумішей, що є головною проблемою переробки відходів ядерної енергетики [1, 2]. Використання полідентатних гідрофобних лігандів дозволяє екстрагувати ураніл-іон з водних розчинів у органічну фазу [3]. Відповідні ліганди також можуть бути закріплені на поверхні адсорбенту, осаджуючи на ній йони уранілу [4]. Дослідження люмінесцентних [5, 6] властивостей сполук уранілу дозволяє розроблювати на їх основі нові методи якісного і кількісного аналізу вмісту урану в розчинах. Також є публікації, і яких доповідається про можливість використанні комплексів уранілу в якості каталізаторів [7, 8] та як адсорбенти, селективні до іонів літію [9].

Об'єкти та методи дослідження. У якості вихідних речовин для отримання ліганду та комплексу було використано імідоестер саліцилової кислоти, гідрозид саліцилової та дигідрозид маленової кислот, які отримані за раніше описаними методиками [10–12], нітрат уранілу (UO₂)(NO₃)₂·2H₂O (ч.д.а), та розчинники, що були очищені за відомими підходами [13].

Синтез 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолу (H₄L). В колбу на 100 мл помістили 6,06 г (0,0325 моль) імідоестеру саліцилової кислоти, прилили 50 мл метанолу та 5,25 мл (0,0374 моль) триетиламіну. Після повного розчи-

нення імідоестеру до розчину присипали 2,14 г (0,0163 ммоль) дигідрозид маленової кислоти. Утворену суміш кип'ятили 18 год. та після її охолодження утворений осад відфільтрували, промивали 3 рази метанолом (по 10 мл) та висушували. Маса H₄L: 3,74 г, вихід: 86,18%. Розраховано для C₁₇H₁₄N₆O₂U (%): C, 61,07; H, 4,22; N, 25,14. Знайдено: C, 61,23; H, 4,19; N, 24,98.

Синтез [UO₂(H₂L)(CH₃OH)]. В круглодонну колбу ємністю 50 мл засипали 0,1 г (0,0023 моль) (UO₂)(NO₃)₂·2H₂O і 0,07 г (0,0023 моль) H₄L, залили 30 мл метанолу. Реакційну суміш кип'ятили 30 хвилин (до повного розчинення реагентів) та відфільтрували гарячим, щоб очистити розчин від механічних домішок. Колір розчину змінюється з жовтого на помаранчево-червоний. З часом метанол випаровується і починають випадати оранжеві кристали, які відфільтрували, двічі промивали метанолом та висушували до постійної маси. Вихід 68%. Розраховано для C₁₈H₁₆N₆O₅U (%): C, 34,08; H, 2,54; N, 13,25. Знайдено: C, 31,81; H, 2,54; N, 13,03.

Зразки монокристалів [UO₂(H₂L)(DMF)]·3DMF для рентгеноструктурного аналізу були отримані шляхом перекристалізації [UO₂(H₂L)(CH₃OH)] з мінімальної кількості диметилформаміду.

ПМР-спектри отриманих сполук були записані на приладі "Mercury 400" фірми Varian при кімнатній тем-