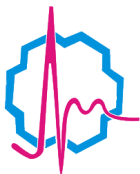


Міністерство освіти і науки України  
Національна академія наук України  
Наукова рада НАН України з проблеми «Неорганічна хімія»



Інститут загальної та неорганічної хімії  
імені В.І. Вернадського НАН України



Фізико-хімічний інститут  
імені О.В. Богатського НАН України



Одеський національний університет  
імені І.І. Мечникова МОН України



Товариство з додатковою відповідальністю "ІнтерХім"



**XIX Українська конференція  
з неорганічної хімії  
за участю закордонних учених**

**ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ**

7-11 вересня 2014  
Одеса

Друкується за рішенням вченої ради Фізико-хімічного інституту ім О.В. Богатського НАН України, протокол №7 від 27 червня 2014 р.

**XIX УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.** – Одеса, 2014. 279 с.

Українська конференція з неорганічної хімії, яка є одним з найбільших наукових форумів, охоплює фундаментальні та інноваційні аспекти сучасної неорганічної хімії. Це майже єдина конференція в хімії, яка має більш ніж 60-річну безперервну історію і проводиться раз на 3-4 роки в різних регіонах країни, починаючи з 1953 року. Кожна конференція відзначається актуальністю обговорюваних проблем, високим науковим рівнем, творчою атмосферою.

У збірнику (за матеріалами XIX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених) відображені основні проблеми і напрямки сучасної неорганічної хімії, а саме: координаційної та біокоординаційної хімії, фізико-неорганічної та нанохімії, хімії твердого тіла і хімії «м'якої» речовини (водні, неводні розчини, розплави ...). Збірник містить матеріали досліджень останніх років, отриманих вченими України, а також ряд робіт, виконаних зарубіжними колегами - неорганіками як самостійно, так і в співавторстві з українськими дослідниками.

**XIX УКРАИНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.** – Одесса, 2014. 279 с.

Украинская конференция по неорганической химии является одним из крупнейших научных форумов, охватывает фундаментальные и инновационные аспекты современной неорганической химии. Это почти единственная конференция в химии, которая имеет более чем 60-летнюю непрерывную историю и проводится раз в 3-4 года в различных регионах страны, начиная с 1953 года. Каждая конференция отмечается актуальностью обсуждаемых проблем, высоким научным уровнем, творческой атмосферой.

В сборнике (по материалам XIX Украинской конференции по неорганической химии с участием зарубежных ученых) отображены основные проблемы и направления современной неорганической химии, а именно: координационной и биокоординационной химии, физико-неорганической и нанохимии, химии твердого тела и химии «мягкого» вещества (водные, неводные растворы, расплавы ...). Сборник включает материалы исследований последних лет, полученных учеными Украины, а также ряд работ, выполненных зарубежными коллегами – неорганиками как самостоятельно, так и в соавторстве с украинскими исследователями.

**XIX UKRAINIAN CONFERENCE ON INORGANIC CHEMISTRY.** – Odessa, 2014.

Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry is one of the largest scientific meetings, covers fundamental and innovative aspects of modern inorganic chemistry. It's almost the only conference in chemistry, which has more than 60 years of continuous history and is held every 3-4 years in different regions of the country since 1953. Each conference is notable for the topicality of the problems at issue, the high scientific level, creative atmosphere.

The collection (based on XIX Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry with participation of foreign scientists) displays the major issues and trends of modern inorganic chemistry, namely coordination and biocoordination chemistry, physical-inorganic and nanochemistry, Solid State Chemistry and “soft” substances (water, nonaqueous solutions, melts, ...). The collection includes results of research, obtained in recent years by scientists in Ukraine, as well as a number of works executed by foreign colleagues – inorganic chemists, both independently and in collaboration with Ukrainian researchers.

## ЗМІСТ

Науковий комітет XIX Української конференції з неорганічної хімії.....	4
Пленарні доповіді.....	5
Координаційна та біокоординаційна хімія	
Усні доповіді.....	16
Стендові та заочні доповіді.....	26
Фізико-неорганічна хімія і нанохімія	
Усні доповіді.....	103
Стендові та заочні доповіді.....	112
Хімія твердого тіла	
Усні доповіді.....	178
Стендові та заочні доповіді.....	186
Хімія м'якої речовини	
Усні доповіді.....	241
Стендові та заочні доповіді.....	250
Перелік авторів.....	273

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ  
XIX УКРАЇНСЬКОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

- Андронаті С.А.** - академік НАН України, *Голова Південного наукового центру НАН України - співголова;*
- Волков С.В.** - академік НАН України, *директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України - співголова;*
- Камалов Г.Л.** - академік НАН України, *Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України - заступник голови;*
- Пехньо В.І.** - член-кор. НАН України, *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України – заступник голови;*
- Коваль Л.Б.** - кандидат хімічних наук, *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України - учений секретар;*
- Барчій І.С.** - професор, *Ужгородський національний університет;*
- Білоус А.Г.** - академік НАН України, *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України;*
- Гладишевський Р.Є.** - член-кор. НАН України, *Львівський національний університет ім. Івана Франка;*
- Гриньов Б.В.** - академік НАН України, *Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України;*
- Єрмоменко І.Л.** - академік РАН, *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. М.С. Курнакова РАН, м. Москва, Російська Федерація;*
- Єфрюшина Н.П.** - професор, *Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України;*
- Жончинська Зофія** - професор, *Університет Марії Кюрі-Склодовської, м. Люблін, Польща;*
- Новоторцев В.М.** - академік РАН, *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. М.С. Курнакова РАН, м. Москва, Російська Федерація;*
- Павліщук В.В.** - член-кор. НАН України, *Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України;*
- Приседський В.В.** - професор, *Донецький національний технічний університет;*
- Сейфулліна І.Й.** - професор, *Одеський національний університет імені І.І. Мечникова;*
- Слободяник М.С.** - член-кор. НАН України, *Київський національний університет ім. Тараса Шевченка;*
- Товажнянський Л.Л.** - професор, *Національний технічний університет «ХПІ»;*
- Турте К.І.** - академік АН Молдови, *Інститут хімії АН Молдови, м. Кишиневу, Молдова;*
- Холін Ю.В.** - професор, *Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна;*
- Цивадзе А.Ю.** - академік РАН, *академік-секретар Відділення хімії і наук про матеріали РАН, м. Москва, Російська Федерація;*
- Штеменко О.В.** - професор, *ДВУЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»;*
- Шульгін В.Ф.** - професор, *Таврійський національний університет ім. В.І.Вернадського*

## О ПУТЯХ РАЗВИТИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Волков С.В.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: volkov@ionc.kiev.ua*

В современной неорганической химии довольно четко просматриваются следующие главные направления: химия координационных (комплексных) соединений (1); химия твердого тела (2); химия растворов, расплавов, растворителей и растворенных веществ и т.п., которая – по аналогии с устоявшимся направлением в физике – может быть обозначена как химия «мягкого вещества» (3).

В последние десятилетия наблюдается активное внедрение в «неорганику» **физической** идеологии, экспериментальных методов и технологических приемов, становящихся не только исследовательскими, но и синтетическими. Предсказанная в 1981 г. [1] физическая и материаловедческая сущность этого четвертого направления, названного нами физико-неорганической химией (4), получила развитие в мире с созданием еще более мощных методов и приборов: электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей и атомно-силовой микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии, приведших к фиксации и формированию нано-наук.

Главные направления неорганической химии состоят, в свою очередь, из более узко- и целенаправленных научных разделов, среди которых в случае координационной химии, в первую очередь, можно выделить функциональную гетерогенную (гетерофазную) координационную химию, био- и фармакокоординационную химию, зачастую реализуемых в наноразмерных диапазонах.

Химия твердого тела, естественно, состоит из разделов получения и изучения веществ и материалов с ценными **макросвойствами**: электрическими, магнитными, оптическими, размерными и др. К примеру, к первым среди перечисленных следует отнести химию проводников (ВТСП, супер-ионных), химию полупроводников (гибких, мультиферроиков), химию изоляторов. Особые надежды связаны с развитием химии метастабильных систем [2].

Химию «мягкого вещества» как исторически ранее возникшую, к тому же весьма разнообразную и разностороннюю – посему труднее классифицировать. К тому же, в эпоху материаловедения к ней наблюдается понижение интереса. Между тем два ее раздела, имеющих либо общечеловеческую, либо философскую ценность, следует выделить. К первому относится «зеленая химия», ко второму – истинная супрамолекулярная химия, исключая неправомерно к ней приписываемую кристаллохимическую.

Физико-неорганическую химию как наиболее молодого направления, предвосхитившего нанохимию, ожидает активное дальнейшее развитие [3] еще и по следующим причинам:

- стремление ко все большей микроминиатюризации производства;
- закономерность перехода от синтеза не столько вещества, как материалов и даже деталей;
- сокращение числа промежуточных этапов от науки к производству;
- безотходность физической активации производства в отличие от химической.

Отличительной чертой всех направлений неорганической химии является ее **сегодняшняя** практическая востребованность обществом, в отличие от ряда заманчивых и многообещающих идей завтрашнего дня биохимической, биоорганической и т.п. химий.

Таким образом, будущее неорганической химии нам видится в фундаментальных научных основах создания новых поколений веществ и технологий функциональных неорганических и гибридных материалов, таких как: нанокompозиты; материалы с уникальными электромагнитными, каталитическими, с высокотемпературными сверхпроводящими и др. характеристиками; материалы фотоники, фармацевтики, в том числе включающих биокерамику и спецпрепараты; самоорганизующиеся структуры с ценными свойствами в многокомпонентных системах и т.п. И при этом со все более проникающим влиянием на их синтез, исследование и технологию физических, к тому же безотходных, методов активации.

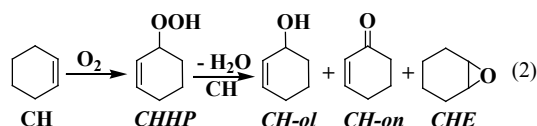
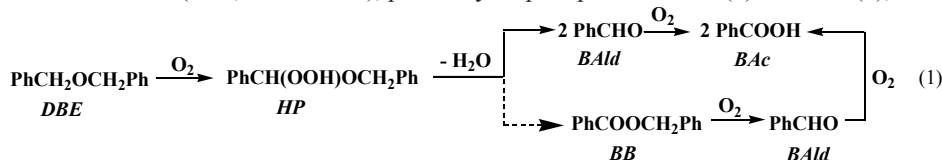
1. С.В. Волков // Укр. хим. журн. – 1981. – Т.47, №11. – С.1132–1138
2. С.В. Волков // Укр. хим. журн. – 2004. – Т.70, №3. – С.3–14.
3. С.В. Волков // Укр. хим. журн. – 2012. – Т.78, №1. – С.3–5.

## ДЕЯКІ АСПЕКТИ КАТАЛІЗУ КАРБОКСИЛАТАМИ І ПІРАЗОЛАТАМИ ЗД МЕТАЛІВ ТА ПОДІБНИМИ ЇМ КОМПЛЕКСАМИ, УТВОРЕННЯ І РОЗКЛАДАННЯ ГІДРОПЕРОКСИДІВ

Камалов Г.Л.

*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: gerbert\_kamalov@ukr.net*

На прикладах рідиннофазного окиснення дибензилового етеру (**DBE**) та циклогексену (**CH**) повітрям (**1** і **2**) та пероксидом водню (**3** і **4**, відповідно), розкладу гідропероксидів **HP** (**5**) і **CHHP** (**6**), а також  $H_2O_2$  (**7**)



у присутності гомо- і гетерометалічних (**Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, VO**), гомо- і гетеролігандних поліядерних карбоксилатів (більш 200 комплексів з нуклеарністю від 2 до 12), обговорюється вплив природи, співвідношення та ступені окиснення металів, характеру місткових і термінальних лігандів, а також нуклеарності досліджених комплексів на швидкості, селективності та альтернативні маршрути утворення продуктів вказаних реакцій. Розглянуто можливі механізми активації субстратів та інтермедіатів і особливості каталітичних систем, що утворюються, які обумовлені структурою і складом вихідних комплексів, а також характером субстратів та продуктів реакцій. Виявлено, наприклад, що в реакціях **1** та **7** каталітичні властивості комплексів з металоостовами  $M_2Pd$  або  $M_2Pd$  подібні властивостям відповідних комплексів з остовами  $M_2$  та  $M_3$ .

Вперше виділено та ідентифіковано методом PCA комплекси **DBE** і продуктів його рідиннофазового окиснення (**Bald** і **Bac**) в умовах каталізу півалатами **Cu, Fe, Co** і **Pd**. Показано, що вихідні комплекси можуть перетерплювати реакції лігандного обміну (наприклад, півалат → бензоат), полімеризації та диспропорціювання. Запропоновано можливі механізми утворення виділених комплексів.

Серед півалатів з металоостовами  $Co_1$ - $Co_4$ , виявлено максимальну каталітичну активність в реакції **2** біядерних різнолігандних комплексів, що утримують місткові гідрокси- ( $\mu$ -OH)<sub>2</sub> і 3,5-диметилпіразолатні ( $\mu$ -dmpz)<sub>2</sub> ліганди, а також триядерного комплексу  $Co_3(\mu$ -Piv)<sub>6</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, який забезпечує найбільшу початкову швидкість накопичення **CH-ol** та 90%-ве окиснення **CH** повітрям при 60°C.

Показано, що в даному випадку збільшення нуклеарності комплексів практично не приводить до суттєвої зміни їхньої питомої каталітичної активності, що обумовлено одноцентровою  $[Co \cdot HPCH]$  координацією (активацією) **CH**. Виявлено щільні зв'язки швидкостей розкладу та утворення **HPCH** при окисненні **CH** повітрям, а також розкладі  $H_2O_2$ , що дозволяє зробити обґрунтоване припущення про утворення та розклад відповідних O-O зв'язків на тих самих „каталітичних центрах”, склад та будова яких в суттєвому ступені обумовлюються початковою концентрацією, складом, будовою та перетвореннями відповідних металокомплексів.

Виявлено, що для реакції **1** у присутності комплексів **Co(II)** та **Cu(II)**, конверсія **DBE** та селективності утворення продуктів добре апроксимуються двох- або трьохпараметровими лінійними рівняннями, параметрами яких є початкові швидкості накопичення **HP**, **Bald** та **Bac**. Цікаво, що в даному випадку конверсія **DBE** симбатна каталітичної активності цих комплексів в розкладі пероксиду гідрогену.

У рамках підходу 2D-QSPR визначено характер впливу лігандів, складу і структури металоостову на конверсію **DBE** і селективність процесу в присутності вивчених комплексів. Виявлено структурні фрагменти останніх, що сприяють або перешкоджають прояву розглянутих каталітичних властивостей.

На підставі кінетичних і активаційних параметрів розкладання  $H_2O_2$  в присутності хелатних комплексів солей  $CoX_2$  ( $X=Cl, Br, I, NCS$ ) з  $N,N,N',N'$ -тетразаміщеними тіокарбамоїлсульфенамідами, що містять «екзоциклічні» (позахелатні) фрагменти диметиламіну (I), піперидину (II) і піперазину (III), виявлено характер впливу ацидо-лігандів на каталазну активність комплексів I-III, в залежності від будови і складу хелатуючого ліганду. Показано, що у разі біядерних комплексів III вірогідніша «двучентрова» активація  $H_2O_2$ . Для моноядерних комплексів I(Br) та II(Br) можлива трансформація в біядерні 10-членні «макрохелатні» інтермедіати.

*Дана робота виконана в межах проектів INTAS (00-0172 і 03-51-4532), Державного Фонду фундаментальних досліджень України (F7/463-2001), спільних конкурсів „Національна академія наук України-Російський Фонд фундаментальних досліджень (№ 32-08 і № 21-10) та «Державний Фонд фундаментальних досліджень України-Російський Фонд фундаментальних досліджень» (№ Ф53.3/008)*

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОСТРУКТУР ТА ЇХ МОЖЛИВЕ ВИКОРИСТАННЯ

Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: belous@ionc.kar.net

Наночастки феромагнітних матеріалів можуть бути використані при створенні постійних магнітів нового покоління [1], високощільних систем магнітного запису [2]. Значний науковий і практичний інтерес представляють слабоагломеровані, суперпарамагнітні наночастки феромагнітних матеріалів, які можуть бути використані в медицині, наприклад, в якості носіїв ліків; діагностиці методом магнітно-резонансної томографії (МРТ) [3]; в онкології, в якості індукторів гіпертермії злоякісних пухлин [4]. Проявляють значний інтерес і тонкі плівки феромагнітних матеріалів, які можуть бути використані в НВЧ техніці.

Тому метою даної роботи був синтез слабоагломерованих кристалічних наночастинок і плівок на основі гексафериту барію ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), манганітів лантану стронцію ( $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ ) зі структурою перовськіту і матеріалів зі структурою шпінелі ( $\text{AFe}_2\text{O}_4$ , A – Ni, Zn, Co, Mn, Fe) осадженням із водних і неводних розчинів, золь-гель методом та з мікроемульсій; дослідження магнітних властивостей; виявлення можливого їх використання в нелінійних резонансних елементах і в гіпертермії ракових пухлин.

В процесі виконання досліджень виявлені умови синтезу однофазних, слабоагломерованих наночастинок феромагнітних матеріалів. Зокрема, показано, що при синтезі із розчинів гексафериту барію і матеріалів із структурою перовськіту наночастки утворюють багаторівневу фрактальну структуру. Змінюючи умови синтезу можна впливати на фрактальну структуру наночастинок в осаді і як наслідок впливати на їх агломерацію після термообробки. Це дозволило отримати одно доменні слабоагломеровані, кристалічні наночастки (рис.1 а,б).

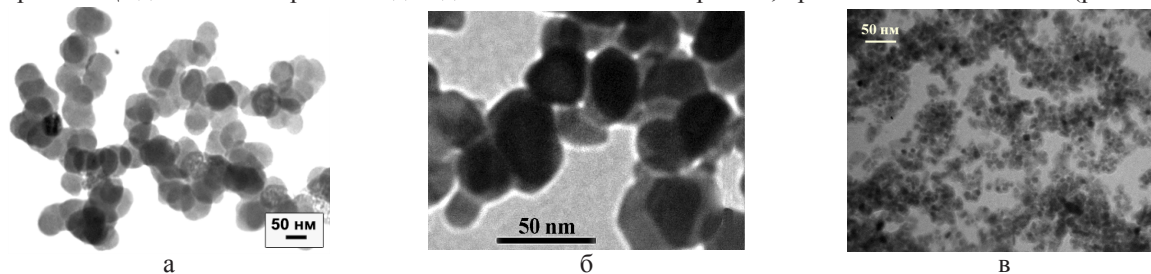


Рис.1 Наночастки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , одержаного осадженням з розчинів (а);  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  (б) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (в), одержаних осадженням з мікроемульсій.

При синтезі матеріалів із шпінельною структурою кристалічні, одно доменні, слабо агреговані наночастки утворюються в процесі синтезу без додаткової термообробки з розмірами менше 10 нм. На основі даних Месбауровської спектроскопії встановлено фазовий склад наночастинок. Магнітні дослідження в широкому температурному інтервалі в нульових і ненульових магнітних полях (рис.2) дозволили встановити умови виникнення суперпарамагнітних властивостей.

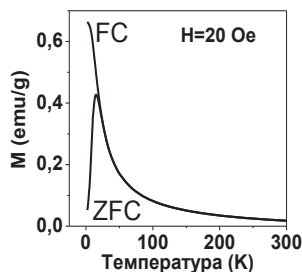


Рис.2 Температурна залежність намагніченості для наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Криві отримані в магнітному полі  $H_{\text{measur}} = 20$  Oe після охолодження в нульовому магнітному полі (ZFC) та у полі  $H = H_{\text{measur}}$  (FC).

Отримано тонкі плівки гексафериту барію золь-гель методом.

Виявлено можливість впливу на анізотропію магнітних властивостей плівок.

Показано, що синтезовані феромагнітні наночастки можуть бути використані в гіпертермії онкологічних утворень, а тонкі феромагнітні плівки – при створенні нелінійних резонансних елементів.

1. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии, Т.74, № 6, С.539–574, 2005.
2. T. S. Cho, S. J. Doh, and J. H. Je, and D.Y. Noh // J. Appl. Phys. vol. 86, pp. 1958-1964, 1999.
3. J.S. Weinstein, C.G. Varallyay, E. Dosa etc. // J. Cereb. Blood Flow Metab., vol. 30, pp. 15-35, 2010.
4. Ibrahim Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 324, pp. 903-915, 2012.

## РОЛЬ ПРОЦЕСІВ ЗАМІЩЕННЯ ТА ДЕФЕКТОФОРМУВАННЯ ПРИ СИНТЕЗІ НОВИХ СКЛАДНООКСИДНИХ СПОЛУК

Слободяник М.С., Затовський І.В.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: msslobod@ukr.net*

Процеси заміщення і дефектоформування у катіонних та аніонних підгратках мають безпосередній, а часто й вирішальний вплив на практично важливі фізико-хімічні характеристики матеріалів на основі оксидних сполук. Однак, направлена реалізація ізо- та гетеровалентного заміщення в базовій матриці далеко не завжди призводить до очікуваного результату у змінах певних властивостей, особливо у випадку оптичних, люмінесцентних та електрофізичних характеристик. Відмічені властивості залежать як від природи елементів-замісників, так і від умов отримання конкретної сполуки, можливостей появи чи зникнення певної системи додаткових кристалографічних позицій атомів або дефектів у гратці. В доповіді розглянуто та узагальнено ряд зазначених питань на прикладах різнометалічних та змішаноаніонних складнооксидних сполук (фосфатів, ванадатів, молібдатів, вольфраматів та ін.).

На основі структурних досліджень для ряду каркасних фосфатів з різнозарядженими аніонними підгратками  $\{M_4(PO_4)_3\}_\infty$ ,  $\{M_2(PO_4)_3\}_\infty$ ,  $\{M(PO_4)\}_\infty$ ,  $\{M_3(P_2O_7)(PO_4)_2\}_\infty$  та ін. розглянуто особливості перерозподілу полівалентних металів за кристалографічними позиціями в залежності від їх природи. Показано чіткі взаємозв'язки між таким перерозподілом та виникненням додаткових позицій лужних металів у катіонних підгратках, їх впливу на виникнення поліморфних модифікацій та нових структурних типів. Отримані результати суттєво розширюють можливості щодо пошуку сполук з цінними прикладними характеристиками, зокрема з йонопровідними, нелінійно-оптичними та циклічними електрохімічними властивостями.

Для змішаноаніонних сполук проаналізовано особливості зміни геометрії тетраедричних груп залежно від ступеня ізо- та гетеровалентного заміщення (P/V, Si/Ge, P/Mo, P/W). Виявлено, що ступінь заміщення та деформація «усередненого» тетраедричного аніону у більшості випадків має немонотонний характер, що, відповідно, відображається на локальному оксигеновому оточенні різновалентних металів. Такі важелі впливу на локальну симетрію координаційного центра слід розглядати як додаткову можливість щодо створення люмінофорів та йонопровідних сполук.

Особливу увагу приділено процесам заміщення та формуванням дефектних центрів у кальцій фосфатах з апатитовим типом структури. При цьому розглянуто процеси комбінованого заміщення кальцію лужним металом, а фосфатної групи карбонатною. Виявлено, що можливість реалізації та ступені таких заміщень суттєво залежать від умов проведення синтезу. Застосовані підходи дозволили отримати ряди складнозаміщених апатитів, у тому числі часточок нанорозмірного діапазону. Проведений комплекс термічних, структурних і фізико-хімічних досліджень виявив взаємозв'язок між ступенем заміщення позицій кальцію лужним металом та можливостями отримання термічно стабільних (до температур 450-500°C) наночастинок апатитових аналогів зі значною поверхнею та пористістю (близько 100 м<sup>2</sup>/г). З використанням ЕПР спектроскопії досліджено радіаційну чутливість та особливості формування радикальних центрів (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) для одержаних зразків залежно від їх складу і природи замісників. Показано вплив попередньої термічної обробки синтезованих апатитів на їх радіаційну чутливість.

## СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Павлищук В.В.

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua*

Рассмотрено влияние пространственного и химического строения 1D-, 2D- и 3D-координационных полимеров на их магнитные, люминесцентные, адсорбционные свойства, а также каталитическую активность в реакциях конденсации карбонильных соединений.

Показано, что ряд функциональных свойств определяется не только молекулярным строением координационных полимеров, химической природой органических лигандов и ионов металлов, входящих в состав «строительных блоков», но и существующими в них специфическими взаимодействиями лиганд-лиганд, металл-металл и металл-лиганд.

Продемонстрировано, что в ряде случаев тип упаковки координационного полимера в кристаллической решетке оказывает решающее влияние на обменные взаимодействия между ионами металлов, а следовательно, и на магнитные свойства. Так, бензоат кобальта(II)  $[\text{Co}(\text{PhCOO})_2]_n$ , являющийся 1D координационным полимером, кристаллизуется в моноклинной и орторомбической модификациях. При этом моноклинная форма проявляет свойства одноцепочечного парамагнетика, в то время как сильные межцепочечные взаимодействия в орторомбической модификации, обусловленные стэкинг-взаимодействиями, приводят к трехмерному ферромагнитному упорядочению при низких температурах.

Показана значительная роль стэкинг-взаимодействий, существующих в стопочных упаковках квази-полимерных супрамолекулярных ансамблей в кристаллических решетках трис-пиразолилборатных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , в осуществлении процесса переноса энергии на значительные расстояния от центра, поглотившего квант света, к иону-эмиттеру.

На примере 2D- и 3D- координационных полимеров тримезината меди(II) продемонстрировано, что тип пространственной организации координационного полимера при одном и том же составе его элементарного звена приводит к их различной каталитической активности в реакциях конденсаций карбонильных соединений. Обнаружено, что каталитическая активность в реакции Анри трехмерного тримезината меди (II) заметно выше, чем его 2D- модификации. Показано, что в случае 3D- координационных полимеров значительное влияние на скорость конденсации Анри оказывают процессы как внешнесферной диффузии, так и диффузии субстратов внутри пор металл-органического каркаса. По своей каталитической активности в этой реакции металл-органические каркасы, образованные тримезиновой кислотой и ионами 3d-металлов, располагаются в ряд:  $\text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \sim \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ .

Обнаружено влияние кристаллического строения слоистых супрамолекулярных ансамблей на основе металлокраунов меди(II) и пористых координационных соединений на селективность абсорбции спиртов, позволяющую в ряде случаев разделять их стереоизомеры.

## КООРДИНАЦИОННАЯ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ МЕТАЛЛОКРАУНОВ

Фрицкий И.О.<sup>1</sup>, Павлищук А.В.<sup>1</sup>, Голенья И.А.<sup>1</sup>, Колотилов С.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Киев, Украина  
e-mail: ifritsky@yahoo.com<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

Доклад посвящен последним достижениям в области химии металлокраунов – перспективного класса дискретных самоорганизующихся полиядерных комплексов. Металлокрауны (МК) представляют собой структурные аналоги краун-эфиров, у которых вместо последовательности  $(-CCO-)_n$  присутствует последовательность  $(-MNO-)_n$ . В последние 10 лет МК привлекают пристальное внимание исследователей, что связано с их оригинальными свойствами и перспективами использования в различных областях химии, нанотехнологий, медицины и разработки функциональных материалов. Металлокрауны могут быть использованы для селективного связывания ионов различных тяжелых (в том числе радиоактивных) элементов, в качестве реагентов для молекулярного распознавания анионов различных кислот, хиральных молекул, в качестве люминесцентных материалов, а также контрастных реагентов для магнито-резонансной диагностики. В последние годы было показано, что металлокрауны могут рассматриваться как перспективные конструкционные блоки для получения пористых координационных полимеров для селективной сорбции различных веществ, а также как перспективные прекурсоры для создания молекулярных магнитных материалов.

Подавляющее большинство известных МК получено на основе гидроксамовых кислот. В докладе представлены результаты синтеза и исследования комплексообразующих свойств ряда новых функционализированных лигандов гидроксаматного типа, в частности, гетероциклических гидроксамовых кислот. Было показано, что дополнительная функционализация гидроксаматных лигандов путем введения дополнительных донорных групп и хелатных узлов приводит к усложнению строения МК комплексов, что, в свою очередь может быть использовано для получения дискретных обменных кластеров более высокой ядерности и координационных полимеров. Многочисленные примеры использования такого подхода продемонстрировали, что МК в подавляющем большинстве случаев не подвергаются деградации в ходе соответствующих реакций и, таким образом, могут быть использованы в качестве устойчивых конструкционных блоков промежуточной ядерности.

Одним из наиболее малоисследованных вопросов в химии МК остается изучение их реакционной способности в реакциях, сопровождающихся реорганизацией или деградацией металлокраунового остова. В докладе представлены ряд результатов изучения подобных процессов, в частности, установление факта образования так называемых «коллапсированных» металлокраунов в результате деструкции пентаядерных 12-МК-4 на основе  $\alpha$ -аминогидроксамовых кислот. Последние оказываются в значительной степени дестабилизированными из-за присутствия 13 смежных 5-членных хелатных циклов (в отличие от 12-МК-4 на основе  $\beta$ -аминогидроксамовых кислот, в которых наблюдается чередование 5- и 6-членных хелатных циклов). В результате, МК первого типа претерпевают деструктивное деметаллирование, сопровождающееся потерей иона металла, занимающего центральную полость, и взаимным смещением двух «половинок», образующих металломакроциклический контур, что приводит к образованию коллапсированной МК структуры. Отметим, что обнаруженный процесс в значительной степени определяется природой растворителя: в апротонных растворителях он проходит более эффективно.

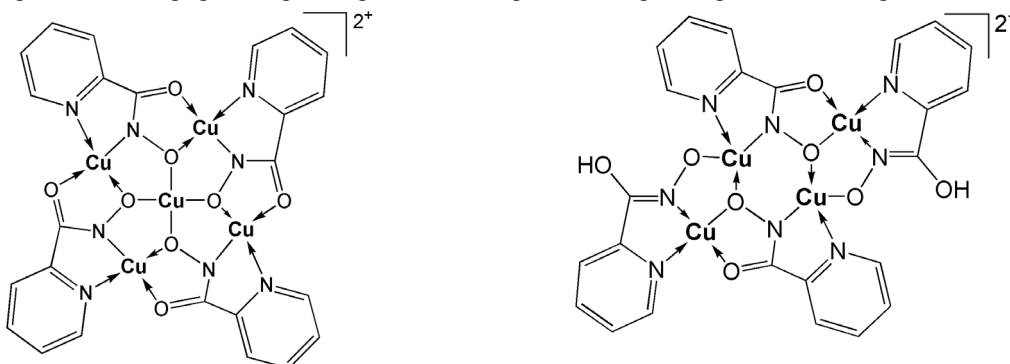


Рис. 12-металлокраун-4 меди(II) на основе  $\alpha$ -пиколингидроксамовой кислоты (слева) и коллапсированный МК.

В докладе также представлены результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры, магнитных и сорбционных свойств координационных полимеров, полученных на основе гидроксаматных МК.

## ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ «ОНИЕВЫМИ» КАТИОНАМИ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Гельмбольдт В.О.<sup>1</sup>, Ганин Э.В.<sup>2</sup>, Анисимов В.Ю.<sup>1</sup>, Продан О.В.<sup>1</sup>, Фонарь М.С.<sup>3</sup>, Кравцов В.Х.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Одесский национальный медицинский университет, Украина

<sup>2</sup> Одесский государственный экологический университет, Украина

<sup>3</sup> Институт прикладной физики АН РМ, Кишинев, Республика Молдова  
e-mail: vgelmboldt@te.net.ua

В последние годы благодаря работам нескольких исследовательских групп из Японии, Армении и США было показано, что гексафторосиликаты аммония (ГФСА) и аминокислот могут быть использованы в качестве перспективных кариеспротекторных агентов в стоматологии [1-4]. В частности, ГФСА увеличивает кислотоустойчивость зубной эмали и дентина, повышает кристалличность зубной эмали, обеспечивает снижение гиперчувствительности дентина и окклюзию тубул дентина. Очевидно, что в роли потенциальных кариеспротекторных агентов могут рассматриваться гексафторосиликаты с различными типами «ониевых» катионов, обладающих специфическими видами биологической активностью. Ниже представлены результаты изучения гексафторосиликатов с N-содержащими «ониевыми» катионами в контексте оценки возможности их применения в качестве агентов фторидной терапии кариеса.

Синтез «ониевых» солей осуществляли путем взаимодействия метанольных растворов оснований L (производные пиридина, 2,2'-, 4,4'-дипиридины) с 45 %-ной кремнефтороводородной кислотой (КФК) и с использованием реакций ионного обмена между хлоридами (L)Cl (L = катионы хлоргексидина (CH), полигексаметиленгуанидиния (PHMG), цетилпиридиния (CP)) и КФК.

Выделенные продукты взаимодействия [2-HO(O)CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**I**), [3-HO(O)CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**II**), [4-HO(O)CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**III**), [2,6-(HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**IV**), [2-CH<sub>3</sub>-3-OH-4,5-(HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**V**), [2-Br-6-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (**VI**), [2-H<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**VII**), [3-H<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**VIII**), [2,6-(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**IX**), [2,2'-BipyH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**X**), [4,4'-BipyH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**XI**), (CH)SiF<sub>6</sub> (**XII**), (PHMG)(SiF<sub>6</sub>)<sub>1,5</sub> (**XIII**) и (CP)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (**XIV**) охарактеризованы методами масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР <sup>19</sup>F-спектроскопии, строение **I** – **VII**, **IX** – **XI** установлено методом РСА. Для структур комплексов наблюдается следующая общая тенденция: атомы фтора наиболее длинных связей Si–F в анионах SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> вовлечены в наиболее прочные связи ХН···F (X = N, O), а наиболее короткие связи Si–F обнаруживаются для атомов фтора, не включенных в Н-связи. На примере комплексов **IV** и **V** впервые структурно подтвержден факт вовлечения ОН-групп катионов в Н-связывание с анионами SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (расстояния О···F 2.633(3) – 3.092(3) Å). В ИК-спектрах солей **I** – **XI** колебания аниона ν(SiF) и δ(SiF<sub>2</sub>) проявляются в характеристических областях при 745 – 720 см<sup>-1</sup> и 490 – 435 см<sup>-1</sup>, причем мультиплетный характер колебаний δ(SiF<sub>2</sub>) в спектрах **I** – **III**, **VI** – **IX** и **XI** согласуется с данными РСА об искажении октаэдрической геометрии аниона SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> в структурах солей вследствие эффектов межонных Н-связей.

Растворимость соединений **I** – **XI** в воде изменяется в пределах 0,06 – 5,33 мол. % и антибатно коррелирует с числом Н-доноров в структуре катионов. В качестве характеристик, которые могут быть использованы для сравнительного анализа растворимости в ряду солей с гетероциклическими катионами, предложено использовать параметры  $h = n/d(D \cdots A)_{av}$  (n – число сильных и средних Н-связей, d(D···A)<sub>av</sub> – среднее расстояние донор-акцептор в структуре комплекса) и  $h' = N_H/pK_a$  (N<sub>H</sub> – число Н-доноров в структуре катиона, pK<sub>a</sub> L – константа основности лиганда L в составе «ониевого» катиона).

В водных растворах соли **I** – **XI** подвергаются гидролизу с образованием растворимой формы диоксида кремния и фторид-ионов, причем метод ЯМР <sup>19</sup>F не позволил зафиксировать образование каких-либо промежуточных продуктов гидролиза аниона SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Константы гидролиза α соединений **I** – **VI**, **XI** и изученного для сравнения ГФСА в 1·10<sup>-4</sup> М растворах составляют 90,3 – 98,0 %, т.е. в отдельных случаях близки к количественным значениям. В рамках изучения биологической активности «ониевых» гексафторосиликатов для **IX** – **X** определены величины острой токсичности ЛД<sub>50</sub>; в случае солей **I** – **XI** с использованием программы PASS продемонстрирована высокая вероятность стимуляции слюноотделения и иммуностимулирующей активности гетероциклов-оснований – продуктов гидролиза соответствующих «ониевых» катионов.

Высокая степень конверсии ионов SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> в кремниевую кислоту (диоксид кремния) в разбавленных водных растворах изученных гексафторосиликатов предполагает эффективное высвобождение фторид-ионов, что, наряду с образованием диоксида кремния, катализирующего процесс окклюзии дентина, должно обеспечивать кариеспротекторный эффект изученных соединений. Экспериментальная оценка эффективности действия ряда «ониевых» гексафторосиликатов в качестве кариеспротекторных агентов будет предметом наших дальнейших исследований.

1. Suge T., Kawasaki A., Ishikawa K. et al. // Dent. Mater. – 2008. – V. 24, № 2. – P. 192-198.
2. Shibata S., Suge T., Kimura T. et al. // Am. J. Dent. – 2012. – V. 25, № 1. – P. 31-34.
3. Hosoya Y., Tadokore K., Otani H. et al. // J. Oral Science. – 2013. – V. 55, № 2. – P. 115-121.
4. Brsikyan N.A., Andriasyn L.H., Badalyan G.R. et al. // The New Armen. Med. J. – 2012. – V. 6. – P. 52-55.

## ДИЗАЙН КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК D-МЕТАЛІВ, ПЕРСПЕКТИВНИХ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ ТА БІОХІМІЇ

Орисик С.І., Пехньо В.І., Волков С.В.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: orsyuk@ionc.kiev.ua

Дизайн комплексних сполук, перспективних для застосування в різних галузях науки та техніки, є невід'ємною складовою координаційної хімії. Послідовність дослідження нових сполук проводиться за схемою: СИНТЕЗ→СКЛАД→БУДОВА→ВЛАСТИВОСТІ→ФУНКЦІЯ, етапи якої включають поєднання знань в області загальної, неорганічної, органічної, аналітичної, фізичної, біо-, нанохімії, медицини та каталізу. В даному контексті нами розглянуто роль природи лігандів (функціонально заміщених гідразонів, тіосечовин, тіосемикарбазонів, гідросімінів) та ряду d-металів (Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II), Ag(I)) в розробці стратегії синтезу координаційних сполук прогнозованої будови – перспективних об'єктів аналітичної хімії для визначення, розділення та вилучення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) у вторинній сировині; та медицини як нові сполуки протипухлинної дії. Геометрія розташування функціональних груп (C=O), (NH), (C=N), (OH), (C=S) зазначених лігандів сприяє утворенню моно-, бі- та поліядерних металохелатів з різним способом їх координації. При цьому здатність до конкурентної координації, що є характерним для наведених лігандних систем, обумовлює необхідність підбору відповідних умов синтезу, які призводять до локалізації координаційного зв'язку та формування комплексів як прогнозованої, так і непрогнозованої будови. Нами показано, що до утворення комплексів непрогнозованої будови призводять наступні фактори: темплатний синтез, внутрілігандні перегрупування, так звана «додаткова координація», поліморфізм, полімеризація і т.д. Будову таких комплексів встановлено методом РСА.

В ході дослідження впливу електронної конфігурації донорних та акцепторних замісників в заміщених гідразонах на типи утворених комплексів платинових металів застосовано метод кореляційного аналізу ІЧ-спектрів та параметру Рака́ (В), розрахованого на основі електронних спектрів. Залежність величини константи Гаммета  $\sigma_R$  від (В) показує, що в ряді лігандів із зміною замісників від донорного (CH<sub>3</sub>) до акцепторного (NO<sub>2</sub>), величина параметру (В) зменшується, що зумовлено домінуванням в комплексах з акцепторним замісником переважно дативного зв'язку M–O<sub>L</sub>, який приводить до зміцнення зв'язку M–L в цілому. Тому найстійкішими є комплекси, що містять акцепторні замісники в молекулах гідразонів. Це підтверджено константами нестійкості комплексів, визначених методом ізомольярних серій та зсуву рівноваг.

Встановлено, що при підвищенні pH ≥ 4.0 гідразони з акцепторними замісниками та тіосемикарбазони можуть переходити в тільну таутомерну форму з утворенням комплексів аніонного типу, які легко вступають в реакцію обміну з основним ціаніновим барвником, утворюючи іонні асоціати R[ML<sub>2</sub>] (де R – основний барвник), що здатні екстрагуватися полярними і неполярними розчинниками. Це усуває вплив іонів ряду кольорових металів, що значно спрощує розробку методу визначення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) у вторинній сировині. На даний час проблема розділення цих металів залишається актуальною в аналітичній хімії. Нами встановлено, що умови утворення такого роду іонних асоціатів для Ru(III), Rh(III) і Pd(II) відрізняються значенням оптимального pH середовища та швидкістю реакцій комплексоутворення. На цій основі розроблено естракційно-фотометричний метод розділення цих елементів при сумісній їх присутності в модельних розчинах їх хлоридів та встановлені основні хіміко-аналітичні характеристики. Розроблений метод є простим, експресним, а чутливість реакції на порядок більша за відомі методи фотометричного визначення даних елементів.

З метою отримання нових потенційних інгібіторів реплікації ДНК та встановлення впливу ізомерії лігандів на спосіб їх координації та фізіологічну активність розроблено методи синтезу комплексних сполук платинових (Ru, Rh, Pd) та d-металів (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) з біологічно активними *син*- і *анти*-ізомерами гідроксиімінооцтової кислоти. Встановлено, що дані ізомери координуються до іонів металів по-різному. Доведено, що хлорид, нітрат або ацетат аніони вихідної солі металу при комплексоутворенні можуть повністю замінитися молекулами *син*- чи *анти*- ізомерів, або іншими аніонами чи молекулами (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O або Py), що залежить від умов проведення синтезу. Виявлено, що збільшення концентрації вихідної солі металу в розчинах зумовлює утворення біядерних сполук, в яких (N–O) виступає в ролі містка між двома атомами металу. Встановлено різну фізіологічну дію сполук на проліферацію пухлинних клітин. Комплекси *син*-ізомеру проявляють мітогенну та антиапоптичну дію, а комплекси на основі *анти*- ізомеру пригнічують проліферацію ендотеліоцитів. Найбільшу протипухлинну активність проявив комплекс [Pd(*syn*-A)Cl<sub>2</sub>], що має геометричну схожість з будовою *цис*-платину.

З метою розробки сполук, перспективних для каталізу та створення сорбційних матеріалів, синтезовано ряд координаційних полімерів та π-комплексів. При взаємодії AgNO<sub>3</sub> з тіосемикарбазоном отримано пористий координаційний 3d-полімер з наявністю пористості діаметром 6 Å. Такого роду полімери називають «срібними губками» і є перспективними для застосовуються в ролі антибактеріальних мембран та біофільтрувальних процесів. З аліловмісними тіосечовинами нехелатного типу розроблено методики синтезу ряду π-комплексів Pd(II), Pt(II) і Ag(I), перспективних для каталізу.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА С ЗАКРЕПЛЕННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ**

Холин Ю.В.<sup>1</sup>, Пантелеймонов А.В.<sup>1</sup>, Ткаченко О.С.<sup>1</sup>, Ильяшенко Р.Ю.<sup>1</sup>, Христенко И.В.<sup>1</sup>, Иванов В.В.<sup>1</sup>, Барабан А.Ю.<sup>1</sup>, Онижук Н.О.<sup>1</sup>, Yoshitaka Gushikem<sup>2</sup>, Edilson V. Benvenuti<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, Україна

<sup>2</sup> State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, Brazil,

<sup>3</sup> Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil  
e-mail: kholin@karazin.ua

Гибридные органо-кремнеземные материалы с иммобилизованными комплексобразующими реагентами находят широкое применение в сорбции, хроматографии, при создании гетерогенных металлокомплексных катализаторов, электрохимических и оптических сенсоров. На протекание реакций на поверхности гибридных материалов существенное влияние оказывают не только природа органического модификатора, но и морфология, энергетическая и химическая неоднородность поверхности, эффекты кооперативности, полярность и кислотность приповерхностного слоя. Если сведения о химической (не)однородности и морфологии материалов получают с помощью физических методов исследования, то для экспериментальной оценки полярности и кислотности приповерхностного слоя, термодинамических и кинетических характеристик процессов на поверхности незаменимым является метод зондирования.

В докладе представлены результаты исследования нескольких семейств органо-кремнеземных гибридных материалов – ормосилов и химически модифицированных кремнеземов с закрепленными А) алифатическими аминами, Б) метильными группами и В) органическими азотсодержащими гетероциклическими катионами, противоионами которых выступают хлорид-ионы.

В качестве зондов использовали сильные кислоты и соли переходных металлов (чаще всего  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$ ), растворенные в воде и этаноле, а также сольватохромные бетаиновые индикаторы Райхардта и флуоресцентные рН-зонды на основе производных оксазола и *o*-РОРОР.

Зондирование поверхности материалов группы А привело к заключению о значимости эффектов кооперативности для протекания реакций на поверхности, аналогии свойств приповерхностного слоя с характеристиками водно-органических сред и о существенной кислотности поверхности. Исследование материалов группы Б подтвердило вывод о существенном влиянии относительно сильнокислотных поверхностных силанольных групп на свойства гибридных материалов (рН приповерхностного слоя 4.3 – 5.2), а также указало на снижение кислотности поверхности по мере роста поверхностной концентрации гидрофобных групп.

Результаты экспериментального зондирования приповерхностного слоя подкреплены данными квантово-химических расчетов кластеров, моделирующих поверхность гибридных материалов.

Для материалов группы В построены адекватные модели хемосорбции хлоридов переходных металлов из растворов в воде и низших спиртах. Впервые при моделировании хемосорбционных равновесий детально учтено состояние хлоридов в растворах. Установлено, что движущей силой сорбции хлоридов является образование анионных хлорокомплексов  $\text{MCl}_3^-$  и  $\text{MCl}_4^{2-}$  (М – Cu, Co, Zn, Cd или Hg), удерживаемых у поверхности за счет электростатических взаимодействий с химически закрепленными органическими катионами.

Изучение физико-химических характеристик приповерхностного слоя гибридных материалов и построение моделей, предоставляющих количественные сведения о протолитических и комплексобразующих свойствах закрепленных реагентов, позволило выявить потенциал практического применения материалов. Найдены оптимальные условия их использования для адсорбционного извлечения из растворов солей металлов и анионных красителей различной природы, а также условия применения материалов в качестве электрохимических сенсоров для определения ряда электроактивных органических и неорганических соединений.

## БЕССВИНЦОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Приседский В.В., Погибко В.М.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина  
 Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина  
 e-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

Сегнето- и пьезоэлектрическая керамика широко применяется в различных областях современной техники – в радиоэлектронике, телефонии, гидроакустике, атомной энергетике, автоматике, приборостроении, космической и авиационной технике, медицине и др. Наибольшее распространение получила керамика на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца (ЦТС), благодаря своим высоким свойствам и уникальной возможности направленного их изменения в широких пределах. Недостатком ЦТС является высокое содержание токсичного тяжелого металла – свинца. В Европейском Союзе принято решение об ограничении и постепенном прекращении использования вредных веществ в промышленности и электронике (*July 1, 2006; the European directive RoHS – Restriction of Hazardous Substances, 2002/95/CE*). Интенсивный поиск бессвинцовых материалов ведется также в Японии, США, Китае, России.

В НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины разработан способ получения бессвинцовой текстурированной наноструктурной пьезокерамики на основе  $(K,Na)NbO_3$  (KNN) с температурой Кюри около 400 °С, которая по величине пьезомодуля  $d_{33}$ , значительно превосходит зарубежные аналоги и находится в поле высокоэффективных пьезоматериалов ЦТС (рис.), а по пьезочувствительности  $g_{33}$  почти в 4 раза превосходит лучшие образцы ЦТС-керамики (табл.). Для этого были решены две основные задачи: синтез наноструктурного твердого раствора KNN и текстурирование керамических изделий.

Система  $K_2O(Na_2O) - Nb_2O_5$  достаточно сложна и содержит много промежуточных соединений. На основе детального изучения фазовых равновесий и кинетики реакций их синтеза реализован гибридный способ синтеза наноструктурного твердого раствора KNN ( $d_k = 30-60$  нм): эвтектика  $(K,Na)_4Nb_2O_7 +$  нанокристаллический порошок  $Nb_2O_5$ . Для формирования текстуры спекание поликристаллической образцов проводили в переменном электрическом поле.

Наноструктурная пьезокерамика на основе  $(K,Na)NbO_3$  проявляет целый ряд ценных свойств, к которым, прежде всего, относятся высокая точка Кюри (~ 400 °С) и сочетание низкого значения диэлектрической проницаемости со сравнительно высокими значениями пьезоэлектрических модулей. В силу антагонистичности параметров  $d_{33}$  и  $g_{33}$  получение материала, характеризующегося одновременно их высокими значениями, является исключительно важным результатом.

Таблица. Электрофизические характеристики наноструктурной пьезокерамики на основе  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ 

Состав	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$ 1 кГц	$\text{tg}\delta, \%$ 1 кГц	$d_{31}$ , пКл/Н	$K_T$	$d_{33}$ , пКл/Н	$g_{33}$ , мВ*м/Н	$V_{зв.}$ , м/с	$T_c$ , °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
<i>Традиционное спекание</i>									
KNN	250	5,66	27	0,31	160	72	3890	405	4,14
KNN+Mn	182	2,13	13	0,15	300	186	3488	410	4,29
<i>Спекание в переменном электрическом поле (<math>f=120</math>кГц, <math>U=15</math>В)</i>									
KNN+Mn текстурирован	186	2,37	12	0,16	340	205	3400	392	4,23

Бессвинцовая пьезокерамика с высокой пьезочувствительностью  $g_{33}$  и одновременно высокими значениями пьезомодуля  $d_{33}$ , является особенно перспективной для применения в медицинской диагностической технике и в составе высокотемпературных датчиков.

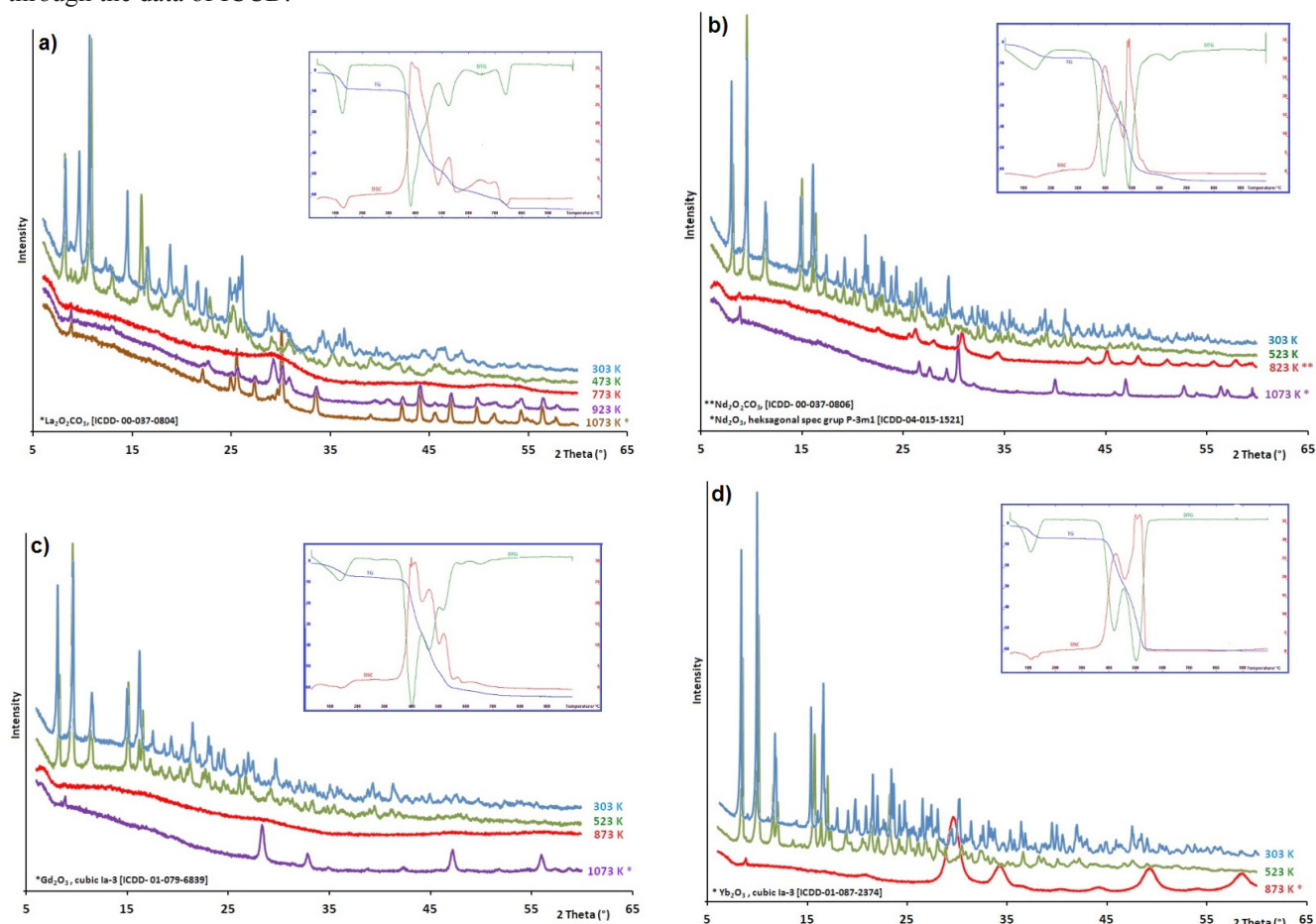
**STRUCTURAL CHANGES OF LANTHANIDES(III) COMPLEXES OF WITH  
1,4-PHENYLENEDIACETIC ACID UNDER THE INFLUENCE OF THE TEMPERATURE**

Rusinek I.<sup>1</sup>, Drewniak M.<sup>2</sup>, Rzączyńska Z.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of General and Coordination Chemistry, <sup>2</sup>Analytic Laboratory Faculty of Chemistry,  
Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland  
e-mail: z.rzaczynska@poczta.umcs.lublin.pl

Series of complex compounds of lanthanides from the La(III) to Lu(III) and Y(III) with 1,4-phenylenediacetic acid (H<sub>2</sub>PDA) were received in the solid state with relationship metal:ligand 2:3 and the general formula of Ln<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. The Gd complex (III) was obtained as monocrystal of the formula [Gd<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]·2H<sub>2</sub>O crystallizing in the monoclinic P2<sub>1</sub>/c space group and a=21.875(5), b=10.032(2), c=13.854(3) Å, α=γ=90°, β=91.543(2)°. The compounds of whole lanthanide(III) series were investigated with thermal methods (TG/DSC; TG-FTIR) and X-ray powder analysis (XRPD) in situ at temperatures 30, 250, 550, 600 and 800 °C. On the basis of thermal analysis was stated that complexes are stable in the room temperature and heated are wasting three molecules of water in one step. The anhydrous compounds are stable in the range of 300-350 °C, apart from Ce(III) which is stable to 200 °C. Further heating of complexes is connected with decomposition of compounds to lanthanide oxocarbonates and next to appropriate oxides of metals: Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Y), as well as CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

As a result of X-ray investigations it was stated that complexes of lanthanides are isomorphic in the whole series (Fig.1). All [Ln<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]·2H<sub>2</sub>O complexes crystallizing in the monoclinic P2<sub>1</sub>/c space group similarly to Gd(III) complex. Their powder diffraction patterns are the same but the values of a, b, c as well as the values of angle are changing minimally with the change of the ray of the lanthanides ions. In order to test the change of crystal structures complexes after removing water molecules, the XRD were made in 250 °C in situ for all complexes. As follows from the exactly the same diffractograms of compounds after dehydration, the networks of Ln<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub> polymers are stable to 300 °C in spite of removing of three water molecules. The oxides are the final products of complexes decomposition was were confirmed through the data of ICCD.



**Fig.1** Experimental X-ray powder diffraction patterns of La<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (a), Nd<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (b), Gd<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (c), Yb<sub>2</sub>(PDA)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (d) with their corresponding TG/DTG/DSC curves of thermal decomposition.

## ТАУТОМЕРИЯ И РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КООРДИНАЦИИ ГИДРАЗИДОВ И ГИДРАЗОНОВ В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ ГЕРМАНИЯ (IV) И ОЛОВА (IV)

Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И.

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, химический факультет, Одесса, Украина  
e-mail: nshmatkova@ukr.net*

Гидразиды ароматических и пиридинкарбоновых кислот и соответствующие гидразоны наиболее детально изучены в процессах комплексообразования с солями d- металлов. Установленные при этом закономерности невозможно распространить на реакции указанных лигандов с тетрахлоридами германия и олова ( $MCl_4$ ) в силу особенностей их физических и химических свойств.

В докладе обобщены результаты систематических исследований, цель которых выявить факторы, определяющие способность гидразидов и гидразонов к хелатированию, связыванию с комплексообразователем в определённой таутомерной форме конкурентной координации. Подбором лигандов, отличающихся наличием, природой и расположением заместителей в их молекулах, растворителей различной природы ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CN$ ,  $C_6H_6$  и их смесей), варьированием мольных соотношений  $MCl_4$  : лиганд разработаны методики синтеза координационных соединений. Получена их полная характеристика с использованием методов элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, ИК, электронной,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР, EXAFS спектроскопии, магнетохимии, рентгенодифракционных измерений и квантово-химических расчетов. Выявлена корреляция данных PCA с результатами физико-химических методов исследования комплексов.

В результате исследования систем « $MCl_4$  – гидразиды R-бензойных ( $R = H, OH, NH_2, OCH_3, Br$ ), 3-R-2-нафтойных ( $R = H, OH$ ) и пиридинкарбоновых кислот – Solv» и «R- бензоил-(3-R-2-нафтоил-, пиридиноил)гидразоны различных замещённых бензойного, 1-нафтойного и 2-пиридинальдегидов –  $MCl_4$  – Solv», «гидразиды –  $MCl_4$  – альдегиды – Solv» ( $Solv = CH_3OH, CH_3CN$ ) выявлено, что конкурирующая способность комплексообразования по отношению к сольволизу  $MCl_4$  зависит от дентатности лиганда и природы растворителя. Определена реакционная способность гидразидных комплексов олова по отношению к ароматическим альдегидам. Установлено, что на состав образующихся продуктов (гидразон либо соответствующий комплекс с определённым координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}/\{SnCl_3O_2N\}$  и таутомерной формой лиганда) оказывает влияние наличие и природа заместителей в их молекулах. Проведено сравнение эффективности вариантов синтеза комплексов олова (IV) с гидразонами.

Найден оригинальный способ фиксации енольной формы лигандов в комплексах олова (IV) введением экзохелатного протоноакцепторного заместителя в их молекулы, при этом образуются цвиттер-ионные соединения. В случае германия указанные лиганды координируются в форме гидрохлоридов. На основе этих комплексов синтезированы нетривиальные тетрахлорометаллаты (II) –  $[Ge(L \cdot H)_2][MCl_4]$ , где  $M = Co, Zn, Fe$ ;  $H_2L$  – пиридиноил- и 2-, 4- аминобензоилгидразоны 2-гидроксиарилальдегидов. Получены комплексы олова (IV) с продуктами двойной конденсации гидразидов 2-, 4-аминобензойных кислот и ароматических альдегидов (для цвиттер-ионных соединений определён центр локализации протона методом PCA). Выявлены закономерности образования координационных узлов  $\{GeCl_2O_2N_2, GeO_4N_2, GeCl_2O_3N, GeCl_3O_2N\}$  и  $\{SnCl_4ON, SnCl_3O_2N, [SnCl_6]^{2-}\}$  в соединениях разного типа (внутрикомплексные для Ge (IV) и молекулярные хелаты, внутрикомплексные, ониевые и цвиттерионные в случае Sn (IV)) и определены их структурные параметры. Установлены особенности супрамолекулярной организации архитектурных ансамблей координационных соединений за счет образования различных типов водородных связей,  $\pi$  - стэкинг и диполь -дипольного взаимодействий.

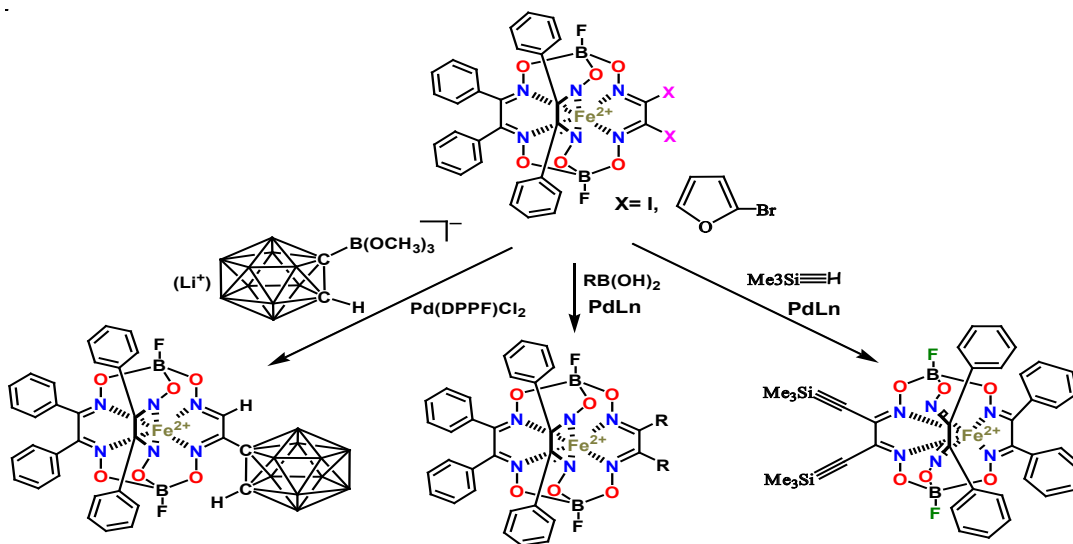
В результате проведенных исследований была получена сравнительная характеристика комплексообразующей способности тетрахлоридов по отношению к указанным гидразонам: 1) в случае германия образуются комплексы состава  $Ge : L = 1 : 1$  и  $1 : 2$ , а для олова – только  $1 : 1$ ; 2) в комплексах германия реализуется только енольная форма би- или тридентатно циклически координированного гидразона, а в случае олова (IV) можно направленно получать комплексы как с кетонной, так и с енольной формой би- либо тридентатного лиганда (соответственно центры координации:  $O(C=O) / O(C-O) - N(NH_2) / N(C=N)$ ,  $O(C=O) / O(C-O) - N(C=N) - O(Ph)$ ); 3) заместители в гидразидном фрагменте молекул лигандов ( $OH, NH_2, Nru$ ) не участвуют в координации с германием и оловом из-за внутримолекулярной водородной связи с амидной ( $HO \dots HN-$ ) или оксиазинной ( $OH \dots N=$ ) группами либо протонируются, при этом в случае германия заряд на лиганде ( $L \cdot H^+$ ) компенсируется за счет хлорид-иона ( $L \cdot HCl$ ), а в комплексах олова – отрицательным, сосредоточенным на атомах кислорода его координационного узла.

В рамках доклада будут также обсуждены основные направления и перспективы использования координационных соединений германия (IV) и олова (IV) в качестве противовоспалительных препаратов, действие которых не будет сопровождаться побочными эффектами, противомикробных – на фоне микробной резистентности, а также в качестве модификаторов липополисахаридов, с целью изменения их эндотоксических свойств, и активаторов(ингибиторов) ферментов.

ПАЛЛАДИЙ-ПРОМОТИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ  
ГАЛОГЕНКЛАТРОХЕЛАТОВВарзацкий О.А.<sup>1</sup>, Денисенко И.М.<sup>1</sup>, Волошин Я.З.<sup>2</sup>, Волков С.В.<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация  
e-mail: connector9@gmail.com

Макробициклические трисдимионатные комплексы d-металлов обладают уникальными структурными особенностями внутрикомплексных соединений ионов металла, инкапсулированных в полости жесткого каркасного макрополициклического лиганда. Для соединений этого типа обнаружен ряд интересных и потенциально полезных физико-химических и биологических свойств. Реализация потенциальных возможностей этих замечательных молекул определяется наличием эффективных методов синтеза структур заданного строения, функционализации клатрохелатов, в первую очередь, реакциями образования С-С связи.

В докладе представлены описанные ранее и адаптированные к галогенклатрохелатам реакции типа Судзуки, Сонагашира, а также новые палладий-катализируемые реакции арилирования, карбоксиформилирования и карборанирования (рисунок).



Галогенклатрохелаты по химическому поведению могут быть охарактеризованы как квазиароматические электрон-дефицитные макрогетероциклические соединения, проявляющие сходство с такими гетероциклическими соединениями как галогеназины, но вместе с тем обладающие рядом особенностей, определяемых особенностями каркасной молекулярной структуры и наличием редокс активного металлоцентра.

Показано применение новых реакций для синтеза функционализированных клатрохелатов, содержащих арильные и гетероарильные, ацетиленовые и карборанильные заместители. Обсуждены их спектральные характеристики, структурные особенности, каталитические свойства, биологическая активность, возможности практического применения.

## ПРЯМИЙ СИНТЕЗ РІЗНОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ З ОСНОВАМИ ШИФФА

Кокозей В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: kokozay@univ.kiev.ua

Координаційні сполуки перехідних металів з основами Шиффа, маючи широкий спектр функціональних властивостей, що контролюються природою металічного центру та лігандного оточення, є перспективними вихідними речовинами для розробки нових функціональних матеріалів.

В доповіді наведені результати дослідження взаємодії в системах:

$M(1)^0 - M(2)X_2$  – ароматичний альдегід – амін – Solv

$M(1)^0 = Cu, Ni, Co; M(2) = Fe, Mn; X = Cl^-, Br^-, NO_3^-$

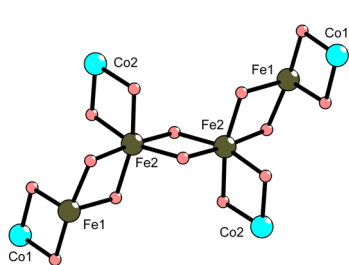
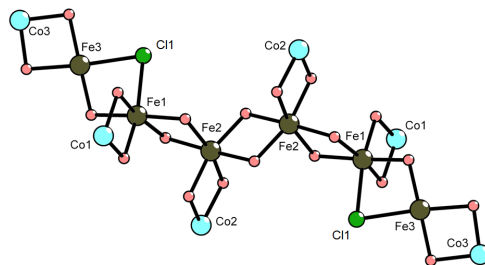
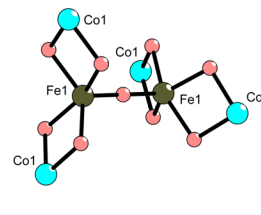
$M(1)^0 - M(2)O$  – ароматичний альдегід – амін –  $NH_4X$  – Solv

$M(1)^0 = Cu, Mn; M(2)O = CaO, BaO, SrO; X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$ ;

ароматичний альдегід – саліциловий альдегід та його похідні;

Solv = ацетонітрил, метанол, диметилформамід, диметилсульфоксид.

Показано, що основи Шиффа з N,O-донорними атомами в умовах прямого синтезу утворюють різнометалічні комплекси три-, тетра-, гекса-, окта- та додекаядерної будови і містять рідкісні молекулярно структурні типи  $\{M_6(\mu-X)_9\}$ ,  $\{M_8(\mu-X)_4\}$ ,  $\{M_8(\mu-X)_{14}\}$  та  $\{M_{12}(\mu-X)_{22}\}$ .


 $Co_4Fe_4(\mu-O)_{14}$ 

 $Co_6Fe_6(\mu-Cl)_2(\mu-O)_{20}$ 

 $Co_4Fe_2(\mu-O)_9$ 

Для різнометалічних комплексів заліза встановлено, що при зростанні довжини лінкера основи Шиффа, який містить гідроксильну групу, компактне розташування металічних центрів у гетерометалічному фрагменті переходить в послідовне. Координаційні сполуки  $Co^{III}/Fe^{III}$  містять структурний фрагмент *cis-, fac-* або *trans-, mer-*[ $CoL_2$ ], який координує тільки один металічний центр, утворюючи комплекси послідовної будови. Тетраядерні комплекси  $Cu^{II}/Mn^{III}$  містять кубанове ядро [ $Cu_3MnO_4$ ]<sup>+</sup>.

Результати дослідження магнітних властивостей показали присутність антиферромагнітних обмінних взаємодій між металічними центрами  $Cu^{II} - Fe^{III}$ ,  $Fe^{III} - Fe^{III}$ ,  $Cu^{II} - Cu^{II}$  та  $Mn^{III} - Cu^{II}$ . Одержані сполуки досліджені також методами ЕПР- та мессбауерівської спектроскопії, мас-спектрометрії та термічного аналізу.

На прикладі сполуки [ $Co_4Fe_2O(L)_8$ ] $\cdot 4DMFA \cdot H_2O$  ( $H_2L$  = продукт конденсації саліцилового альдегіду та моноетаноламіну), яка одночасно виявляє люмінесцентні та фунгіцидні властивості, каталізує розклад пероксиду водню, окиснення циклоalkanів, стереоселективне окиснення алканів, фотохімічне окиснення води і модифікує поліуретани, показана придатність різнометалічних комплексів з основами Шиффа для розробки поліфункціональних матеріалів.

Показано, що одним з найбільш перспективних напрямів подальших досліджень може бути використання металокомплексів з основами Шиффа як металолігандів при синтезі різнометалічних координаційних сполук.

Дослідження проведено при підтримці ДФФД України (проект 54.3/005).

## КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ КАК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Голиченко А. А., Штеменко А. В.

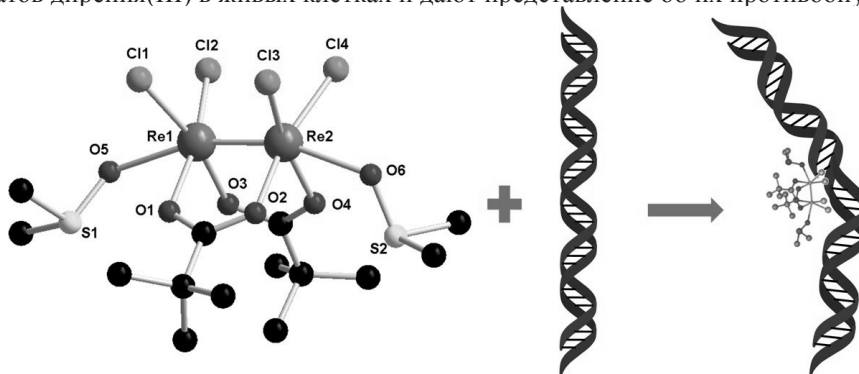
ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепрпетровск, Україна  
e-mail: golichenko\_alex@ukr.net

Координационная химия комплексных соединений рения(III), содержащих четверную связь металл-металл, активно развивается в настоящее время. В последнее время всё больший интерес приобретает использование комплексных соединений рения(III) в качестве малотоксичных биологически активных соединений, для которых доказано наличие антираковой, цитостабилизирующей, гепатопротекторной, иммуномодулирующей и других видов биоактивности, что приводит к необходимости разработки основных принципов и конкретных путей синтеза и взаимопревращений биядерных галогенокарбоксилатов рения(III), изучения механизма их биологической активности и её взаимосвязи со строением.

В представленной работе решается важная научная проблема: создание модели биологического действия комплексных соединений рения(III) путем изучения процессов комплексообразования их с функциональными группами веществ, входящих в состав организма. Для этого изучено взаимодействие производных кластера  $Re_2^{6+}$  с лигандами, которые являются составными частями биологических макромолекул, а также непосредственно с белками и ДНК.

Изучено взаимодействие производных  $Re_2^{6+}$  с ионогенными аминокислотами, входящими в состав белков. Результатом такого взаимодействия является образование цис-тетрахлориди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III), в которых наблюдается мостиковая координация аминокислот атомами кислорода карбоксилатных групп к биядерному фрагменту  $Re_2^{6+}$ . Поскольку в белках отсутствуют свободные карбоксильные группы за счёт образования пептидных связей, то было проведено изучение взаимодействия комплексных соединений рения(III) с составными частями протеиногенных аминокислот. Так, при взаимодействии  $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$  с имидазолом и бензимидазолом показана координация этих лигандов к кластерному фрагменту  $Re_2^{6+}$  атомами азота, что доказывает возможность связывания комплексных соединений рения(III) непосредственно с белками с сохранением четверной связи рений-рений, которая, как было показано нами ранее, является «ловушкой» свободных радикалов, уменьшая негативные последствия оксидативного стресса, сопровождающего протекание множества заболеваний.

Результаты проведенных исследований взаимодействия галогенокарбоксилатов дирения(III) непосредственно с биологическими макромолекулами подтвердили высказанное предположение о достаточно прочном связывании производных  $Re_2^{6+}$  с белками и ДНК с сохранением четверной связи рений-рений. Рассчитанные константы связывания сопоставимы с известными в литературе для комплексов платиновых металлов, для которых достаточно детально установлен механизм биологического действия. Так проведенные комбинированные исследования подтверждают образование аддуктов комплексных соединений рения(III) с ДНК за счет образования ковалентных поперечных сшивок (рис.1) и показывают, что естественная ДНК является вероятной целью для галогенокарбоксилатов дирения(III) в живых клетках и дают представление об их противоопухолевой активности.

Рис.1. Схема взаимодействия  $cis-Re_2((CH_3)_3COO)_2Cl_4 \cdot 2DMSO$  с ДНК

При этом также было показано, что удлинение алкильной группы, являющейся составной частью кислоты-лиганда, а также увеличение её разветвленности приводит к упрочнению связывания комплексного соединения с белком и ДНК, что позволяет прогнозировать биоактивность используемых веществ.

Для определения образующихся в живых организмах гидролитических форм определена устойчивость в воде цис-тетрахлориди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III), что показало довольно значительную устойчивость биологически активных комплексных соединений рения(III) и позволило предположить маршрут их гидролиза.

## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С ДИФОСФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ГЛИЦИНОМ

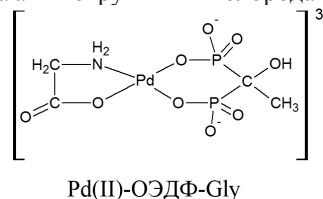
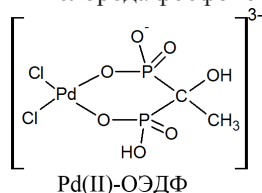
Козачкова А.Н., Царик Н.В., Куценко И.П., Пехньо В.И.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
kozachkova@ionc.kiev.ua*

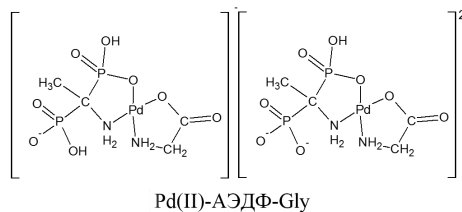
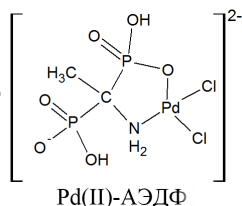
Отмеченные при исследовании дисфосфоновых кислот противоопухолевые свойства и способность концентрироваться в месте поражения костной ткани обуславливают их перспективность как лигандов в комплексах с металлами платиновой группы для создания новых противоопухолевых препаратов. В результате исследования взаимодействия Pd(II) с дисфосфоновыми кислотами и их азотсодержащими производными установлено образование в растворах комплексов, отличающихся по составу, строению и способу координации лиганда к центральному иону металла [1-3]. Представляло интерес исследовать образование разнолигандных комплексов Pd(II) с дисфосфоновыми кислотами, отличающимися по химической природе и образующими с Pd(II) комплексы различного строения, и аминокислотой глицином (Gly) при физиологической концентрации (0,15 моль/л) анионов хлора.

В данной работе методами рН-потенциометрии, электронной (ЭСР) и ЯМР спектроскопии исследовано взаимодействие в системах Pd(II)-гидроксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) - (Gly), Pd(II)-аминоэтилендифосфоновая кислота (АЭДФ) - (Gly) и Pd(II)-1-гидрокси-2(1Н-имидазол-1-ил)этилендифосфоновая кислота (золедроновая, Zol) - (Gly) в 0,15 моль/л КСl.

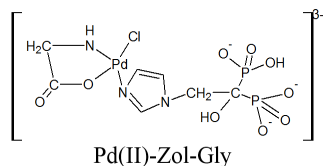
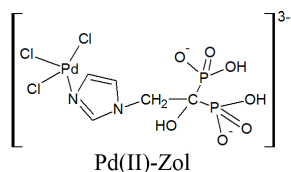
В ЭСР системы Pd(II)-ОЭДФ-Gly=1:1:1 в области рН 6 - 8 наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения к 28000 см<sup>-1</sup>, что свидетельствовало об образовании разнолигандного комплекса с составом хромофора [Pd;2O<sub>PO3</sub>;N<sub>амин</sub>;O<sub>карбок</sub>]. В разнолигандном комплексе оба лиганда координированы к Pd(II) бидентатно: ОЭДФ – двумя атомами кислорода фосфоновых групп, Gly – атомом азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы.



Об образовании разнолигандного комплекса в системе Pd(II)-АЭДФ-Gly=1:1:1 свидетельствовал коротковолновый сдвиг максимума полосы в ЭСР от 25200 см<sup>-1</sup> к 30000 см<sup>-1</sup>. Такое смещение положения максимума полосы поглощения может свидетельствовать об образовании комплекса с составом хромофора [Pd;2N<sub>амин</sub>;O<sub>PO3</sub>;O<sub>карбок</sub>], в котором оба лиганда координированы бидентатно: Gly – атомом азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы и АЭДФ – атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы.



В ЭСР системы Pd(II)-Zol-Gly=1:1:1 в области рН 3 - 6 наблюдался постепенный сдвиг максимума полосы поглощения от 25000 см<sup>-1</sup> к 30000 см<sup>-1</sup>, свидетельствующий об образовании разнолигандного комплекса с составом хромофора [Pd;Nимид.;Nамин.;Окарбок.;Cl]. В образующемся разнолигандном комплексе молекула Gly координирована к иону Pd(II) бидентатно атомом азота аминогруппы и атомом кислорода карбоксильной группы и молекула Zol – монодентатно атомом азота имидазольного кольца.



1. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. — 2006. — 72, N 1-2. — С. 19-22.
2. Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др. // Журн. неорг. химии. — 2011. — т. 56. - №9. — С. 1571-1577.
3. А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, И.П. Куценко и др. // Укр. хим. журн. — 2013. — т. 79. - №11. — С. 17.

**N-ALLYL-1,3,4-THIA DIAZOLES – SUITABLE LIGANDS FOR  
A CONSTRUCTION OF COPPER(I)  $\pi,\sigma$ -COMPLEX**

Slyvka Yu.I.<sup>1</sup>, Ardan B.R.<sup>1</sup>, Goreshnik E.A.<sup>2</sup>, Mys'kiv M.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

e-mail: slyvkayu@gmail.com

The diversity of physiological and biological activity of the S,N-five-membered heterocycles such as thiazoles and thiadiazoles is largely complemented by usefulness of physical and catalytic properties of its metal coordination compounds. Due to a specific role of a directed Cu(I)-(C=C) interaction, allyl derivatives of heterocyclic compounds have been found to be important instrument in a construction of extremely rarely-occurred and catalytically-active copper(I)  $\pi$ -coordination systems, realized in corresponding crystalline  $\pi$ -compounds [1]. Recently a few similar Cu(I) crystalline  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of some thiazoles have been obtained and structurally studied [2]. Despite the fact that allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole were firstly obtained in 1894 by G. Pulvermacher, until now any information on its coordination abilities regarding to transition metal ions was absent [3]. A present work reveals structural peculiarities of the first copper(I)  $\pi$ -complexes with N-allyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine derivatives.

N-Allyl derivatives of 5-substituted 1,3,4-thiadiazole have been obtained using classical Pulvermacher procedure. The corresponding copper(I)  $\pi$ -complexes were obtained in a single crystal form by alternating current electrochemical synthesis (alcohol or acetonitrile solution of the appropriate copper(II) salt and the above ligands). In the crystal structure of copper(I)  $\pi$ -complex with N-allyl-5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine (*HL1*) the organic moiety plays a role of N,N,(N-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) chelate-bridging ligand and reveals a strong tendency to a centrosymmetric dimer {Cu(*HL*)(X)}<sub>2</sub> (X = H<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> etc.) formation. So, Cu(I) atom possesses trigonal pyramidal environment arranged by N3 and N4 atoms of the adjacent thiadiazole cores and the C=C bond from N-allyl group of the same *HL1* ligand while the apical position of the metal polyhedron is selectively occupied by the anion or a solvent molecule (Fig. 1). Each dimer contains two six-membered CuC<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (considering C=C bond as one coordinating site) cycles and one six-membered Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ring. In a presence of two-charged anions, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, for example, {Cu(*HL*)(X)}<sub>2</sub> fragment loses its centrosymmetry due to a competitive participant of neutral solvent moieties (involved in hydrogen bond formation) in the metal atom coordination. Due to a specific coordination ability of the ligand under consideration we succeeded to obtained the complex in which the extremely rare direct Cu<sup>I</sup>...F(SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>) interaction was found. Raman spectra of the studied compounds, showing the C=C vibration frequency decrease up to 90-93 cm<sup>-1</sup> in a comparison with the pure ligand, indicate rather strong Cu<sup>+</sup> (C=C) interaction.

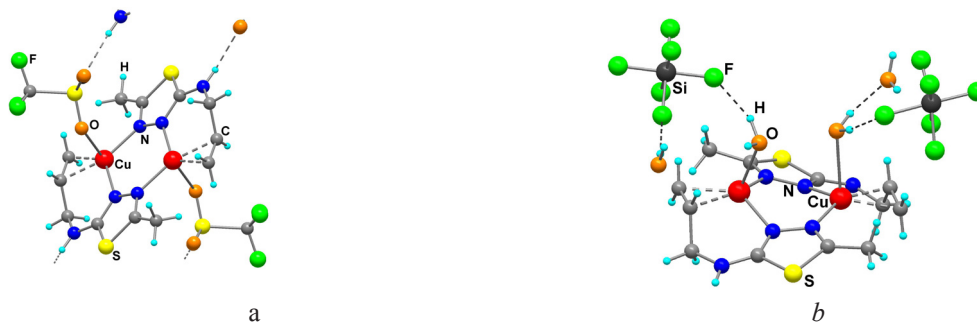


Fig. 1. Dimeric fragment in [Cu(*HL1*)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (a) and [Cu(*HL1*)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (b)

Copper(I) anion dependence complexation of the other N-allyl-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine (*HL2*) manifested in the transition from  $\pi,\sigma$ - to  $\sigma$ - coordination mode of the *HL2*: [Cu(*HL2*)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>), [Cu<sub>4</sub>(*L2*)<sub>4</sub>]. In the presence of sulfamate anion N,N'-diallyl-1,3,4-thiadiazole-2,5-diamine (*H<sub>2</sub>L3*) fully realizes its coordination ability in [Cu<sub>2</sub>(*H<sub>2</sub>L3*)(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, being attached to two Cu(I) atoms by N atoms of the heterocyclic ring and two allylic C=C bonds in a chelate-bridging mode, while two bridged NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> particles complete coordination surrounding of the copper(I).

D-H... (D = O, N; A = O, F) hydrogen bonds play a significant role in a construction and stabilization of the structures discussed.

1. Slyvka Yu., Goreshnik E., Pavlyuk A., Mys'kiv M. // Centr. Eur. J. Chem. - 2013. - Vol. 11. - P. 1875-1901.
2. Goreshnik E., Mys'kiv M. // J. Coord. Chem. - 2012. - Vol. 65. P. 2743-2750.
3. Ardan B., Slyvka Yu., Goreshnik E., Mys'kiv M. // Acta. Chim. Slov. - 2013. - Vol. 60, No.3. - P. 484-490.

## НОВІ НАНОМАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ

Бережницька О.С.<sup>1</sup>, Трунова О.К.<sup>1</sup>, Русакова Н.В.<sup>2</sup>, Савченко І.О.<sup>3</sup>, Роговцов О.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна

<sup>3</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

e-mail: olekberez@gmail.com

Значну увагу дослідників привертають до себе металополімери, які знаходять широке застосування як функціональні матеріали з цінними властивостями: електропровідні, люмінесцентні, напівпровідникові матеріали, каталізatori багатьох типів хімічних реакцій. Інтерес до цих матеріалів обумовлює розвиток досліджень з розробки нових методів синтезу металополімерів, по дослідженню їх будови та пошуку факторів, які впливають на фізико-хімічні характеристики матеріалів і дозволяють цілеспрямовано змінювати ці характеристики.

Дослідження координаційних сполук з люмінесцентними властивостями має як фундаментальний так і прикладний аспект. Перший пов'язаний із встановленням взаємозв'язку між складом, будовою та їх властивостями, інший - з використанням люмінесцентних комплексів в якості прекурсорів електролюмінесцентних матеріалів в органічних світлодіодах, люмінесцентних міток в біології та аналітичній хімії. Одним з найбільш перспективних класів речовин для створення електролюмінесцентних пристроїв є комплекси лантанідів з органічними лігандами, що пов'язано з електронною будовою цих металів, що дозволяє отримати монохроматичне випромінювання.

На жаль використання низькомолекулярних комплексів для створення органічних електролюмінесцентних матеріалів дещо обмежено, що пов'язано з низькою інтенсивністю люмінесценції, яка в свою чергу обумовлена агрегацією чи кристалізацією плівок. У зв'язку з цим постає питання необхідності синтезу макромолекулярних металокомплексів, в яких би усі функціональні групи лігандів були зв'язані з іонами металу.

На даний час серед комплексів лантанідів найкращі показники при використанні в якості електролюмінесцентних матеріалів були знайдені для  $\beta$ -дикетонатних, карбоксилатних і гідроксиднолінових комплексів. В даній роботі в якості об'єктів дослідження було вибрано  $\beta$ -дикетонатних, карбоксилатних і гідроксиднолінових комплексів. В даній роботі в якості об'єктів дослідження було вибрано  $\beta$ -дикарбонільні сполуки, а саме: 2-метил-5-фенілпентен-1-2,4-діон (mphpd), 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (dmhptd), аліл-3-оксобутаноат (alyl).

Синтез лігандів та комплексів лантанідів проводили за оригінальними методиками. На основі моно-комплексів були отримані їх метало полімери методом радикальної полімеризації. Кінетику полімеризації досліджували дилатометричним методом, в якості розчинника використовували диметилформамід, що дозволило не лише провести полімеризацію, але й досягти непоганих параметрів полімеризації.

Всі синтезовані сполуки було досліджено методами ІЧ-та ЯМР-спектроскопії, ЕСП, СДВ, термічним та хімічним аналізом, електронною мікроскопією, методом динамічного розсіювання світла. Проведено дослідження молекулярної люмінесценції в розчині та в твердому стані як для мономерних комплексів, так і для їх металополімерів. Сукупність фізико-хімічних методів аналізу дозволила встановити склад, будову та деякі властивості одержаних координаційних сполук.

Зміщення переходів в електронних спектрах поглинання дозволяють розрахувати параметри ковалентності зв'язку. Зміщення смуг в спектрах лантанідів при переході від однієї сполуки до іншої пов'язано з «нефелоксетичним ефектом» – зміною енергії 4f-орбіталей внаслідок їх розширення при утворенні ковалентних зв'язків між іонами лантаніду та лігандами. Смуги, що відповідають цим переходам, зміщені в довгохвильову область спектру у порівнянні з їх положенням у спектрах вільного іону. На основі електронних спектрів розраховані нефелоксетичний параметр та параметр ковалентности, значення яких свідчать про значний вклад ковалентної складової в зв'язок метал-кисень. Параметри досить добре корелюють, що дозволяє зробити висновок про те, що в ряду Pr<Nd<Sm<Eu<Ho<Er<Yb зі зростанням величин  $\delta$  та  $b^{1/2}$  зростає ковалентний внесок у зв'язок Ln-O. При цьому, по мірі зменшення іонного радіуса у даному ряду зростає міцність іонного зв'язку.

Встановлено, що реакційна здатність металокомплексів в реакціях полімеризації залежить від природи металу і для комплексів з mphpd зменшується в ряду Nd> Eu>Pr>Sm> Er. Це може бути пов'язано з найменшими стеричними ускладненнями, які виникають при полімеризації, та стійкістю комплексів. Методом динамічного розсіювання світла в розчині та методом електронної мікроскопії порошоків та плівок визначено розмірність мономерних та полімерних системи (10-80 нм залежно від розчинника) та показано, що як в розчині, так і в твердому стані та в плівках досліджувані комплекси є нанорозмірними.

На основі металополімерів сконструйовано планарну гетероструктуру ITO/PEDOT:PSS/[Ln(mphpd)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>/PVC/Al, Ln = Sm, Eu, Tb.

Таким чином, зважаючи на сукупність проведених досліджень та одержані результати, можна стверджувати, що одержані металополімери можуть бути використані в якості емісійних шарів в органічних електролюмінесцентних пристроях.



## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ВНЕПЛОСКОСТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Черний В.Я., Третьякова И.Н., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: v.chernii@gmail.com

Ранее нами разработаны методы синтеза дихлоридофталочинанатов циркония и гафния ( $PcMCl_2$ ) и их дигидроксо производных. Получение  $PcMCl_2$  основано на введении в реакционную смесь соединений, которые легко хлорируются, что позволяет получать с хорошими выходами дихлоридофталочинанаты высокой степени чистоты. Для получения дигидроксо фталочинанатов предложен метод гидролиза соответствующих  $PcMCl_2$  комплексов. С использованием  $PcMCl_2$ , их дигидроксо производных в качестве исходных соединений нами были синтезированы новые фталочинановые комплексы циркония и гафния с внеплоскостно координированными полифенолами и гидроксикислотами, бис( $\beta$ -дикарбонильными) и ди(карбоксилатными) лигандами. Показано, что в результате реакции  $PcMX_2$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $X = Cl, OH$ ) с  $\beta$ -дикарбонилами или карбоновыми кислотами образуются соответствующие бис-( $\beta$ -дикарбонилато) или дикарбоксилатофталочинанаты Zr и Hf (Рис. 1, реакции А). Также была открыта реакция лигандного обмена дикарбоксилатофталочинанатов Zr и Hf, которая приводит к образованию соответствующих внеплоскостно координированных полифенольных или бис( $\beta$ -дикарбонильных) фталочинанатов Zr и Hf (Рис. 1, реакции Б).

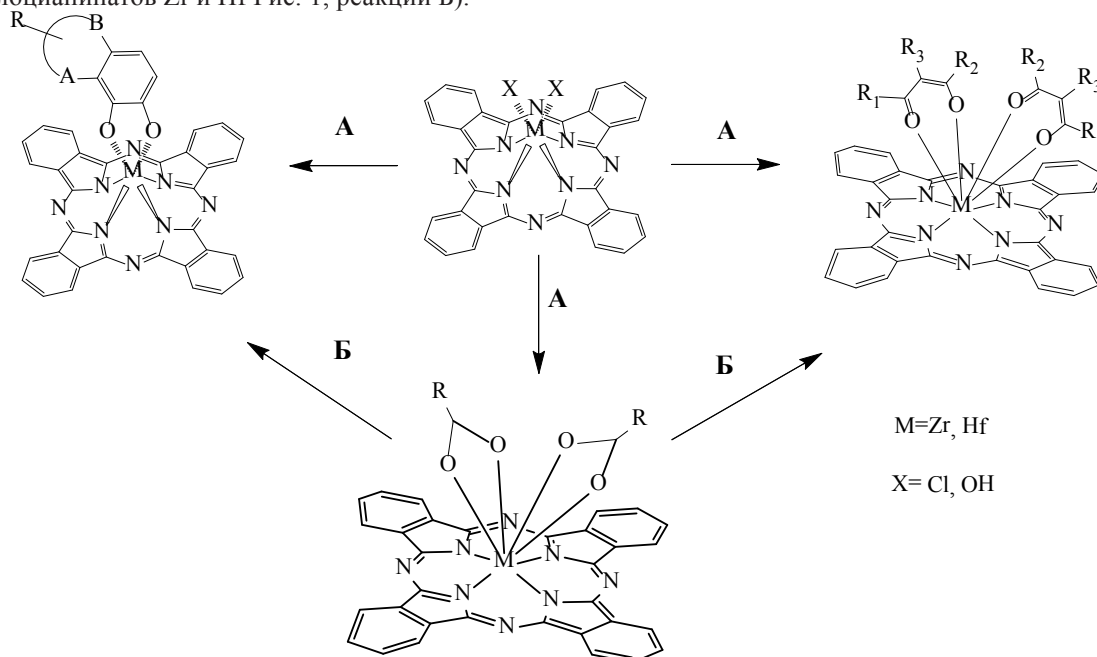


Рис. 1. Схема синтеза внеплоскостно координированных фталочинановых комплексов Zr и Hf.

Методами ЯМР, РСА и ЭСП доказано, что внеплоскостные лиганды всегда располагаются в цис-положении относительно центрального атома металла фталочинанового макроцикла. Показано, что, например, бис(добензоилметанато) фталочинанаты циркония и гафния имеют подобные рентгеноструктурные параметры, а также ЭСП и ПМР характеристики, что свидетельствует о близких химических свойствах ионов этих металлов.

Исследование флуоресцентных свойств полученных комплексов показало, что для фталочинанатов гафния с внеплоскостными лигандами характерна очень низкая интенсивность излучения. В случае смешанолигандных фталочинанатов циркония природа лиганда значительно влияет на флуоресцентные характеристики комплексов. Например, нами установлен низкий квантовый выход флуоресценции для  $PcMCl_2$ . При замещении атомов хлора на  $\beta$ -дикетонатные лиганды квантовый выход флуоресценции возрастает до двенадцати раз.

Также установлено, что природа внеплоскостных лигандов влияет на электрохимические и электрохромные свойства соединений. Для гибридных пленок на основе оксида титана и фталочинанатов Zr и Hf с  $\beta$ -дикарбонильными лигандами характерна повышенная фоточувствительность. Водорастворимые фталочинанаты Zr и Hf с карбоновыми кислотами и аминокислотами проявляют склонность к агрегатобразованию, они обладают высокой цитостатической активностью, а также склонностью к ингибированию процессов фибриллообразования белков.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Колотилов С.В.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>, Новоторцев В.М.<sup>2</sup>, Павлищук В.В.<sup>1</sup><sup>1</sup> *Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: svk001@mail.ru*<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация  
e-mail: m\_kiskin@mail.ru*

Пористые координационные полимеры (ПКП) 3d металлов рассматриваются как перспективные селективные сорбенты и катализаторы различных реакций. Селективность адсорбции в ПКП обусловлена как характеристиками пористой структуры таких сорбентов (в первую очередь, размером пор), так и наличием функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям с определенными субстратами. Эти факторы, наряду с наличием и характеристиками редокс-активных или кислотно-основных центров в кристаллической решетке ПКП, также определяют каталитическую активность таких соединений и селективность катализатора. Активными центрами могут быть как ионы металлов, так и функциональные группы лигандов. Преимущества ПКП перед сорбентами и катализаторами других классов заключаются в возможности относительно простого изменения пористой структуры, введения желаемых функциональных групп (в том числе хиральных групп для создания сорбентов для разделения оптически-активных веществ) или создания желаемых каталитически-активных центров.

Цель работы заключалась в исследовании влияния химического состава и строения ПКП на эффективность разделения оптических изомеров органических веществ и на каталитическую активность в органических (в том числе, электрохимических) реакциях.

Показано, что хиральные ПКП на основе лактатов, производных аминокислот или циклодекстрина способны разделять оптические изомеры спиртов (2-бутанола, 2-гексанола, 3-гексанола) при использовании в качестве носителей для колоночной хроматографии. Сорбционные характеристики ПКП в отношении чистых оптических изомеров 2-бутанола из газовой фазы согласуются с сорбционными характеристиками этих соединений при сорбции рацемата 2-бутанола из раствора. Разделение оптических изомеров на ПКП происходит эффективнее, чем на органических соединениях (лигандах), входящих в состав таких сорбентов. Эффективность разделения изомеров вторичных спиртов не коррелирует с размером молекулы такого спирта. Помимо исследования хроматографических колонок на основе ПКП разработан метод нанесения ПКП на плоские носители для создания пластин для тонкослойной хроматографии.

Изучена каталитическая активность ПКП, содержащих металлоостовы  $Cu_2$ ,  $Fe_2$ ,  $Fe_2Ni$  и бензолтрикарбоксилат, *трис*-(4-пиридил)пиридин или *трис*-(4-пиридил)триазин, в реакциях конденсации ароматических альдегидов с нитрометаном или малондинитрилом, а также этерификации или переэтерификации карбоновых кислот. Показано, что скорость исследованных реакций в большинстве случаев зависит от размера молекулы субстрата, что обусловлено ситовым эффектом. В то время, как ПКП с металлоостовом  $Fe_2$  активнее аналогичного комплекса с блоком  $Cu_2$  в реакции конденсации (что связано, вероятно, с разной Льюисовской кислотностью ионов металлов), в реакции этерификации карбоновых кислот наблюдается обратная активность этих катализаторов, что может быть вызвано блокированием ионов  $Fe^{3+}$ . Для подтверждения протекания реакций в порах ПКП проведен анализ доступности таких пор путем экспериментального исследования кинетики адсорбции, а также моделирования (методом молекулярной механики) диффузии в порах ПКП субстрата и продукта реакции.

Найдено, что редокс-активность ПКП в существенной мере предопределяется окислительно-восстановительными свойствами соединений, использованных для формирования полимерной структуры, что позволяет получать редокс-активные координационные полимеры с заданными значениями редокс-потенциалов. Разработаны методы исследования электрохимических свойств ПКП в гетерогенных условиях. В частности, показано, что нанесение ПКП на стеклоуглерод с помощью нанотрубок позволяет достичь более высокой обратимости редокс-процесса по сравнению с нанесением в чистом виде. Установлено, что каталитическая активность ПКП в реакциях дегалогенирования органических соединений определяется не только разницей значений редокс-потенциалов ПКП и субстрата, но и способностью таких катализаторов сорбировать субстраты.

*Результаты получены при финансовой поддержке совместными проектами Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 10-03-13(У), 03-03-14(У) и 14-03-90423).*

## EFFECT OF THE OUT-OF-PLANE LIGANDS ON THE ANTI-FIBRILLOGENIC ACTIVITY OF PHTHALOCYANINE COMPLEXES

Kovalska V.B.<sup>1</sup>, Chernii S.V.<sup>1</sup>, Losytskyy M.Yu.<sup>1</sup>, Chernii V.Ya.<sup>2</sup>, Tretyakova I.M.<sup>2</sup>, Yarmoluk S.M.<sup>1</sup>, Volkov S.V.<sup>2</sup><sup>1</sup>Institute of Molecular Biology and Genetics, NASU, Kyiv, Ukraine  
chernii.sv@gmail.com<sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, NASU, Kyiv, Ukraine

Macrocyclic coordinating complexes – phthalocyanines are intensively developed and widely studied for biomedical goals due to their high potential as photosensitizers for hematoporphyrin based photodynamic therapy. Later it has been shown that phthalocyanine complexes could strongly affect the pathological processes caused by proteins misfolding. These compounds are able to inhibit activity of prion proteins and suppress the formation of protein filamentous aggregates – amyloid fibrils, that is connected with the pathogenesis of human neurodegenerative diseases (Alzheimer, Parkinson diseases).

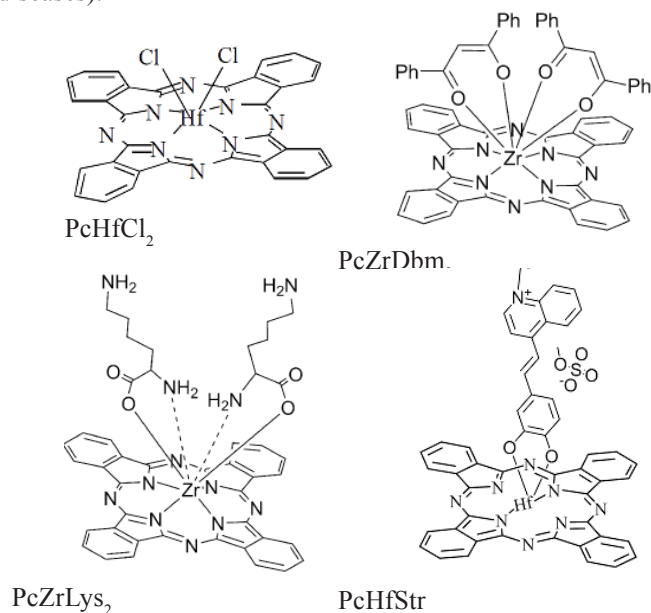


Fig. 1 Structure of phthalocyanine complexes.

the bulky ligands – dibenzoylmethanato group and lysine residues the inhibitory activity values were noticeably lower, i.e. 22% for PcZrDbm<sub>2</sub> and 58% for PcZrLys<sub>2</sub>. A higher inhibitory effect of lysine complex could be explained by the presence of amino groups that can interact with the protein carboxy groups or form the hydrogen bonds. The study of dose-dependent inhibition of insulin fibrils formation has shown the more than two orders of magnitude difference in the values of efficient inhibitor concentrations (IC<sub>50</sub>) for PcZrLys<sub>2</sub> and PcHfStr (estimated as 37±0.6 μM respectively).

The structure of the insulin aggregates formed in the absence and in the presence of phthalocyanines was studied by atomic force microscopy (AFM). It was shown that depending on the ligand nature the different kinds of insulin aggregates are formed as main reaction product. The complexes containing bulky out-of-plane ligands dibenzoylmethane and lysine redirect the fibrillization reaction and cause formation of protein aggregates of spherical shape. The complex PcHfCl<sub>2</sub> causes the formation of large-size insulin amorphous aggregate. Only in the presence of phthalocyanine with quinolinium styryl substituent the filamentous fibril structures are observed as main reaction product, but the amount and diameter of these fibrils are noticeably reduced comparing with those formed by free insulin.

The difference in the effect of phthalocyanine complexes shows the importance of the out-of-plane ligand for their anti-fibrillogenic properties. We suggest that characteristics of the ligand, i.e. its volume, charge, ability to bind with aminoacids residues could determine the choice of the binding site on the protein molecule and thus the structure of protein-phthalocyanine complex.

*This work was supported by STCU – NASU grant N 5972.*

1. Kovalska, V.B., Losytskyy, M.Y., Chernii, S.V., *etc* (2013) *Biopolymers and Cell*, 29 (6), pp. 473-479.

2. Kovalska, V., Losytskyy, M., Chernii, V., Volkova, K., *etc.* (2012) *Biorganic and Medicinal Chemistry*, 20 (1), pp. 330-334.

## STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN ARYL HEXACARBOXY IRON (II) CLATHROCHELATES AND ALBUMINS

Kovalska V.B.<sup>1</sup>, Kuperman M.V.<sup>1</sup>, Losytskyy M.Yu.<sup>1</sup>, Gumienna-Kontecka E.<sup>3</sup>, Voloshin Y.Z.<sup>4</sup> Varzatskii O.A.<sup>2</sup><sup>1</sup>Institute of Molecular Biology and Genetics, NASU, Kyiv, Ukraine<sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine<sup>3</sup>Chemical Faculty, Wrocław University, Wrocław, Poland<sup>4</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

e-mail: mvkuperman@gmail.com

The macrobicyclic cage complexes – iron (II) clathrochelates were recently discovered as biologically active compounds; they are efficient inhibitors of T-7 RNA polymerase [1] and anti-fibrillogenic agents [2]. The noticeable dependence of these properties on the nature of the ribbed substituents of clathrochelate molecules was shown; the compounds containing thio arylcarboxy groups possess the higher potency. Since the binding to blood transport proteins albumins to the large extend determines the distribution of biologically active compounds in organism, its characterization is of high importance. The formation of complex between di-arylcarboxy clathrochelates and albumins was earlier reported [3].

Here we present the study of the interaction between the compounds with high biological activity - hexa arylcarboxy clathrochelates (Fig. 1) with albumins by isothermal titration calorimetry (ITC), circular dichroism (CD), steady state and time resolved fluorescent spectroscopy. The used methods have shown the efficient binding of *o*-, *m*- and *p*- hexa carboxy clathrochelates to bovine (BSA) and human (HSA) serum albumins.

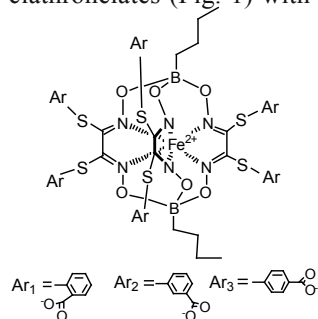


Fig. 1. Structure of *o*-(1), *m*-(2), *p*-(3) hexacarboxy clathrochelates.

According to ITC data the complexes of the *p*-isomer with BSA and HSA have same ligand to protein binding ratio about 1:1 and rather high values of complex formation Gibbs energy (22.7 and 20.6 kJ/mol respectively). The twice higher association constant value ( $K_a$ ) for BSA ( $9.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) comparing to HSA ( $4.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) is determined; besides the noticeable difference in contribution of intermolecular attraction forces and hydrophobic interaction into the formation of complex with BSA and HSA is suggested.

The presence of albumins results in the appearance of the bands in the CD spectra

Since these macrocyclic molecules are achiral when unbound we can conclude that binding to albumins causes the optical induction of the coordinated polyhedron. However the CD spectra of *o*-, *m*-, *p*- isomers significantly differ from each other (Fig 2), moreover their complexes with albumins have different sensitivity to the site specific protein binders ibuprofen and warfarine. We could suggest that multi-centered interactions are responsible for the complex formation between the clathrochelate molecule and protein binding site; besides *o*-, *m*-, and *p*- isomers possibly bind to the different sites of albumin molecule. For the *o*-hexacarboxy compound the binding to the ibuprofen-specific site is proposed.

The binding of the clathrochelates to albumins results in the quenching of the protein fluorescence intensity and decrease of its excited state lifetime. The emission quenching is very strong (in dozens times) for BSA containing two residues of fluorescent tryptophan and less pronounced for HSA (up to 7-8 times) containing only one tryptophan residue. The more substantial reducing of fluorescence excited state lifetime is also observed for BSA (in about 3.2 times), in contrast to about 1.3 times reduction observed for HSA. The changes of the proteins fluorescence could be explained either by the alterations of albumin molecules conformation induced by clathrochelate binding or by excitation energy transfer between tryptophan residue and clathrochelate chromophore. Thus we could suggest that the clathrochelate binding site is in the certain proximity to the “opened” Trp-134 residue of BSA. The use of methods complementing each other allows us the deeper insight on the mode of clathrochelate-albumin binding. We suggest that obtained results will be helpful for understanding of interaction of mid-size molecules with proteins.

This study was supported by IRSES (grant 295160) and RFBR – SFFR (grant 13-03-90459 / 53.4/043).

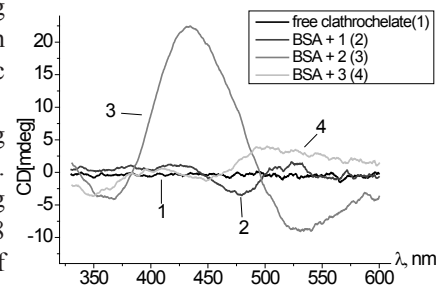


Fig.2 CD spectra of *o*-(1), *m*-(2), *p*-(3) hexacarboxy clathrochelates in BSA presence and of the free *m*-isomer

1. V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, V.V. Negrutcka, *etc* (2013) Journal of Inorganic Biochemistry 124: 42–45.
2. V.B. Kovalska, M.Yu. Losytskyy, O.A. Varzatskii, *etc* (2014) Bioorg. Med. Chem. 22: 1883–1888.
3. M.Y. Losytskyy, V.B. Kovalska, O.A. Varzatskii, *etc* (2013) Journal of Fluorescence 23:889–895.

MULTIPLE NON-COVALENT INTERACTIONS IN THE ION PAIRS  
OF 1,3-DIALKYLIMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS

Marekha B.A.<sup>1,2</sup>, Filatov Ya.I.<sup>1</sup>, Idrissi A.<sup>2</sup> Kalugin O.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine,  
e-mail: onkalugin@gmail.com*

<sup>2</sup>*LASIR, University Nord de France, Lille 1, Bât. C5, 59655, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France*

Room temperature ionic liquids (RTILs) which constitute a class of organic ionophores with melting points typically below 100 °C and often even below room temperature are gaining more and more attention from researchers of various domains. It is the tunability and versatility of their properties that makes them so attractive and promising in terms of application and fundamental research.

In the field of electrochemical devices, where RTILs are used as the main part of electrolyte component, they are generally mixed with molecular solvents. In this regard, a proper understanding of the subtle peculiarities of the structure of representative ionic species, particularly of the ion aggregates, is of key importance. Ion pair seems to be the major motif that determines structural organization of ionic subsystem.

In this work we present the results of quantum-chemical investigation of weak noncovalent interactions in ion pairs of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BmimBF<sub>4</sub>), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BmimPF<sub>6</sub>), 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (BmimTfO), and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BmimTFSI). The optimized geometries of the lowest energy configurations were found at the M06-2x/6-311++G(d,p) level of theory. An example of the most stable BmimBF<sub>4</sub> ion pair is shown in Fig. 1. The electron density distribution was subsequently rationalized in the framework of QTAIM [1] and NCI [2] approaches.

It was established that multiple short contacts exist between atoms of the counterions in the structure of ion pairs. Among them both attractive interactions (of H-bond like nature) and weak dispersive ones are found. All these bonding sites are localized at imidazolium ring atoms and at the adjacent alkyl ones of Bmim<sup>+</sup> cation and at fluorines of anions (and oxygens in case of TFSI<sup>-</sup> anion). The number of such non-covalent interactions correlates with stability of a given configuration, i.e. the lowest energy configurations have the highest number of the interaction paths.

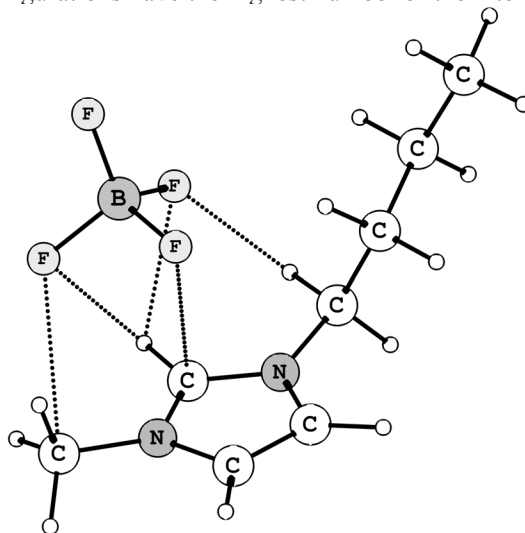


Figure 1. Geometry of the most stable configuration of BmimBF<sub>4</sub> ion pair. The most important noncovalent interactions between atoms of the counterions are shown with dotted lines.

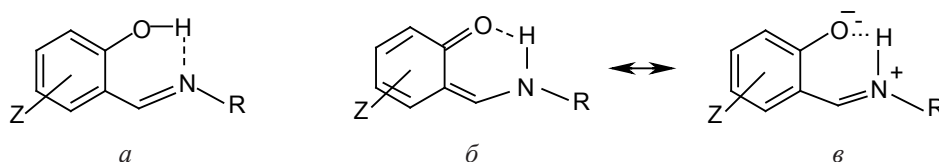
1. R.F.W. Bader. *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 9.
2. E.R. Johnson, S. Keinan et al. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С САЛИЦИЛИДЕНАЛКОГОЛЬМИНИМИ

Абраменко В.Л.<sup>1</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточноукраинский национальный университет им. В.Даля, Луганск,  
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва  
 e-mail: abramenko@lds.net.ua

Алкогольмины, производные ароматических *o*-гидроксиальдегидов и моно-, ди- или трехатомных аминокспиртов, могут существовать в кристаллическом состоянии и в растворах органических растворителей в виде индивидуальных таутомеров (*a*, *b*, *в*) или их равновесных смесей, что позволяет получать на их основе комплексы разного типа и строения – аддукты, или молекулярные комплексы (МК), в структуре которых лиганды координированы в виде нейтральных молекул, и внутрикомплексные соединения (ВКС), в которых лиганды координируются в виде анионов депротонированного фенол-иминного таутомера (*a*).



Фенол-иминный таутомер (*a*) Хинойдная (*b*) и цвиттер-ионная (*в*) резонансные ормы кето-аминного таутомера

В литературе представлены сведения лишь о внутрикомплексных соединениях диоксомолибдена(VI) с замещенными салицилиденмоноэтанолимидами ( $R = CR^1R^2CH_2OH$ ) состава  $[MoO_2L]$  и  $[MoO_2L \cdot D]$  ( $D$  - нейтральная донорная молекула:  $H_2O$ , ДМСО, ДМФА, спирты). Авторы на основании результатов ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований пришли к выводу об их мономерном строении. Октаэдрическое строение последних было подтверждено нами рентгеноструктурным анализом сольватов (1:1) диоксо(3,5-дихлор- и 3-метоксисалицилиденмоноэтанолиминато)молибдена(VI) с метанолом ( $D = CH_3OH$ ). Установлено, что молекулы в структуре комплекса попарно объединены в centrosymmetric псевдодимеры почти линейными (угол  $ONO 169(2)^\circ$ ) межмолекулярными водородными связями. Псевдодимерные структуры были определены и в аналогичных комплексах диоксомолибдена с 2-(салицилиденамино)- и 2-(3-метоксисалицилиденамино)-2-метил-1-пропанолом ( $D$  - имидазол или 3-метилпиразол). Установлено также, что комплекс  $[MoO_2L'] \cdot CH_2Cl_2$  ( $H_2L' = 2\text{-}\{(2\text{-гидрокси-1-нафтил)метилденамино}\}$ бутанол) имеет полимерное строение вследствие образования полимерных цепочек  $\dots Mo=O \dots Mo=O \dots$ . Напротив, комплекс  $[MoO_2L' \cdot D]$  ( $D =$  молекула пиридина) мономерен, а в случае  $D = 4,4'$ -бипиридин образуется биядерный комплекс, в котором нейтральная молекула бипиридина играет роль мостика, объединяющего два фрагмента  $[MoO_2L']$ .

В целях расширения информации о строении комплексов диоксомолибдена(VI) с алкогольимидами осуществлен синтез 10 новых соединений диоксомолибдена(VI) с *o*-оксиазометинами, производными салициловых и 2-гидроксинафтойного альдегидов и *трис*-(гидроксиметил)аминометана ( $R = C(CH_2OH)_3$ ), состава  $[MoO_2(L) \cdot D]$  ( $D = CH_3OH, H_2O$  или ДМФА); строение четырех из них ( $Z = 3-NO_2, 3-OCH_3$  и 5,6-цикло- $C_4H_4$ ) определено методом РСА. Установлено, что в структуре комплексов лиганды проявляют тридентатную функцию и координированы через два атома кислорода фенольных и спиртовых гидроксильных групп одной из трех спиртовых ветвей и атом азота дважды депротонированных анионов  $L^{2-}$ . Два типа межмолекулярных ВС объединяют молекулы комплексов в супрамолекулярный полимер.

Впервые получены МК диоксодихлорида молибдена(VI) с салицилиденалкогольимидами  $MoO_2Cl_2 \cdot 2H_2L$ . На основании результатов элементного анализа, ИК спектроскопических исследований и с учетом литературных данных предположено их мономерное октаэдрическое строение с координацией лигандов через карбонильный атом кислорода хинойдной таутомерной формы.

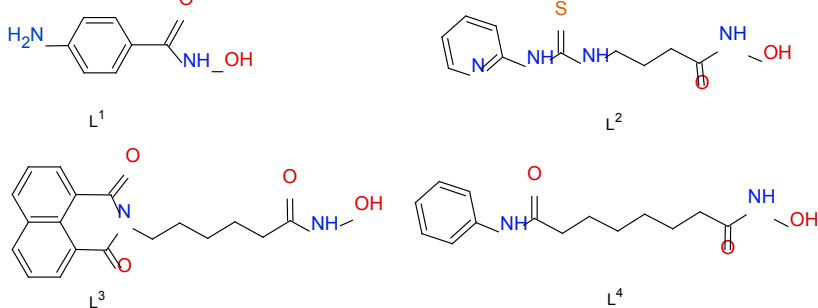
## ГІДРОКСАМОВІ КИСЛОТИ ЯК ЛІГАНДИ КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ ТА ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

Бабічук І.В.<sup>1</sup>, Орисик С.І.<sup>1</sup>, Орисик В.В.<sup>2</sup>, Зборовський Ю.Л.<sup>2</sup>, Вовк М.В.<sup>2</sup>, Пехньо В.І.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: vashki777@rambler.ru

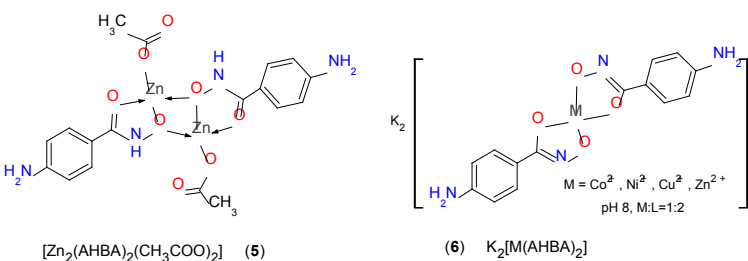
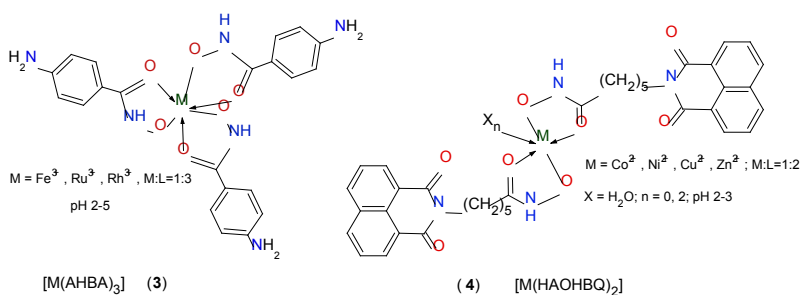
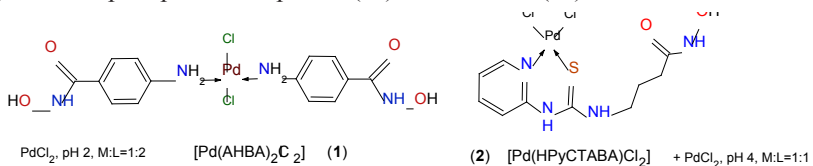
<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна  
e-mail: zborovsky@ioch.kiev.ua

Гідроксамові кислоти (ГК) загальної формули R-(C=O)-NHON є ефективними хелатуючими лігандами завдяки сприятливому розташуванню в їх молекулах карбонільної (C=O) та оксимної (N-OH) функціональних груп. З іонами перехідних і платинових металів ГК утворюють стійкі комплексні сполуки з п'ятичленими хелатними металоциклами, до складу яких вони входять як O,O'-бідентантні ліганди в моно- (гідроксамато-), або бідепротонованій (гідроксимато-) формі. Дослідження реакцій комплексоутворення ГК з біологічно важливими іонами металів (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) сприяють розумінню процесів взаємодії металовмісних ензимів з інгібіторами, а з платиновими металами (Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) – для дизайну сполук, що інгібують



реплікацію ДНК.

В ролі хелатоутворювачів нами використано наступні функціонально заміщені гідроксамові кислоти: 4-аміно-N-гідросибензамід (L<sup>1</sup>), N-гідросіамід-3-(піридин-2-іл)-тіоуреїдобутанова кислота (L<sup>2</sup>), а також відомі протипухлинні препарати «Scriptaid» (L<sup>3</sup>) та «SAHA» (L<sup>4</sup>).



з іонами Ru<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> L<sup>1</sup> і L<sup>3</sup> координуються в монодепротонованій формі, утворюючи гідроксаматні комплекси 3–5. Підвищення рН до 7–8 сприяє їх бідепротонуванню з утворенням гідроксиматів 6. В залежності від природи металу центральний іон формує плоский квадрат (Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>), тетраedr (Zn<sup>2+</sup>) або октаedr (Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>).

металоциклами, до складу яких вони входять як O,O'-бідентантні ліганди в моно- (гідроксамато-), або бідепротонованій (гідроксимато-) формі. Дослідження реакцій комплексоутворення ГК з біологічно важливими іонами металів (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) сприяють розумінню процесів взаємодії металовмісних ензимів з інгібіторами, а з платиновими металами (Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) – для дизайну сполук, що інгібують

Незважаючи на високу комплексоутворюючу здатність, ГК є складними для дослідження об'єктами, оскільки здатні утворювати з одним і тим самим іоном одночасно декілька комплексів різного складу та будови. Тому більшість публікацій присвячено дослідженню комплексоутворення в розчинах, і відомо порівняно небагато робіт, в яких комплексні сполуки виділені в кристалічному стані та досліджені спектральними методами. Нами виділено в твердому стані низку комплексів L<sup>1</sup>–L<sup>4</sup> з іонами Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> з N- (1), N,S- (2) та O,O'-координацією (3–6). Методами ІЧ, ЕСП, ЯМР <sup>1</sup>H (<sup>13</sup>C), термогравіметрії встановлено склад і будову та досліджено їх термічну стійкість. Показано, що координація ГК до іона металу залежить від природи металу та умов синтезу. Так, паладій, як «м'яка кислота» Пірсона, координує ГК переважно «м'якими основами», утворюючи комплекси 1, 2. При цьому L<sup>1</sup> і L<sup>2</sup> входять до складу комплексів в нейтральній формі. При взаємодії

## ГІБРИДНІ СПОЛУКИ КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ З ОКСОМОЛІБДАТАМИ

Бувайло Г.І., Маханькова В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: halyna.buvailo@gmail.com

Гібридні матеріали на основі поліоксометалатів привертають значну увагу як адсорбенти та магнітні матеріали і можуть бути застосовані в медицині, оптиці, фотохімії. Зокрема, здатність виступати агентами-переносниками електронів та протонів сприяє використанню таких сполук в каталізі реакцій як окисно-відновного, так і кислотного типу.

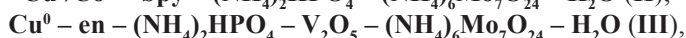
Основним методом одержання сполук, що містять у своєму складі поліоксометалати, є гідротермальний синтез, який має ряд технологічних складнощів. Тому актуальною задачею є пошук простих та ефективних методик синтезу.

Метою даної роботи було з'ясування принципової можливості утворення гетерометалічних сполук, що містять Мо, в умовах прямого синтезу, який полягає в одержанні комплексів в одну технологічну стадію, виходячи з металів або їх оксидів. Одним з ключових завдань було визначення впливу джерела Мо, співвідношень вихідних компонентів та температури проведення синтезу на склад продуктів взаємодії.

Було досліджено такі системи:



де L = 1,10-фенантролін (phen), 2,2'-дипіридил (bpy), 5,5'-диметил-2,2'-дипіридил (5,5'-Me<sub>2</sub>bpy),  
4,4'-диметил-2,2'-дипіридил (4,4'-Me<sub>2</sub>bpy);



en = етилендіамін,

з яких одержано ряд сполук, що охарактеризовані за допомогою елементного аналізу, ІЧ, ЕПР спектроскопії та РСтА.

При використанні традиційних методів синтезу на утворення аніонів певної ядерності впливає рН вихідної реакційної суміші. В умовах гідротермального та прямого синтезу вже не можна так чітко передбачити тип оксоаніону в отримуваних продуктах. У даній роботі взаємодія у реакційних сумішах відбувалася без контролю кислотності реакційних сумішей.

Методом ЕПР спектроскопії встановлено, що фрагменти [CuL<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> утворюються одразу після початку розчинення металічної міді, зберігаються до кінця реакції та у кристалічному стані. При цьому взаємодія відбувається без відновлення сполук молібдену(VI). До складу гетерометалічних сполук входять похідні моно- та димолібдату, а також аніони Страндберга, Кеггіна та його тришапкова похідна, яка зустрічається досить рідко.

У випадку bpy як ліганду в системі I аніон Кеггіна PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> перебудовується в аніон Страндберга P<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>23</sub><sup>6-</sup>, а при використанні інших лігандів гетерополіаніон руйнується з утворенням похідних простих форм молібдатів. Використання системи II також дозволяє одержувати гетерометалічні сполуки, що містять у своєму складі аніон P<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>23</sub><sup>6-</sup> (рис.1.), при цьому побічні продукти не утворюються та значно зменшується час взаємодії.

Оптимальним джерелом молібдену для даних умов був обраний амоній парамолібдат як дешевий, доступний та добре розчинний у воді вихідний компонент.

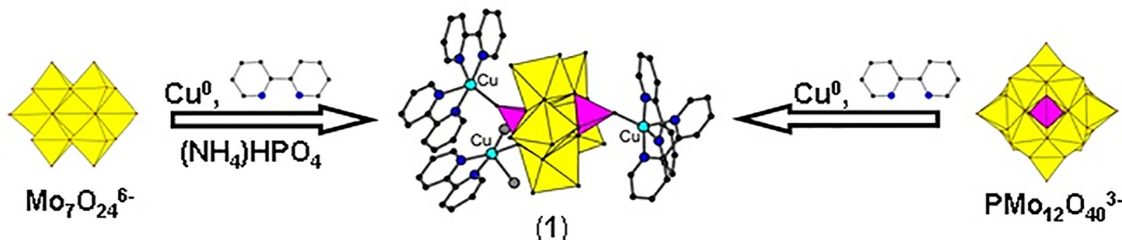


Рис.1. Одержання сполуки  $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1), виходячи з різних Мо-вмісних аніонів

**СИНТЕЗ НОВЫХ АНКЕРНО-ЛИНКЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $\Omega$ -МЕРКАПТОАЛКАНАРЕНОВ И ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

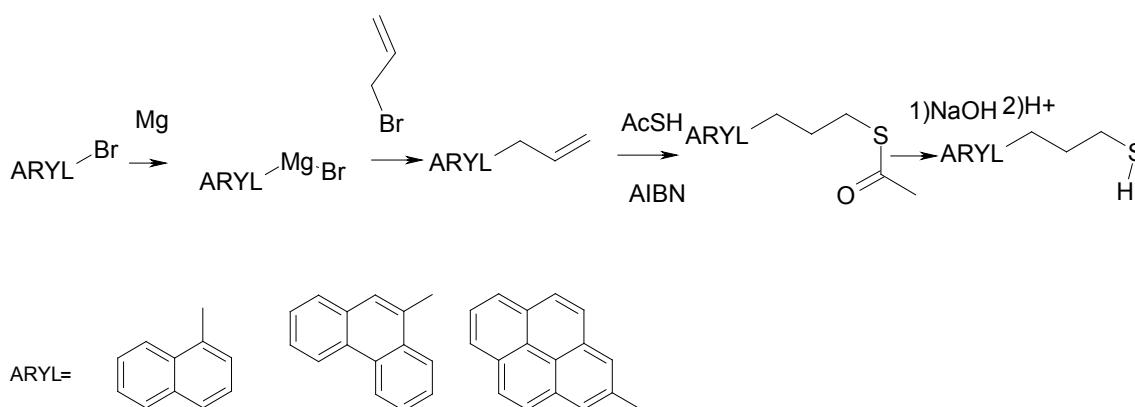
Варзацкий О.А.<sup>1</sup>, Оранский Д.А.<sup>1</sup>, Черненко Н.В.<sup>1</sup>, Марченко А.А.<sup>2</sup>, Волков С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

e-mail: connector9@gmail.com

Модификация углеродных материалов с целью изменения свойств поверхности материала, иммобилизации молекул, обладающих функциональными свойствами (каталитическими, сенсорными и др.) необходима для создания упорядоченных наноструктур, гибридных материалов – модифицированных электродов, селективных сорбентов и сенсоров. Если нет общих методов прямой химической модификации графитоподобных поверхностных структур, то есть возможность модификации этих поверхностей  $\pi$ -стекинговым взаимодействием с полициклическими ароматическими соединениями с образованием паркетоподобных фаз. В этом случае представляет интерес дизайн анкерно-линкерных соединений, содержащих анкерную группу полициклический арил, который связывается с углеродной поверхностью линкер-алкильной цепью для последующей иммобилизации целевого соединения. Такими соединениями являются (3-меркаптопропил)арены, ряд которых был синтезирован по общей схеме:



В ходе синтеза обнаружена необычная неописанная обратимость реакции радикального тиолирования аллиларенов



Полученными соединениями модифицировали такие углеродные материалы как сажа, активированный уголь и атомно-гладкий графит.

Исследованы сорбция на угле, сорбционные и электрохимические свойства полученных модифицированных материалов. Проведены исследования сканирующей туннельной микроскопии соединений на атомно-гладких поверхностях графита и золота.

Такие соединения перспективны для получения тиол-содержащих углеродных материалов, способных к дальнейшей химической иммобилизации реакциями по тиольной группе, в частности, для иммобилизации электрокаталитически активных галоген-клатрохелатов в создании новых электродных материалов.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК УРАНІЛ-ЙОНУ З ПОХІДНИМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Вашенко О.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: sania-v@ukr.net

Координаційні сполуки ураніл-йону з полідентатними гідрофобнимим лігандами є цікавими об'єктами дослідження у зв'язку з необхідністю вдосконалення процесів переробки і розділення компонентів ядерного палива. Дослідження люмінесцентних властивостей ураніл-йону є цікавим з точки зору розробки нових методик кількісного і якісного визначення урану. Також комплекси урану в низьких ступенях окиснення здатні виступати у якості каталізаторів реакцій маленьких молекул, таких як CO, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Також відомі приклади каталізу ураніл-йонем процесів полімеризації лактонів.

Оскільки ураніл-йон є сильною кислотою Льюїса, він проявляє високу спорідненість до оксигеновмісних лігандів. У своїй роботі ми дослідили поведінку O,N<sub>x</sub>O-хелатних лігандів, де гідроксильні-, оксифенільні-, та карбоксильні групи використовувались у якості кисневмісних фрагментів, які пов'язуються від одного до чотирьох 1,2,4-триазольних груп.

Було показано, що дані сполуки утворюють з ураніл-йонем комплекси складу M:L 1:1. В усіх випадках спостерігається депротонування гідроксильних та карбоксильних груп з утворенням x+1 хелатних циклів (Рис. 1). Виходячи з цього можна зробити висновок, що досліджувані ліганди можуть утворювати достатньо стійкі комплексні сполуки. Тому нами було вирішено більш детально дослідити ці лігандні системи.

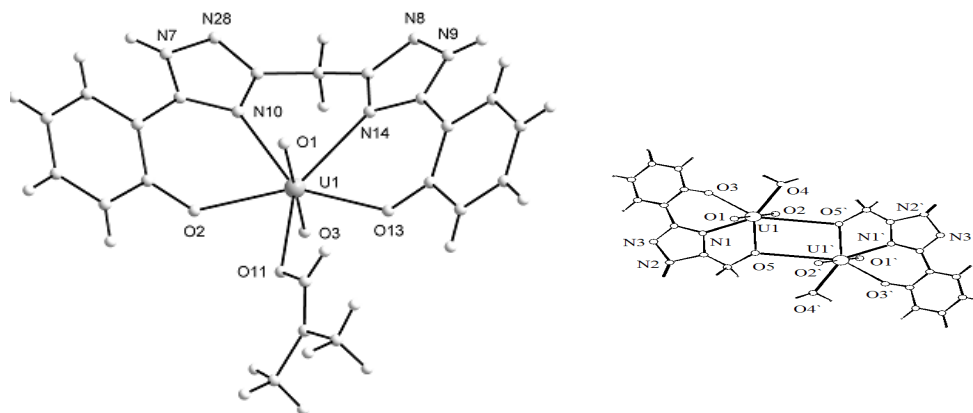


Рис. 1 Моноядерний комплекс уранілу з 3,3'-(2,2'-дигідроксифеніл)-ди-1,2,4-триазолом (а) та біядерний компелкс уранілу з 3-(2-оксифеніл)-5-гідроксиметил-1,2,4-триазолом (б)

Слід зазначити, що комплекси карбонових кислот можуть бути отримані безпосередньо з відповідних складних ефірів. Також нами було показано, що гідроліз відбувається за рахунок саме ураніл-йону, оскільки процес гідролізу може проходити як у присутності сильної нітратної кислоти, так і у присутності слабкої оцтової (утворюються в процесі комплексоутворення). Ймовірно це можливо через проміжну координацію молекули ліганду через карбонільні групи.

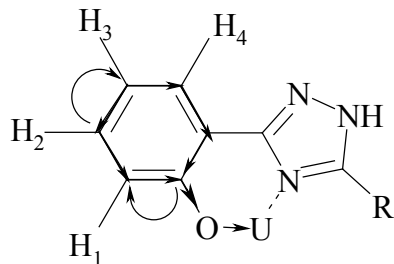


Рис. 2 Розподіл електронної густини в молекулі 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолу

Дослідження O,N<sub>x</sub>N-лігандних систем показало, що такі сполуки здатні утворювати комплекси зі співвідношенням метал-ліганд 1:1 та 1:2. Крім того, у випадку координації у співвідношенні 1:2 N-фрагмент однієї з молекул ліганду не бере участь в утворенні координаційних зв'язків, про що свідчать дані ЯМР-спектроскопії. Ліганди з дентатністю більше ніж три утворюють лише комплекси зі співвідношенням метал-ліганд 1:1.

Утворення координаційних зв'язків з ураніл-йонем призводить до перерозподілу електронної густини в молекулі ліганду, про що свідчать дані ЯМР-спектрів. Так, можна спостерігати зсув NH-протонів триазольних груп у більш слабе поле та звуження його сигналу, у порівнянні з некоординованою молекулою. Також спостерігається зникнення сигналу оксифенільного протону внаслідок його депротонування. Протони H1, H2 і H4 (Рис. 2) зазнають зсуву у більш сильне поле за рахунок відтягування електронної густини по системі σ-зв'язків на атом урану, сигнал H3 зсувається у більш слабе поле за рахунок позитивного мезомерного ефекту від депротонованої гідроксильної групи.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ ТРИХЛОРОТРИ- $\mu$ -КАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ АДАМАНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

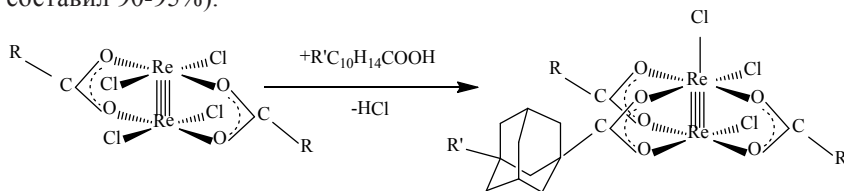
Величко О.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепротровск, Украина  
e-mail: ad010581@mail.ru

Как было показано в наших предыдущих исследованиях несимметричность тригалогенотри- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) приводит к тому, что в настоящий момент получено лишь небольшое количество соединений с четверной связью металл-металл и тремя мостиковыми карбоксилатными группами.

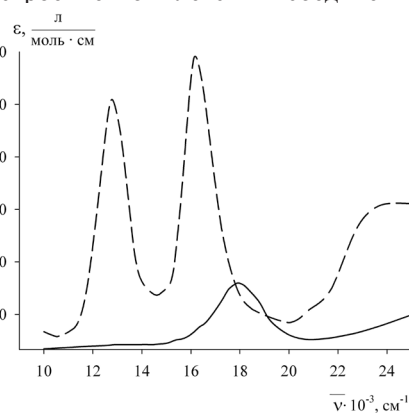
Такая особенность подтверждается и для комплексных соединений рения(III) с производными 1-адамантакарбонной кислоты. Так, для 3-производных 1-адамантакарбонной кислоты (АКК) не удалось получить соответствующие трихлоротри- $\mu$ -адамантилкарбоксилаты дирения(III), поскольку такие несимметрические соединения с тремя объёмными каркасными лигандами являются неустойчивыми и при реакции транс-тетрахлориди- $\mu$ -адамантилкарбоксилатов дирения(III) с соответствующими АКК образуются соответствующие соединения с четырьмя карбоксилатными группами в лигандном окружении кластера  $Re_2^{6+}$ .

Получить тригалогенотри- $\mu$ -карбоксилаты дирения(III) с АКК удалось лишь при использовании в качестве исходных веществ алкильных производных путем взаимодействия транс- $Re_2(RCOO)_2Cl_4$ , где  $R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, (CH_3)_3C$ , с 3- $R'C_{10}H_{14}COOH$ , где  $R' = HO-, HOOC-$  при мольном соотношении 1:1 в хлороформе или 1,2-дихлорэтано кипятием в инертной атмосфере, получая смешанолигандные комплексные соединения дирения(III) (выход составил 90-95%).



Полученные  $Re_2(HOCC_{10}H_{14}COO(RCOO)_2)Cl_3$  хорошо растворимы в полярных растворителях, не растворимы в неполярных растворителях, воде. Синтезированные  $Re_2(HOCC_{10}H_{14}COO(RCOO)_2)Cl_3$  являются нерастворимыми в воде, минеральных кислотах и органических растворителях. Состав и строение комплексных соединений установлен с помощью элементного анализа, ИК- и ЭСП-спектроскопии.

Анализ полученных ранее данных ЭСП показал, что при взаимодействии транс-тетрахлориди- $\mu$ -алкил-карбоксилатов дирения(III) с соответствующей кислотой в видимой области происходит исчезновение полосы поглощения при  $\approx 12820 \text{ см}^{-1}$  и гипсохромный сдвиг второго максимума поглощения до  $\approx 17985 \text{ см}^{-1}$  с уменьшением его интенсивности. Аналогичное изменение спектральной картины наблюдается при взаимодействии транс- $Re_2(CH_3COO)_2Cl_4$  и  $HOCC_{10}H_{14}COOH$  (рис.1), что, согласно литературным данным, характеризует замещение одного экваториального хлоридного лиганда на мостиковую карбоксилатную группу в лигандном окружении кластера  $Re_2^{6+}$  с получением соответствующих смешанолигандных трихлоротри- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III). Для синтезированных соединений в ИК-спектрах наблюдается наличие интенсивной, слабо расщепленной полосы колебания с максимум в области  $1420-1470 \text{ см}^{-1}$  – полоса  $\nu_s(CO)$  координированной карбоксильной группы, которая свидетельствует о мостиковой координации карбоксилатных групп к фрагменту  $Re_2^{6+}$ . Таким образом, проведено исследование взаимодействия транс-тетрахлориди- $\mu$ -алкилкарбоксилатов дирения(III) с 3-производными адамантанкарбонных кислот, в результате чего были определены оптимальные условия и впервые выделены в индивидуальном состоянии трихлоротри- $\mu$ -карбоксилаты со смешанным алкильным и адамантильным лигандным окружением.



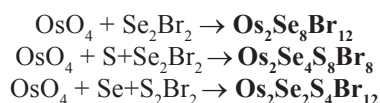
## СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА НОВИХ ХАЛЬКОГЕНБРОМІДІВ ОСМІЮ

Волков С.В.<sup>1</sup>, Баранець С.О.<sup>1</sup>, Янко О.Г.<sup>1</sup>, Харьковова Л.Б.<sup>1</sup>, Демченко П.Ю.<sup>2</sup>, Гладішевський Р.Є.<sup>2</sup><sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України ім. В.І. Вернадського, Київ, Україна<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І.Я. Франка, Львів, Україна

e-mail: svyatium@mail.ru

Незважаючи на значні успіхи в синтезі та дослідженні властивостей халькогенгалогенідів d-металів, халькогенгалогеніди осмію представлені лише незначною кількістю сполук, а саме тіо- та селенохлоридами осмію. Серед змішаних по халькогену відомо кілька тіоселенохлоридів осмію, представлених нами раніше [1,2]. Халькогенброміди осмію практично не досліджені і представлені лише двома сполуками **OsS<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>** та **OsSe<sub>2</sub>Br<sub>12</sub>** [3]

Взаємодією осмії (VIII) оксиду **OsO<sub>4</sub>** із бромідами халькогенів при надлишку халькогену одержано 3 нових халькогенгалогеніди осмію – сененобромід та тіоселеброміди. Їх склад визначено методами рентгенофлуоресцентного та локального рентгеноспектрального аналізу, будова – спектроскопічними методами (ІЧ, КРС), а кристалічна структура – за допомогою РСА (метод полікристалу). Синтези проводились при 100 °С, у відповідності до схем реакцій:



Комплекси **Os<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Br<sub>8</sub>** та **Os<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>12</sub>** отримані у вигляді чорних дрібнокристалічних порошоків, стійких до вологи атмосферного повітря. При тривалому зберіганні піддаються «старінню» – частковому розкладу, з виділенням селену на поверхні зразка. Результати рентгенівського фазового аналізу засвідчили індивідуальність отриманих фаз та показали, що для сполук, синтезованих в аналогічних системах при 200 °С утворені сполуки розкладаються, тобто халькогенброміди осмію при даній температурі є нестійкими.

Для комплексу **Os<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Br<sub>8</sub>** вдалося провести визначення кристалічної структури та отримати модель загальної будови сполуки. Комплекс кристалізується у моноклінній сингонії, a=10.2019 Å, b=15.2417 Å, c=7.9679 Å, β=105.6920°. Структуру першого тіоселеноброміду осмію можна представити у вигляді біядерних молекулярних комплексів Br<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>OsS<sub>8</sub>Se<sub>2</sub>OsBr<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub> (рис. 1).

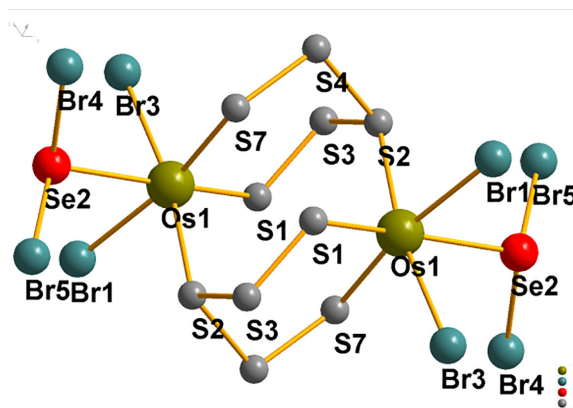


Рис. 1. Модель структури першого тіоселеноброміду осмію

Співвідношення атомів S:Se у фрагменті S<sub>8</sub>Se<sub>2</sub>, їх кількість і розміщення носить статистичний характер. Так, оскільки дана структура молекулярна, то в одній елементарній комірці в даному угрупованні можуть знаходитись виключно атоми сульфуру, а в іншій – атоми сульфуру і селену у різних співвідношеннях, наприклад S<sub>9</sub>Se, S<sub>8</sub>Se<sub>2</sub>, S<sub>7</sub>Se<sub>3</sub>. Атоми селену можуть знаходитись у положеннях S1, S2, S7. Для комплексу **Os<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>12</sub>** на основі складу і спектроскопічних даних структуру можна представити аналогічною до будови відомого селеноброміду рутенію Ru<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>, тобто біядерного кластера (Br<sub>2</sub>Se)Br<sub>2</sub>Os(μ-S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)(μ-SBr<sub>2</sub>)OsBr<sub>2</sub>(SeBr<sub>2</sub>).

1. С.В. Волков, Р.Е. Гладішевський, Ю.В. Миронов и др. // Коорд. химия. **2012**, 38, 3, 179-184.
2. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -3. -P. 191-196.
3. Пехньо В.И., Фокина З.А., Волков С.В. // Журн. неорг. хим. – 1988, 33, 5, 1214-1219

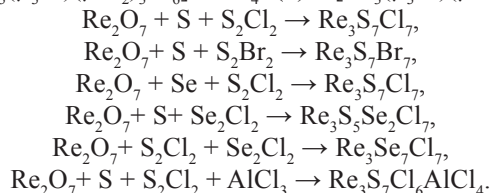
## СЕМЕЙСТВО ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДНЫХ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ РЕНИЯ

Волков С.В., Субботин В.В., Харьковская Л.Б., Янко О.Г.

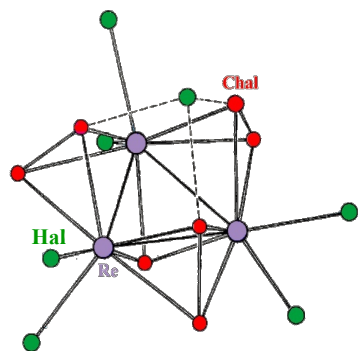
*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

Взаимодействием  $\text{Re}_2\text{O}_7$  с галогенидами халькогенов зафиксированы халькогенгалогенидные трехъядерные кластерные комплексы рения (V) типа  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ , которые согласно данным рентгеноструктурного анализа построены из ионных пар  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$  (где Chal – S, Se; Hal – Cl, Br,  $\text{AlCl}_4$ ).

В среде галогенидов халькогенов получены комплексы  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$  (1),  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$  (2),  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$  (3),  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{Cl}_6]^+\text{AlCl}_4^-$  (4) и  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_{1,2}\text{Se}_{0,8})_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$  (5) по схемам:



Соединения 1-4 имеют ось симметрии третьего порядка, проходящую через центр треугольного кластера  $\text{Re}_3$  (перпендикулярно его плоскости), а также через анион и «шапочный» лиганд  $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ , находящиеся, соответственно, над и под плоскостью треугольного металлоостова. Остальные шесть атомов халькогенов образуют три перхалькогенидных мостика  $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$ , расположенные по одному атому халькогена с каждой стороны плоскости треугольника  $\text{Re}_3$ , другие три атома располагаются над этой плоскостью, образуя полость для анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ).



В растворе серы в монохлориде селена образуется комплекс 5 аналогичного строения, в котором удалось зафиксировать совместную координацию атомов рения атомами серы и селена. Однако, из-за изоморфного замещения части атомов серы в перхалькогенидных мостиковых лигандах на селен, комплекс теряет ось симметрии.

Среднее расстояние Re–Re в соединениях от 2,693 до 2,701 Å, что соответствует одинарной связи металл–металл. Координационное число для рения равно 9.

В КРС- и ИК-спектрах полученных трехъядерных халькогенгалогенидных комплексов колебания связей Re–Re находятся в области 280-295  $\text{cm}^{-1}$  колебания связей S–S – 460-560  $\text{cm}^{-1}$  к колебаниям связей Re–Cl можно отнести частоты в областях 100-185, 210-220, 300-320  $\text{cm}^{-1}$ , а к колебаниям Re–S – 180, 215, 245-270, 345-390  $\text{cm}^{-1}$ . В области 240-260  $\text{cm}^{-1}$  находятся колебания связей Se–Se.

Исследованы каталитические свойства трехъядерного тиохлорида  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  и некоторых его производных в реакции гидрирования *m*-нитробензойной кислоты (*m*-НБК) в *m*-аминобензойную (*m*-АБК) в водных и диметилформамидных растворах. Наивысший выход *m*-АБК, равный 96 % за 2 часа, зафиксирован в случае применения  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  в водном растворе при температуре 70°C и давлении водорода 0.1 МПа.

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНЕФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ С  
2,2'-БИПИРИДИНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ. О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ  
КОМПЛЕКСОВ *цис*-[SiF<sub>4</sub>(2,2'-Bipy)] И *цис*-[SiF<sub>4</sub>(1,10-Phen)]**

Гельмбольдт В.О.<sup>1</sup>, Анисимов В.Ю.<sup>1</sup>, Фонарь М.С.<sup>2</sup>, Кравцов В.Х.<sup>2</sup>

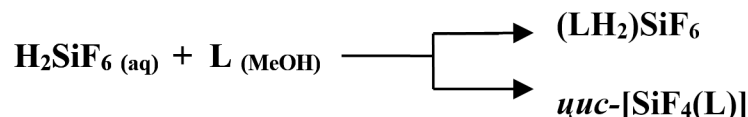
<sup>1</sup> Одесский национальный медицинский университет, Украина

<sup>2</sup> Институт прикладной физики АН РМ, Кишинев, Республика Молдова

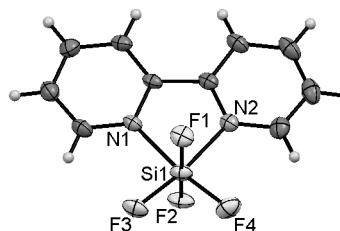
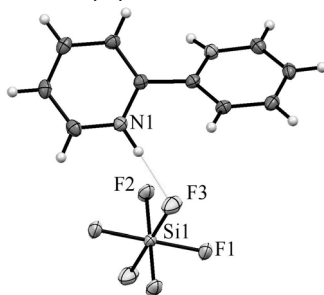
e-mail: vgelmboldt@te.net.ua

Известно, что водные растворы кремнефтороводородной кислоты (КФК) представляют собой равновесную многокомпонентную систему с участием анионов SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, [SiF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>, молекулярного комплекса [SiF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и гидратированного диоксида кремния SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, а также фтороводородной кислоты HF. Продуктами взаимодействия КФК с N-, O-содержащими органическими основаниями являются, как правило, «ониевые» соли более симметричного и относительно устойчивого в поляризующем поле катиона аниона SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>; менее симметричные и склонные к гидролитическим превращениям в растворах комплексы [SiF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и [SiF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> удаётся стабилизировать в кристаллическом состоянии в составе соединений «гость-хозяин» с краун- и азкараун-эфирами [1]. «Ониевые» гексафторосиликаты имеют разнообразные области практического применения [2], причём в последние годы они интенсивно изучаются в качестве перспективных карисепротекторных и гипосенситивных агентов.

В процессе изучения взаимодействия КФК с бидентатными 2,2'-бипиридином (2,2'-Bipy) и 1,10-фенантролином (Phen) было обнаружено, что продуктами реакций являются смеси соответствующих гексафторосиликатов и молекулярных *цис*-хелатных комплексов тетрафторида кремния:



В случае реакционной системы с участием 2,2'-Bipy оба продукта взаимодействия – гексафторосиликат (2,2'-BipyH<sub>2</sub>)SiF<sub>6</sub> (**I**) в качестве доминирующей формы и комплекс *цис*-[SiF<sub>4</sub>(2,2'-Bipy)] (**II**) были идентифицированы методом PCA [3]:



Для продуктов реакции КФК с Phen методом PCA удалось охарактеризовать соль (PhenH<sub>2</sub>)SiF<sub>6</sub> (**III**); образование комплекса *цис*-[SiF<sub>4</sub>(Phen)] (**IV**) подтверждено данными ЯМР <sup>19</sup>F (растворитель CDCl<sub>3</sub>, спиновая система A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, δ(F<sub>A</sub>) = -124,78 м.д., δ(F<sub>B</sub>) = -149,51 м.д., J(FF) = 17,0 Гц). Образование комплексов **II** и **IV** в системах КФК – 2,2'-Bipy (Phen) – H<sub>2</sub>O – MeOH – факт достаточно неожиданный: молекулярные комплексы SiF<sub>4</sub> с N-донорными лигандами отличаются крайне низкой гидролитической устойчивостью, и их синтез обычно осуществляется путем взаимодействия компонентов в газовой фазе или среде безводных растворителей [4]. По-видимому, продемонстрированные нами первые примеры получения комплексов **II** и **IV** в «водных» условиях синтеза могут быть связаны с хелатным эффектом бидентатных лигандов, стабилизирующим структуру *цис*-комплекса.

1. Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Fonari M.S. // J. Fluorine Chem. – 2012. – V. 135. – P. 15-24.
2. Гельмбольдт В.О. «Ониевые» фторосиликаты: структуры, свойства, применения. – Одесса: Астропринт, 2012. – 160 с.
3. Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Botoshansky M.M. et al. // J. Fluorine Chem. – 2014. – V. 160. – P. 57-63.
4. Voronkov M.G., Gubanova L.I. // Main Group Metal Chem. – 1987. – V. 10. – P. 209-286.

## СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРИИ НОВЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 1,1-ЦИКЛОГЕКСАНДИАЦЕТАТА С МЕТАЛЛООСТАВАМИ $\{M_3\}$ И $\{M_2Ln_2\}$ ( $M^{II} = Co, Ni, Cu$ ; $Ln^{III} = Gd, Sm$ )

Гоголева Н.В.<sup>1</sup>, Шмелев М.А.<sup>1</sup>, Зорина-Тихонова Е.Н.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>1</sup>, Колотилов С.В.<sup>2</sup>, Александров Г.Г.<sup>1</sup>, Сидоров А.А.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Российская Федерация  
e-mail: gogolevanv@inbox.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: svk001@mail.ru

Карбоксилаты переходных металлов интенсивно исследуются в течение последних нескольких десятилетий из-за широких возможностей их практического применения (в катализе, для создания магнитных, фотолуминесцентных материалов и наноматериалов). Возможность простой модификации строения мостиковых карбоксилатов открывает широкие перспективы варьирования строения и свойств получаемых соединений.

В работе показано, что взаимодействие 1,1-циклогександиацетата ( $Chda^{2-}$ ) с пивалатами  $Cu^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  и 2,2'-дипиридилем (2,2'-bpy) в EtOH приводит к кристаллизации трехъядерных комплексов  $[(2,2'-bpy)_2M_3(Chda)_2(Piv)_2]$  ( $M^{II} = Cu$  (**1**)) и  $[(EtOH)_2(2,2'-bpy)_2M_3(Chda)_2(Piv)_2]$  ( $M^{II} = Co$  (**2**),  $Ni$  (**3**)) с линейным металлоостовом (рис. 1, а). В комплексах сочетаются анионы моно- и дикарбоновой кислоты, связывающие атомы металла в трехъядерный фрагмент.

Добавление к медьсодержащей реакционной смеси пивалата лантанида в MeCN приводит к образованию гетерометаллических тетраядерных комплексов  $[(2,2'-bpy)_2Ln^{III}_2Cu^{II}_2(Chda)_2(Piv)_6]$  ( $Ln = Sm^{III}$  (**4**),  $Gd^{III}$  (**5**)) (рис. 1, б). Гетерометаллический линейный металлоостов с двумя центральными ионами  $Ln^{III}$ , связанными с концевыми атомами  $Cu^{II}$  мостиковыми анионами пивалиновой и 1,1-циклогександиуксусной кислоты, по-видимому, достаточно устойчив, и удастся получить подобные соединения также с другими переходными металлами ( $Ni^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ).

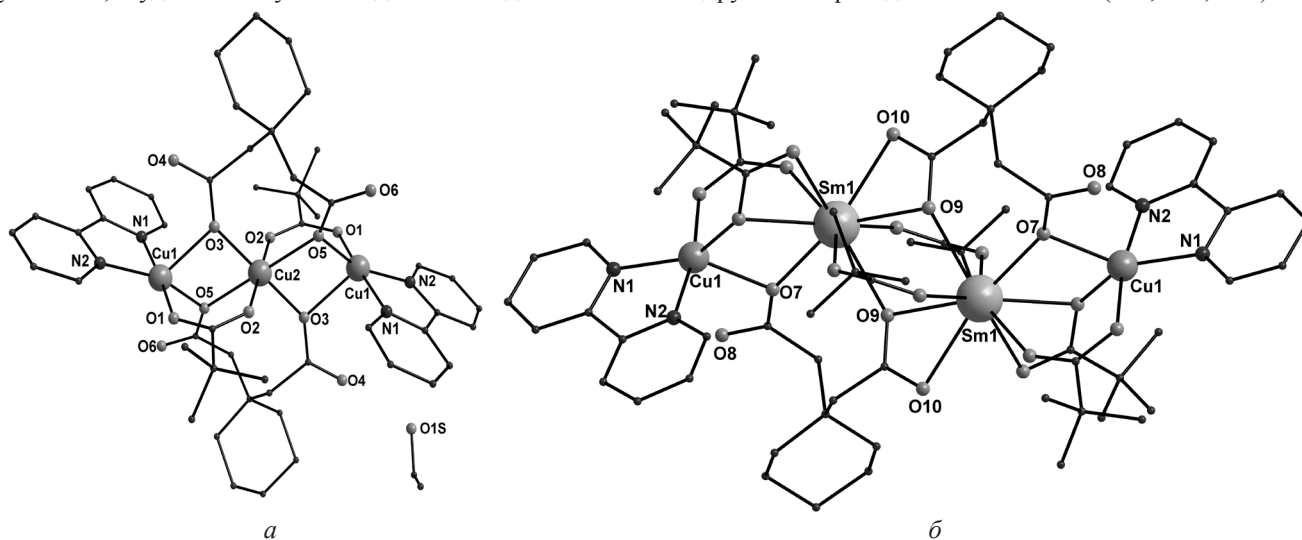


Рис. 1. Строение молекул комплексов **1** (а) и **4** (б) (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны)

На основании анализа результатов магнитных исследований показано, что в комплексах **1** и **2** с ионами  $Cu^{II}$  ( $S = 1/2$ ) и  $Co^{II}$  ( $S = 3/2$ ) преобладают спин-спиновые взаимодействия ферромагнитного типа, в то время как в соединении **2** с ионами  $Ni^{II}$  ( $S = 1$ ) энергии обменных взаимодействий ферро- и антиферромагнитного типа сопоставимы. Основное состояние гетерометаллических соединений **4** и **5** низкоспиновое вследствие антиферромагнитных внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий. Спектры ЭПР гетерометаллических соединений **4** и **5** удовлетворительно описываются с использованием модели, основанной на спиновом гамильтониане, учитывающем тонкую структуру ромбической симметрии.

Работа поддержана совместным грантом НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-03-12U, 10-03-13U, 14-03-90423), Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 13-03-00682, 14-03-90423, 14-03-31580), Советом по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиумом Российской академии наук.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАМЕТАЛЛОНИКЕЛАТОВ НАТРИЯ  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W)**

Гумерова Н.И., Касьянова Е.В., Розанцев Г.М., Радио С.В.

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина,  
e-mail: n.gumerova@donnu.edu.ua

Среди широкого разнообразия полиоксоанионов, гетерополианионы со структурой Андерсона привлекают внимание исследователей как «строительные блоки» при создании наноразмерных структур и, в дальнейшем, функциональных материалов на их основе. Анион со структурой Андерсона  $[\text{H}_x\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$  состоит из шести связанных ребрами искаженных октаэдров  $\text{MoO}_6$  или  $\text{WO}_6$ , гексагонально расположенных вокруг центрального октаэдра гетероатома  $\text{XO}_6$ .

Целью представленной работы является определение кристаллической структуры и изучение свойств гетерополигексамолибдоникелата (II) и гетерополигексавольфрамоникелата (II) натрия  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W).

Полученные результаты:

– Определены условия образования гетерополисоединений  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W) в подкисленных до  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{MO}_4^{2-}) = 1,00$  растворах систем  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{MO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Синтезированные соли исследованы методами химического анализа, РСА, РФА, ДТА, СЭМ и ИК-спектроскопии.

– Методом РСА проведена расшифровка структур  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 1404,61$ , триклинный, пр. гр. P-1,  $a = 8,0586(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,5445(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,1374(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 69,557(5)^\circ$ ,  $\beta = 70,604(4)^\circ$ ,  $\gamma = 84,123(4)^\circ$ ,  $V = 911,45(8) \text{ \AA}^3$ ) и  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $M_r = 1932,07$ , триклинный, пр. гр. P-1,  $a = 8,0089(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,5758(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,1987(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 69,268(13)^\circ$ ,  $\beta = 71,069(12)^\circ$ ,  $\gamma = 83,816(11)^\circ$ ,  $V = 914,0(2) \text{ \AA}^3$ ). Установлена их изоструктурность. В изученных соединениях все атомы металлов находятся в октаэдрическом окружении: координационная сфера гетероатома Ni состоит из OH-групп, M — из атомов O и OH-групп, атомы Na соединены с гетерополианионом через терминальные атомы O полианиона и окружены молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . При упаковке в кристалл анионы  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  (M = Mo, W) располагаются в плоскостях, параллельных (1 -1 0), и слои полианионов чередуются со слоями сдвоенных октаэдров  $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{O})_2]$  в направлении оси y (рис. 1).

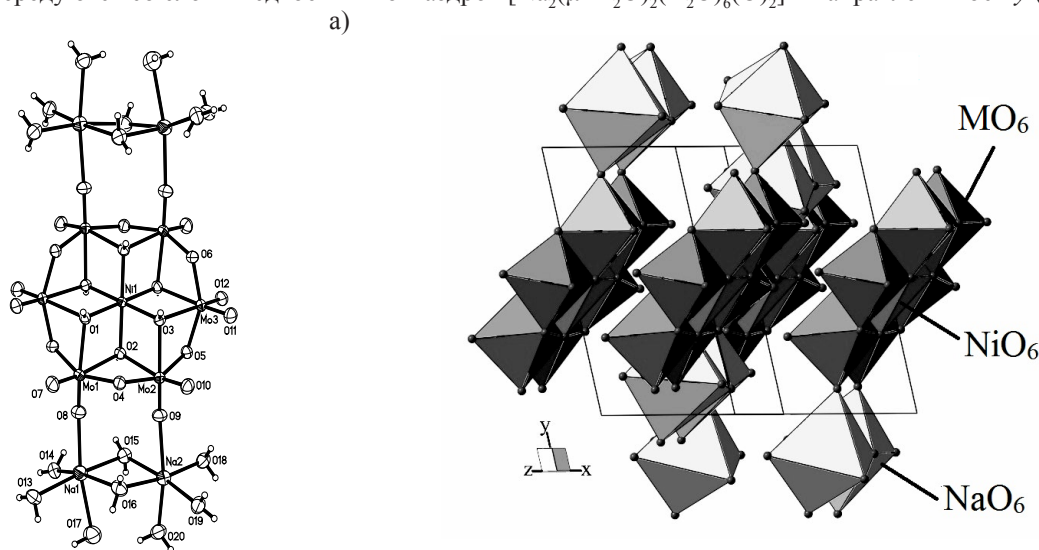


Рисунок 1. Строение основной структурной единицы (а) и кристаллическая упаковка (б) в  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W).

– Методами ДТА, изотермического прокалывания, РФА и ИК-спектроскопии изучен процесс термоллиза  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W) и проведена идентификация фаз, образующихся при их термическом разложении. Методом РФА установлено, что продуктами полного термоллиза  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  являются  $\text{NiMO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{M}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (M = Mo, W).

– Методом СЭМ изучена морфология поверхности монокристалла и проведен рентгеноспектральный микроанализ порошка  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ .

– Методом ИК-спектроскопии показано, что полианион  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  в структуре сохраняется при прокалывании до  $300^\circ\text{C}$ , а  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  – до  $225^\circ\text{C}$ .

**ОДНОВИМІРНІ КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ, УТВОРЕНІ МАКРОЦИКЛІЧНИМИ КОМПЛЕКСАМИ НІКЕЛЮ(II), МІДІ(II) ТА ЦИНКУ І АНІОНАМИ ЛІНІЙНИХ АРОМАТИЧНИХ ДИКАРБОКСИЛАТІВ: КРИСТАЛІЧНА БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ**

Гуртовий Р.І., Цимбал Л.В., Лампека Я.Д.

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: lampeka@adamant.net

Підвищений інтерес до координаційних полімерів (КП), що спостерігається останнім часом, пояснюється в першу чергу пористою будовою їх кристалічних ґраток, яка обумовлює можливості практичного використання таких матеріалів в різних галузях (сорбція, каталіз, сенсорика тощо). Як правило, більшість таких сполук є дво- (2D) або тривимірними (3D) КП, побудованими на основі відповідних три- або тетраденатних місткових лігандів. В той же час, розробка підходів до отримання пористих кристалічних КП, утворених бідентатними лінкерами, є на сьогодні актуальним завданням.

Раніше нами було показано [1], що взаємодія макроциклічних комплексів нікелю(II)  $[NiL](ClO_4)_2$  ( $L=L^1-L^3$ ) з аніонами дифенілдикарбоксилату  $DPDC^{2-}$  приводить до утворення ізоморфних сполук, кристалічні ґратки яких утворені лінійними 1D КП, що потрійно перехреснюються під кутом  $120^\circ$ . Така упаковка приводить до утворення в кристалах одновимірних каналів діаметром біля 8 Å. Можна було очікувати, що застосування підходів ізоретикулярного синтезу з використанням подібних за геометрією але більших за розмірами ароматичних аніонів (стілбендикарбоксилат та азобензолдикарбоксилат) приведе до утворення 1D КП з каналами більшого діаметру. З цією метою були отримані і структурно охарактеризовані нові координаційні сполуки на основі азамacroциклічних катіонів нікелю(II) і міді(II)  $[ML]^{2+}$  та аніонів  $SDC^{2-}$  і  $ADC^{2-}$  (рис.1).

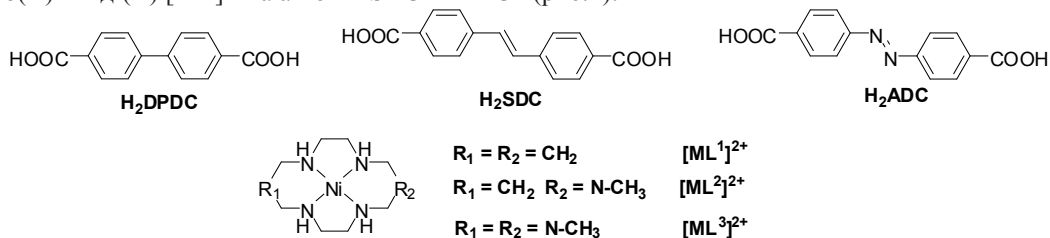


Рис.1. Формули макроциклічних катіонів і карбоксилатних аніонів в синтезованих сполуках

Отримані дані свідчать (табл.), що КП на основі  $SDC^{2-}$  і  $ADC^{2-}$  не ізоморфні до сполук, утворених  $DPDC^{2-}$ . При цьому в кристалах має місце як паралельна, так і перехресна орієнтація лінійних полімерних ланцюжків, однак наявність каналів в кристалі спостерігається лише у першому випадку (рис.2а). В сполуках з перехресним розміщенням ланцюжків вакантний простір формується у вигляді ізольованих порожнин (рис.2б). Доцільно зазначити, що порожнини у вигляді каналів наявні у ґратці іонної сполуки на основі комплексу міді(II) (рис.2в).

Таблиця. Структурні характеристики синтезованих сполук

Сполука	Хімічна природа, взаємна орієнтація ланцюжків	Топологія пор і їх об'єм (% від об'єму елементарних комірок)
$\{[Ni(L^1)](ADC) \cdot 3,33 H_2O\}_n$	1D КП перехресні	Ізольовані порожнини; 29,1%
$\{[Ni(L^2)](ADC) \cdot 1,5 DMF\}_n$	1D КП перехресні	Ізольовані порожнини; 32,8%
$\{[Ni(L^3)](ADC) \cdot H_2O \cdot 2,5 py \cdot 0,5 DMF\}_n$	1D КП паралельні	2D канали; 43,7%
$[Cu(L^1)(H_2O)_2](ADC) \cdot 2,6 H_2O$	Іонна	1D канали; 34,4%
$\{[Ni(L^1)](SDC) \cdot 2 H_2O \cdot py\}_n$	1D КП перехресні	Ізольовані порожнини; 25,2%
$\{[Ni(L^3)](SDC) \cdot 2 H_2O \cdot py\}_n$	1D КП перехресні	Ізольовані порожнини; 22,0%
$\{[Cu(L^3)](SDC) \cdot 2 H_2O \cdot py\}_n$	1D КП перехресні	Ізольовані порожнини; 21,8%

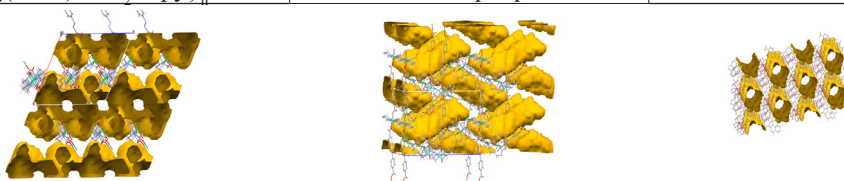


Рис.2. Візуалізація порожнин в кристалах  $\{[Ni(L^1)](ADC)\}_n$  (а),  $\{[Ni(L^3)](ADC)\}_n$  (б) і  $[Cu(L^1)(H_2O)_2](ADC)$  (в).

Автори висловлюють подяку доктору С.Шові (Кишинівський університет, Республіка Молдова) за проведення рентгеноструктурних досліджень. Робота виконана за часткової фінансової підтримки НАН України в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях»

- Лампека Я. Д., Цимбал Л. В., Андрійчук І.Л. // В кн. «Фундаментальні проблеми водневої енергетики», ред. В.Д.Походенко, В.В.Скорород, Ю.М.Солонін, Київ, «КІМ», 2010, с.201-217.

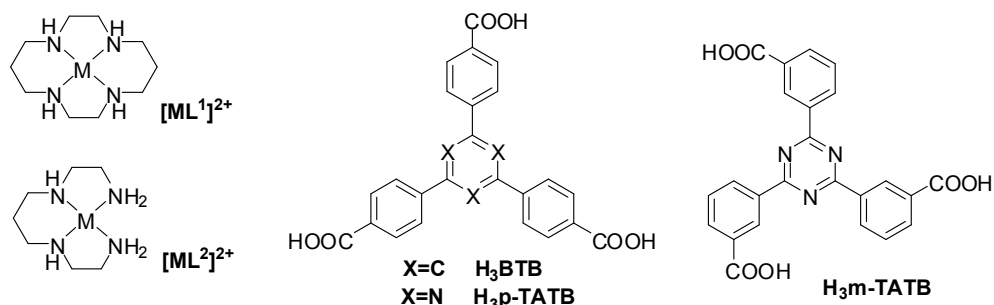
## СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ МАКРОЦИКЛІЧНИХ КАТІОНІВ ЦИНКУ(II) ТА НІКЕЛЮ(II) І АНІОНІВ ТРИБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ

Гуртовий Р.І., Цимбал Л.В., Гавриш С.П., Лампека Я.Д.

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: lampeka@adamant.net

Метал-органічні каркаси (МОК) – пористі кристалічні сполуки координаційно-полімерної природи – викликають останнім часом підвищений інтерес завдяки можливостям практичного використання як селективні сорбенти, каталізатори, люмінесцентні матеріали, матеріали для акумулювання та зберігання різних газів, активні компоненти сенсорних пристроїв, тощо. Одним з перспективних шляхів створення МОК з високою пористістю, яка є основним чинником, відповідальним за прояв даними матеріалами їх корисних властивостей, є використання для конструювання даних сполук великих за геометричними розмірами місткових лігандів, що зв'язують металічні центри в полімерні структури. Раніше нами було показано [1], що взаємодія комплексів нікелю(II) з 14-членними азамакроциклами, які містять різну кількість метильних замісників, з аніоном тридентатного карбоксилату ВТВ<sup>3-</sup> приводить до утворення ізоморфних двовимірних (2D) координаційних полімерів (КП) стільникової будови з діаметром гексагональної комірки близько 2,5 нм. Однак взаємна орієнтація і переплетіння 2D полімерних шарів приводить до суттєвого зменшення пористості таких матеріалів і доступний для входження потенційних адсорбатів простір в кристалах даних МОК складає близько 13% від об'єму елементарних комірок.

З метою з'ясування впливу складових на хімічну природу МОК, топологію кристалічних ґраток та їх пористість були отримані і структурно охарактеризовані нові координаційні сполуки на основі тетраамінних катіонів цинку(II) і нікелю(II) [ML<sup>1</sup>]<sup>2+</sup> і [NiL<sup>2</sup>]<sup>2+</sup> та аніонів тридентатних карбоксилатів порідненої будови (Рисунок).



**Рисунок.** Формули макроциклічних катіонів і карбоксилатних аніонів в синтезованих МОК

Основні структурні характеристики синтезованих комплексів наведено в Таблиці. Як свідчать отримані дані, природа як макроциклічної, так і карбоксилатної складових суттєвим чином впливає на кристалічну будову МОК. Зокрема, КП очікуваної 2D розмірності з тридентатною містковою функцією карбоксилату утворюють тільки аніони m-TATB<sup>3-</sup>. При цьому паралельні шари координаційного полімеру не переплітаються, а зсув сусідніх шарів перешкоджає утворенню наскрізних каналів у кристалах. Кристалічні ґратки всіх інших комплексів є іонними з координаційно-насиченим катіоном [ML(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> і некоординованим дианіоном карбоксилату. Всім сполукам притаманна відносно невисока пористість, яка досягає максимального значення в комплексі [Zn(L<sup>1</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](HBTB).

**Таблиця.** Структурні характеристики отриманих МОК

Сполука	Хімічна природа	Топологія пор і їх об'єм (% від об'єму елементарних комірок)
{[Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> (m-TATB) <sub>2</sub> ·7,6 H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> }	2D КП	Ізольовані порожнини; 10,9%
{[Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> (m-TATB) <sub>2</sub> ·7,7 H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> }	2D КП	Ізольовані порожнини; 10,5%
[Zn(L <sup>1</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](HBTB)·2 H <sub>2</sub> O·DMF	Іонна	Ізольовані порожнини; 20,1%
[Zn(L <sup>1</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](Hp-TATB)·H <sub>2</sub> O	Іонна	Ізольовані порожнини; 6,1%
[Ni(L <sup>2</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](Hp-TATB)·DMF	Іонна	Ізольовані порожнини; 10,2%

Досліджено термічні, адсорбційні, спектральні і люмінесцентні властивості синтезованих МОК і показано значний вплив на них природи іона металу і аніона карбоксилату.

Автори висловлюють подяку доктору С.Шові (Кишинівський університет, Республіка Молдова) за проведення рентгеноструктурних досліджень. Робота виконана за часткової фінансової підтримки НАН України в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях».

1. Lampeka Ya.D., Tsybmal L.V., Barna A.V., Shul'ga Yu.L., Shova S., Arion V.B. // Dalton Trans. - 2012.- V.41, N14.- P.4118-4125.

СИНТЕЗ ЦИРКОНІЕВЫХ НАНОСЛОЕВ НАГРУЖЕННЫХ  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$ 

Егорова Д.Е., Берзенина О.В., Штеменко А.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, Украина  
e-mail: dina.yegorova@gmail.com

Создание наночастиц для нацеленной доставки терапевтических препаратов с противоопухолевой активностью на основе неорганических веществ является интенсивно развивающейся областью, направленной на конструирование форм нового поколения. Среди неорганических слоистых наноматериалов циркониевые наночастицы на основе цирконий гидрофосфата (ZrP) являются наилучшими переносчиками лекарственных препаратов, характеризуются биосовместимостью, а также являются безвредными для организма и не вступает в различные метаболические реакции. Кроме того, циркониевые наночастицы характеризуются возможностью интеркаляции разнообразных веществ различной клинической направленности.

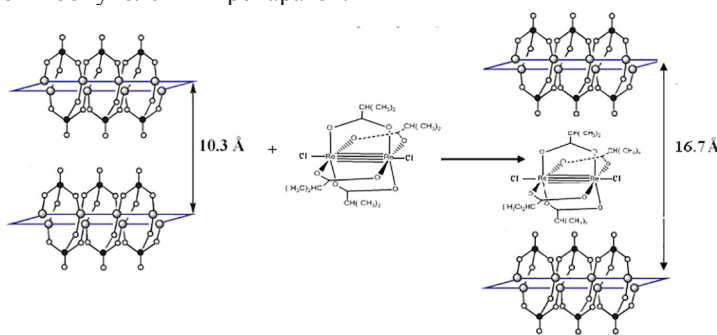
Для данной работы был выбран  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$ , как комплекс, проявляющий широкий спектр биологической активности, среди которого особый интерес вызывают противоопухолевые свойства.

Для получения циркониевых нанослоев, нагруженных  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$  использовалось мольное соотношение комплекс-ZrP 1:10. Были исследованы различные условия получения частиц и выбраны наиболее эффективные параметры для интеркаляции  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$  в циркониевые слои. Полученные наночастицы были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции, электронной спектроскопии и др.

Так, дифрактограмма показала появление пика при  $2\theta=5.3^\circ$  с расстоянием между слоями  $16.7\text{\AA}$ . Увеличение расстояния между слоями цирконий гидрофосфата относительно исходного значения  $10.3\text{\AA}$  свидетельствует о появлении новой фазы и соответственно об успешной интеркаляции  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$  в ZrP.

В результате интеркаляции  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$  в циркониевые нанослои происходит изменение лигандного окружения кластерного центра  $\text{Re}_2^{6+}$  за счет координации фосфатной группы цирконий гидрофосфата в аксиальное положение к ядру  $\text{Re}_2^{6+}$ . Такая координация приводит к появлению новой полосы поглощения в электронном спектре метанольной суспензии  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$  – ZrP в области  $17240\text{ см}^{-1}$  и исчезновению полос поглощения, характерных для  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$  в области  $20000\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует  $\delta \rightarrow \delta^*$  электронный переход четверной связи рений – рений.

Таким образом, полученные результаты открывают новые возможности для использования комплексных соединений дирения(III) в качестве противоопухолевых препаратов.

Рис. 1 Схема интеркаляции  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$  в циркониевые нанослои

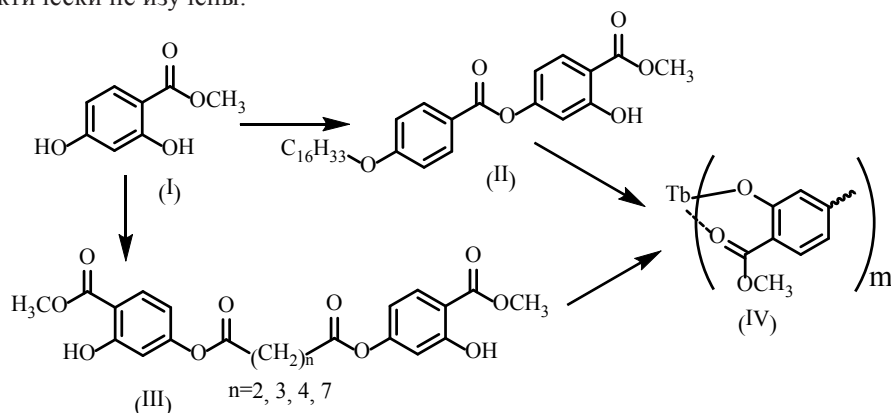
## НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,3-ДИГИДРОКСИ-4-МЕТОКСИКАРБОНИЛБЕНЗОЛА

Желтвай И.И., Новикова Н.С., Мешкова С.Б.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: zselvay@mail.ru

Люминесцирующие координационные соединения тербия широко изучаются в качестве перспективных светотрансформирующих материалов [1], меток для защиты ценных бумаг [2], люминесцентных композитов и покрытий, биомаркеров [3]. В зависимости от сферы применения они должны обладать различными, зачастую взаимоисключающими физико-химическими характеристиками. Расширение ассортимента лигандов, особенно содержащих нетривиальный набор координирующих групп и обладающих соответствующими комплексообразующими свойствами, является важным условием для создания новых оптических материалов.

На основе 1,3-дигидрокси-4-метоксикарбонилбензола (I) получены новые реагенты (II-III), содержащие метоксикарбонильную и гидроксильную группы. Координационные соединения лантанидов с таким сочетанием донорных групп практически не изучены.



Комплексы получены методом осаждения при сливании растворов лигандов и перхлората тербия в умеренно щелочной среде (pH~9). Выделенные соединения имеют состав  $Tb(II)_2OH \cdot H_2O$  (1) и  $Tb_2(III)_3 \cdot H_2O$ , где n=2 (2), n=3 (3), n=4 (4) и n=7 (5). Они охарактеризованы данными элементного анализа, термогравиметрией, ИК-спектроскопией, спектрами диффузного отражения и твердофазной люминесценцией.

Координация тербия осуществляется атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной групп (IV). Все комплексы содержат координационно связанную воду, которая отщепляется при температуре выше 120 °C. Как в растворе, так и в твердом виде они интенсивно поглощают ультрафиолетовый свет и способны проявлять узкополосную f-f люминесценцию ионов  $Tb^{3+}$  по механизму передачи энергии возбуждения. Энергии триплетных уровней лигандов (II-III) составляют  $E_T=24000-25000 \text{ см}^{-1}$ , что выше излучающего уровня  $^5D_4 \text{ Tb}^{3+}$  ( $20500 \text{ см}^{-1}$ ), вследствие чего они могут быть использованы для фотосенсибилизации этого иона. На основании близких значений квантовых выходов и средних времен жизни люминесценции сделан вывод о том, что в изученном ряду комплексов эффективность люминесценции определяется набором донорных атомов в координационном узле и практически не зависит от строения периферийной части лигандов.

Комплекс тербия с лигандом (II) хорошо растворяется в хлороформе и после его испарения образует прозрачную однородную пленку, которая при облучении УФ светом проявляет яркую люминесценцию зеленого цвета. Это позволяет без использования полимерных связующих веществ формировать на гидрофильных и гидрофобных поверхностях субстратов различной химической природы однослойные адгезионно и механически прочные люминесцентные покрытия. По предварительным данным в пленке комплекса (1) может быть возбуждена электролюминесценция при напряжении ~ 20 V. Комплексы тербия с лигандами (III) являются координационными полимерами с повышенной термической устойчивостью (~ 300 °C), которые практически нерастворимы в воде и органических растворителях. При использовании указанных комплексов в качестве люминесцентных меток для защиты ценных бумаг от подделок, указанные свойства повышают их износостойчивость. Полученные соединения также могут быть использованы в качестве люминесцентных покрытий для театральных декораций, люминесцентной живописи, оформления интерьеров и рекламно-информационных табло.

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. 2005. Т.74. №12. С. 1193-1215.
2. Трухачев В.В., Сергеев М.Б. Технология защиты денежных знаков и ценных бумаг: учеб. пособие СПб.: ГУАП, 2012, 110 с.
3. Eliseeva S.V., Bünzli J-C.G. // Chem. Soc. Rev., 2010, V.39, P. 189-227.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КАРБАМІДОАЦЕТАТІВ КАЛЬЦІЮ І КУПРУМУ(II)

Жиляк Т. Г.<sup>1</sup>, Копілевич В. А.<sup>1</sup>, Войтенко Л. В.<sup>1</sup>, Затовський І. В.<sup>2</sup>, Жиляк І. Д.<sup>3</sup>, Світовий В. М.<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування, Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

<sup>3</sup>Уманський національний університет садівництва, Черкаська обл., Умань, Україна  
e-mail: Zhilyak@i.ua

Пошук та всебічне дослідження нових високоефективних біологічно активних речовин, як складових добавок до основних мінеральних добрив для позакореневого підживлення рослин, є однією з нагальних задач агрохімічного сектору. Серед основних вимог до таких добавок слід відмітити наявність у їх складі макро- та мікроелементів, що знаходяться у доступній для рослин формі, висока розчинність, не токсичність та незначна собівартість. Зазначеним умовам відповідає ряд різнолігандних координаційних сполук на основі s-, p- та d-металів, карбаміду та карбонових кислот. Такі сполук можуть бути одночасними джерелом для рослин як мікроелементів, так і амідного нітрогену, що, в свою чергу, у ряді випадків дозволяє розраховувати на певний синергізм при їх застосуванні. У даній роботі розглянуті умови отримання карбамідоацетатів кальцію та купруму (II), проведено оптимізацію їх синтезу та охарактеризовано одержані сполуки з використанням структурних та фізико-хімічних методів дослідження.

При дослідженні взаємодії у системах  $M^{II}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M^{II}$  – Ca, Cu) за різних співвідношень компонентів в межах температур 20–40°C було виявлено оптимальні умови утворення двох різнолігандних комплексів з брутто формулами  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (I) та  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II). Їх склад було встановлено з використанням СНН та титриметричного аналізів. Одержані сполуки є добре розчинними у воді та етанолі. Склад для сполуки (II) також підтвердили результати РСА монокристалу. Структурні дані підтвердили, що сполука (II) є відомим біядерним кластером складу  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 8,7435(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,1299(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.4889(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.05(0)^\circ$ ), а результати порошкової рентгенографії засвідчили її одержання у монофазному стані.

Результати порошкової рентгенографії для сполуки (I) виявили її ізоструктурність до описаного в літературі комплексу  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , однак структурна інформація щодо будови цієї сполуки відсутня.

Обидва одержані карбамідоацетати охарактеризовані методом ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри містять відповідні смуги поглинання, що зумовлені наявністю в їх складі карбаміду, ацетат-йону та води (частотні області 3200-3450  $\text{cm}^{-1}$ , 1585 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ , 1350 -1490  $\text{cm}^{-1}$ , 780-1064  $\text{cm}^{-1}$ ). Інтерпретація спектрів дозволяє стверджувати наявність координації карбаміду в обох сполуках до комплексоутворювача через атом оксигону, що підтверджено структурними даними для (I).

## КАТАЛІТИЧНИЙ СИНТЕЗ ПІРИДИНІВ ШЛЯХОМ ВЗАЄМОДІЇ КЕТОНІВ І ПРОПАРГІЛАМІНУ У ПРИСУТНОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МІДІ(II)

Заболотний К.Ю.,<sup>1</sup> Сотнік С.О.,<sup>1</sup> Рябухін С.В.,<sup>2</sup> Волочнюк Д.М.,<sup>2</sup> Гавриленко К.С.,<sup>3</sup> Колотілов С.В.<sup>1</sup><sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: kastantin.kni@gmail.com<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна  
e-mail: d.volochnyuk@gmail.com<sup>3</sup> Науково-освітній хіміко-біологічний центр Київського національного університету ім. Т. Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: kgavrio@mail.ru

Розробка нових методів синтезу заміщених піридинів є актуальною задачею сучасної органічної і координаційної хімії, оскільки такі сполуки грають важливу роль при створенні лікарських препаратів, біологічно-активних речовин, матеріалів з новими фотохімічними, фотовольтаїчними, електрохімічними, каталітичними властивостями тощо. Важливою і нетривіальною задачею є отримання піридинів, що містять різні замісники в заданих положеннях. Одним з методів отримання таких сполук є взаємодія кетонів з пропаргіламіном (Рис. 1), що, ймовірно, перебігає через стадії амінування кетону, циклізації утвореної основи Шифа і ароматизації (окиснення) утвореного дигідропіридину.

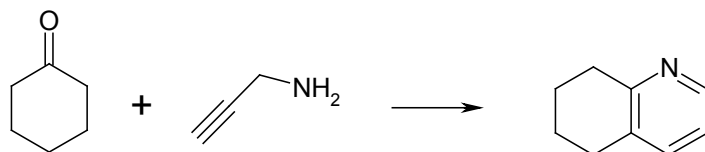


Рис. 1. Схема утворення тетрагідрохіноліну з циклогексанону

Наразі найкращим каталізатором реакції кетонів з пропаргіламіном є сполуки золота(III) [1] або наночастинки золота [2], висока вартість яких є суттєвим недоліком, що обмежує широке застосування цього методу створення піридинів. Мета цієї роботи полягала в розробці каталізаторів зазначеної реакції на основі сполук 3d металів.

Досліджено взаємодію кетонів з пропаргіламіном в присутності сполук міді різного складу, в тому числі пористих координаційних полімерів (в цьому випадку реакція проходила в гетерогенних умовах). Склад реакційних сумішей аналізували методом <sup>1</sup>H ЯМР. Показано, що використання сполук міді(II) як каталізаторів дозволяє досягати виходу піридинів в межах 65 – 90 %. В доповіді представлено залежність виходу піридину від будови кетону та складу і будови каталізатору.

1. G. Abbiati, A. Arcadi, G. Bianchi, S. D. Giuseppe, F. Marinelli, E. Rossi, *J. Org. Chem.* 2003, 68, 6959
2. L. Abahmane, A. Knauer, U. Ritter, J. M. Köhler, G. A. Groß, *Chem. Eng. Technol.* 2009, 32, 1799

## ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТЫ: СИНТЕЗ, ИК–СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Иванцова Э.С., Мельник Н.А., Заславская Л.В., Розанцев Г.М., Радио С.В.

Донецкий национальный университет, , Донецк, Украина  
e-mail: radio@donnu.edu.ua

Полиоксвольфраматы с разными катионами имеют широкие перспективы использования в разных отраслях науки и техники, таких как катализ, аналитическая химия, медицина, электроника, что обуславливает интерес, как к их синтезу, так и к изучению микроморфологии и характеристики строения и свойств. Существует два общих подхода к синтезу данных координационных соединений: «самосборка» в подкисленных водных растворах мономерных оксоанионов и синтез с использованием изополи– либо гетерополисоединений в качестве реагентов.

Целью представленной работы является установления условий синтеза лантаноидсодержащих полиоксвольфраматов, в которых они координируют паравольфрамат Б–анионы либо лакунарные изополивольфрамат–анионов со структурой Линдквиста и Кеггина; исследование состава и свойств синтезированных солей комплексом физико–химических и физических методов анализа (ИК–спектроскопия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия). Реализация цели достигается установлением условий образования и синтезом ранее неописанных лантаноидсодержащих полиоксвольфраматов, как в результате самосборки в водных растворах вольфрамата натрия, так и по обменной реакции с паравольфраматом Б натрия.

Основные итоги работы заключаются в следующем:

Разработана методика синтеза кристаллических гетерополидекавольфрамолантанидатов (III) натрия  $\text{Na}_9[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Pr}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$  и гетерополидекавольфрамат-аниона (IV) натрия  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  с анионом со структурой Пикока–Уикли из водно–органической среды при кислотности  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,80$  в соответствии с уравнением:



Разработанная методика отличается от ранее предложенных (R. D. Peacock & T. J. R. Weakley, 1971; G. M. Rozantsev & V. V. Ignatyeva, 2006) экспрессностью и возможностью получать средние, а не кислые, соли. Кроме того, предложенная методика позволяет получать индивидуальные соединения, а не смесь трёх фаз  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (основной продукт),  $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{18})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , которая кристаллизуется с использованием методики синтеза, предложенной R. D. Peacock & T. J. R. Weakley (D. Ortiz–Acosta et al. J. Chem. Crystallogr. 2012, P. 651). Установлено, что кристаллы имеют различную морфологию: зернистую, пластинчатую либо игольчатую. Микроскопическим анализом показано, что размер зёрен образцов солей находится в пределах 130–550 нм.

Для системы  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  установлено, что  $Z = 1,10$  является максимальной кислотностью существования гетерополидекавольфрамат-аниона (III)–аниона, что подтверждено синтезом и ИК–спектроскопическим анализом кислых солей  $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 0,90$ ) и  $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 1,00$ ).

Показана невозможность выделения индивидуальных солей лантаноидов (III) с анионом паравольфрамата Б из водных растворов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) –  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $Z = 1,17$ . В указанной системе происходит образование аморфных осадков, которые, скорее всего, представляют собой смеси пара– и метавольфраматов лантаноидов. Установлено, что соли лантаноидов (III) с анионом паравольфрамата Б удаётся синтезировать по обменной реакции в системе  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) –  $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ . По предложенной методике синтезированы средние соли с анионом паравольфрамата Б –  $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 94\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 104\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Dy}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ho}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ .

Определены условия синтеза рентгенаморфных гетерополисоединений с лакунарным метавольфрамат–анионом со структурой Кеггина  $\text{Na}_2\text{Ln}_2[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) из водных растворов при кислотности  $Z = 1,50$ . Хотя данная кислотность теоретически соответствует образованию в растворе метавольфрамат–аниона:



одновременное присутствие в растворе катионов  $\text{Ln}^{3+}$  приводит к образованию димерных ундекавольфраматов с анионом  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]^{8-}$ .

Все выделенные соли исследованы методами химического анализа, SEM и ИК–спектроскопии, гетерополивольфрамолантанидаты (III)  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и продукты их термолитического разложения охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Однофазность синтезированных солей подтверждена равномерным контрастом поверхности в режиме обратно рассеянных электронов и равномерным распределением  $\text{Ln}, \text{Na}, \text{W}, \text{O}$  без сегрегаций и ликваций при сканировании поверхности образцов в характеристическом рентгеновском излучении.

## СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕДИ И ЭРБИЯ, КАК ПРЕКУРСОРА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Иваха Н.Б., Железнова Л.И., Трунова Е.К.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: trunova@ionc.kiev.ua*

Синтез комплексов типа  $M^1M^2L_n \cdot nH_2O$ , содержащих катионы различных металлов, один из которых ион РЗЭ, может привести к лучшему решению некоторых прикладных задач.

Исследована возможность синтеза молекулярного ассоциата ацетилацетонатов меди и эрбия. Получение такого соединения связано с возможностью его использования в качестве прекурсора при осаждении пленочных покрытий из газовой фазы.

Монометалльные комплексы  $Cu(AA)_2$ ,  $Er(AA)_3 \cdot nH_2O$  получали по методикам, описанным в [1,2]. Молекулярный ассоциат ацетилацетонатов меди и эрбия синтезировали по следующим методикам:

1. Полученные осадки  $Cu(AA)_2 \cdot nH_2O$  и  $Er(AA)_3 \cdot nH_2O$  смешивали в водном растворе в эквимолярных количествах. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов, затем осадок фильтровали и высушивали.

2. К осадку  $Cu(AA)_2 \cdot nH_2O$  в водном растворе, содержащему избыток ацетилацетона, добавляли эквимолярное количество хлорида эрбия, доводили pH раствора до 7,5-8,0 и оставляли на сутки. Затем осадок отфильтровывали и высушивали.

Элементным анализом установлено, что в полученных соединениях соотношение элементов  $Cu : Er = 1:1$ . ИК-спектроскопическим анализом показано, что синтезированные гетероядерные молекулярные ассоциаты, в отличие от механической смеси сухих исходных монометалльных комплексов, не содержат воды.

Термический анализ позволил сделать некоторые предположения относительно путей термолиза медь-эрбиевого ассоциата. В таблице приведен ход термического поведения исследуемых комплексов.

Таблица

Процесс, °С	$Cu(AA)_2 \cdot 2H_2O$	$Er(AA)_3 \cdot 2H_2O$	Смесь $Cu(AA)_2 \cdot 2H_2O$ и $Er(AA)_3 \cdot 2H_2O$	Молекулярный ассоциат $Cu(AA)_2 \cdot 2H_2O$ с $Er(AA)_3 \cdot 2H_2O$
дегидратация	90	130	85, 140	-
сублимация	210	230	205, 230	250
разложение	>250	>290	>290	>310

Кривая потери массы продукта сокристаллизации отличается от кривой потери массы гидратированных моноккомплексов и является ступенчатой. Первая стадия потери массы проявляется в области 250°-290°С и соответствует сублимации соединения, на второй стадии при температурах выше 310°С происходит его деструкция. Эти данные свидетельствуют о том, что полученное соединение переходит в газовую фазу не отдельными компонентами, а как единое целое.

Показано, что синтезируемый молекулярный ассоциат ацетилацетоната меди и эрбия сублимируется конгруэнтно и его термическая устойчивость выше, чем индивидуальных комплексов. Такое соединение может быть использовано в качестве прекурсора для получения сложнооксидных структур на основе меди и эрбия.

1. М.З. Гуревич, Т.М. Сас, Н.Е. Лебедева, В.В. Зеленцов, Б.Д. Степин. Термическая устойчивость ацетилацетонатов некоторых переходных элементов. // ЖНХ. – 1972. – Т.17, №4. - С. 1073-1077.
2. Э.Т. Карасева, В.Е. Карасев, И.И. Стеблевская. Состав, строение и спектрально-люминисцентные свойства гидратированных соединений европия с ацетилацетоном. // Корд химия. – 1976. - Т.2, №2. -, С.248 -253.



## РЕАКЦИИ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АЦЕТИЛПИРАЗОЛА И СИНТЕЗ ПСЕВДОМАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кац С.В.<sup>1</sup>, Пенкова Л.В.<sup>1</sup>, Павленко В.А.<sup>1</sup>, Варзатский О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: SvetikS\_net@ukr.net

Азометиновые производные пиразолил кетонов представляют большой интерес благодаря возможности образования металлохелатирующих групп и макроциклических систем, многообразия координационной химии, обусловленной существованием различных конформационных и таутомерных форм, их биологической активностью и перспективностью использования в качестве билдинг-блоков для конструирования супрамолекулярных систем.

Нами были получены новые макробициклические системы скорпионато-клатрохелатов на основе 3-ацетилпиразол оксима [1], а также псевдомакробициклические комплексы переходных 3d металлов [2], обладающие анион-рецепторными свойствами. Азометиновые производные, содержащие гидразонные, азиновые, гидразидные группы, являются перспективными лигандами для конструирования новых макроциклических систем, сведения в литературе о них очень ограничены. Нами были синтезированы и охарактеризованы методами LCMS-спектроскопии, ИК, ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) спектроскопией 3-ацетилпиразол азин, гидразон, его формил и карбоксиметил производные (рис 1). Изучена реакционная способность: бис-пиразолил азин 3-ацетипиразола легко подвергается гидролизу в присутствии 20% уксусной кислоты, в результате чего образуется исходный 3-ацетипиразол и продукт циклизации азина; обнаружена кольчато-цепная таутомерия формил производного в растворе: ЯМР исследования (2D COSY, HSQC и HMBC NMR) формил гидразона 3-ацетипиразола показали, что в растворе DMSO соединение находится в двух формах – открытой и циклической в соотношении 3:1.

Таким образом, нами были получены полиидентатные лиганды с реакционноспособными терминальными гидразонатными группами, которые являются основными билдинг-блоками для синтеза новых типов макроциклических комплексов (рис 2).

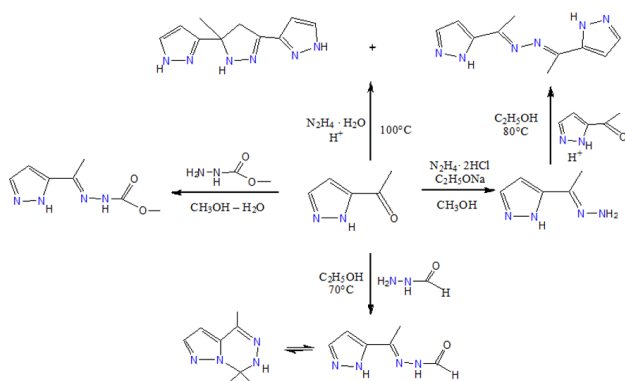


Рис. 1

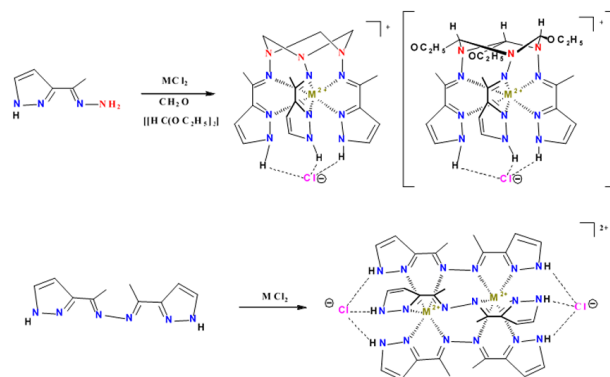


Рис. 2

Благодарим за финансовую поддержку Международный фонд Марии Кюри (IRSES) грант 295160.

1. Varzatskii O.A., Kats S.V., Penkova L.V., Volkov S.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Bubnov Y.N., Voloshin Y.Z. Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 1987-1992.
2. Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats S.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Bogomyakov A.S., Nemykin V.N., Voloshin Y.Z. Inorg. Chem. 2014, 53, 3062-3071

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С БЕНЗГИДРАЗИДОМ

Кокшарова Т.В.<sup>1</sup>, Мандзий Т.В.<sup>1</sup>, Анцышкіна А.С.<sup>2</sup>, Садиков Г.Г.<sup>2</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

<sup>2</sup>ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация

Синтез и изучение свойств гидразидов ароматических карбоновых кислот представляет особый интерес. Сами гидразиды, их производные и их комплексы с d-металлами проявляют широкий спектр биологических свойств: противотуберкулезные, психотропные, являются антидепрессантами. Бензгидразид (гидразид бензойной кислоты, L) является бидентатным хелатирующим лигандом, который в зависимости от среды может образовывать как катионные, так и анионные комплексы различной стехиометрии.

Нами синтезированы катионные комплексы кобальта(II) и никеля(II) с бензгидразидом и различными анионами: хлоридом, валератом, бензоатом, салицилатом и 5-сульфосалицилатом. Все соединения были получены путем добавления сухой соли (в случае карбоксилатов) или водного раствора хлорида соответствующего металла к водному раствору лиганда. Состав, строение и свойства выделенных координационных соединений были изучены методами элементного анализа, спектроскопии ИК и диффузного отражения, термогравиметрии. Для всех соединений кобальта(II) реализуется соотношение металл : бензгидразид 1:3, для валерата и сульфосалицилата никеля - 1:2, для бензоата никеля возможны два соотношения (1:2 и 1:3), для салицилата никеля - 1:1.

Понижение полос  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ИК спектрах всех полученных комплексов по сравнению со спектром свободного лиганда свидетельствует о том, что бензгидразид координируется бидентатно через кислород и азот гидразидного фрагмента. Анионы во всех случаях являются внешнесферными, кроме комплекса салицилата никеля, в состав которого салицилат-анион входит во внутреннюю сферу как бидентатный лиганд. Для кобальта(II) выделено соединение состава  $[\text{CoL}_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I), где  $\text{H}_3\text{Ssal}$  – 5-сульфосалициловая кислота в неионизованной форме. Для этого комплекса, а также для комплекса  $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (II) строение установлено методом РСА.

Кристаллы I триклинные,  $Z=2$ . Структурные единицы: комплексные катионы  $(\text{CoL}_3)^{2+}$ , анионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$ , молекулы сульфосалициловой кислоты и разупорядоченная по двум позициям молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Все они объединены между собой водородными связями. Металлоциклы в катионе  $(\text{CoL}_3)^{2+}$  практически плоские, развернуты в одном направлении. Длина связей  $\text{Co}-\text{O}$   $2.075 \pm 0.015$ ,  $\text{Co}-\text{N}$   $2.144 \pm 0.011$  Å.

Кристаллы II моноклинные  $Z=4$ , построены из катионов  $(\text{NiL}_3)^{2+}$ , анионов  $\text{Cl}^-$  и молекул кристаллизационной воды. Строение катионов аналогично найденному в I. Расстояния  $\text{Ni}-\text{O}$   $2.0455 \pm 0.005$ ,  $\text{Ni}-\text{N}$   $2.094 \pm 0.009$  Å. Катионы укладываются в слои, между слоями располагаются анионы и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

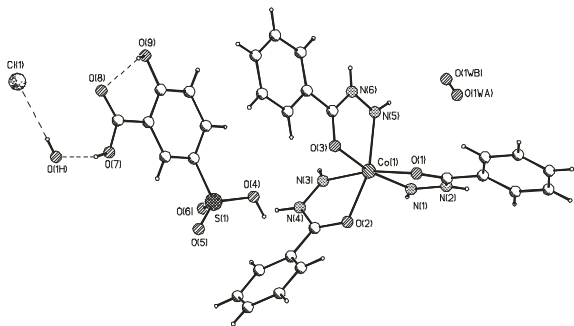


Рис. 1. Строение комплекса  $[\text{CoL}_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

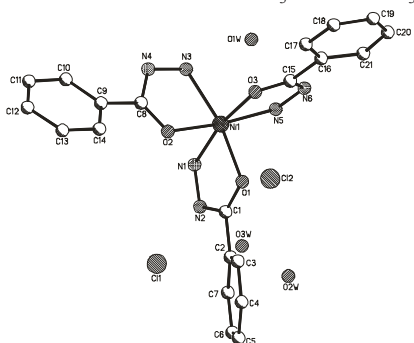


Рис. 2. Строение комплекса  $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd(II)/Ca(II), Pd(II)/Sr(II) и Pd(II)/Ba(II) СОЕДИНЕНИЙ С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Куценко И.П.<sup>1</sup>, Козачкова А.Н.<sup>1</sup>, Царик Н.В.<sup>1</sup>, Пехньо В.И.<sup>1</sup>, Русанов Э.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: kutsenko.irina@yandex.ua

<sup>2</sup>Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

Одним из актуальных направлений координационной химии является синтез новых гетерометаллических соединений, обладающих ценными свойствами. Для получения гетерометаллических комплексов перспективными лигандами являются дифосфоновые кислоты. Оксидэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), содержащая в своем составе две фосфоновые и одну гидроксогруппу является потенциальным гептадентатным лигандом. Структурные исследования показали, что в комплексах независимо от степени протонирования ионы ОЭДФ для связывания с одним и тем же атомом металла используют не более трех из семи атомов кислорода, т.е. анион ОЭДФ выступает максимум в роли тридентатного лиганда. Нереализованная дентатность обуславливает способность ОЭДФ образовывать гетерометаллические комплексы. В свою очередь, целенаправленное сочетание в одном соединении биологически активного лиганда с ионами палладия(II) и щелочно-земельных металлов позволяет получить соединения, перспективные для создания противоопухолевых средств.

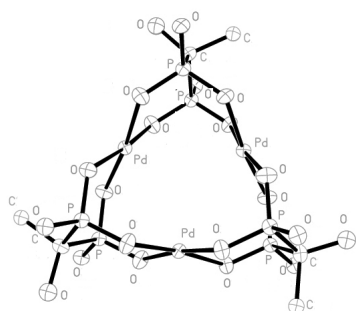


Рис. 1. Строение трехядерного аниона  $[Pd_3\{O_3PC(OH)(CH_3)PO_3\}_3]^{6-}$

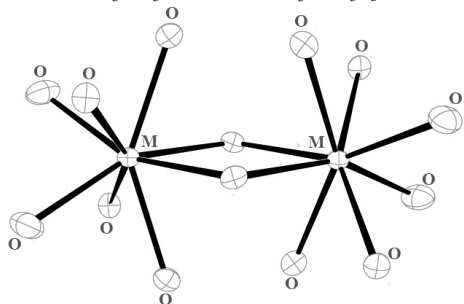


Рис. 2. Строение полиэдров  $MO_8$ , где М – Ca(II), Sr(II), Ba(II)

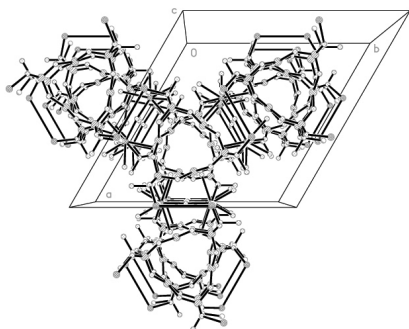


Рис. 3. Супрамолекулярное строение гетерометаллического комплекса Pd(II)/Ca(II) с ОЭДФ

В данном исследовании синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, в том числе РСА, гетерометаллические комплексы Pd(II)/Ca(II), Pd(II)/Sr(II) и Pd(II)/Ba(II) с ОЭДФ. Первая стадия синтеза гетерометаллических комплексов состояла в получении раствора  $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$  при растворении  $PdCl_2$  в 0,1M HCl с последующим осаждением анионов хлора. Затем к полученному раствору  $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$  прибавляли эквимольные количества ОЭДФ и нитраты Ca(II), Sr(II) или Ba(II) соответственно. Монокристаллы комплексов для РСА выращены медленным испарением исходного раствора при комнатной температуре. Гетерометаллические комплексы Pd(II)/Ca(II), Pd(II)/Sr(II) и Pd(II)/Ba(II) с ОЭДФ кристаллизуются в виде желтых прямоугольных призм.

Синтезированные комплексы имеют близкое строение: три координационные центра палладия(II) объединены в трехядерный каркас тремя молекулами ОЭДФ. Атомы палладия(II) образуют почти правильный треугольник с расстояниями Pd...Pd 3,698 Å, близкими к аналогичным расстояниям в карбоксилатных комплексах палладия(II). Атомы палладия(II) имеют искривленное плоско-квадратное координационное окружение, сформированное атомами кислорода фосфоновых групп двух молекул ОЭДФ с замыканием двух шестичленных (Pd-O-P-C-P-O) металлоциклов. Длины связей Pd-O составляют 2,006 – 2,01 Å, характерны для плоско-квадратного координационного полиэдра  $[PdO_4]$ , хелатные углы O-Pd-O близки к 90° (85,78 – 94,7°). Эти данные согласуются с литературными данными для бисфосфонатов и карбоксилатов палладия(II).

Полиэдры  $CaO_8$ ,  $SrO_8$ ,  $BaO_8$  сформированы восемью атомами кислорода, из которых – два O(P) фосфоновых групп двух разных молекул ОЭДФ и шесть O(w) молекул воды. Длина связи Ca-O(P), составляющая 2,507 Å, близка к величине связи Ca-O в комплексе кальция с ОЭДФ. Длины связей Ca-O(w) находятся в пределах 2,416 – 2,538 Å и согласуются с литературными данными. Два атома кальция связаны друг с другом двумя мостиковыми молекулами воды при образовании биметаллического четырехчленного (Ca-O(w)-Ca-O(w)) кольца (Ca...Ca 4,152 Å). Длины связей M-O в полиэдрах  $SrO_8$  составляют 2,566 – 2,659 Å, в полиэдрах  $BaO_8$  – 2,711 – 2,833 Å.

В кристаллической структуре катионы  $[(4H_2O)Ca(2H_2O)Ca(4H_2O)]^{4+}$  объединяют анионы  $[Pd_3\{O_3PC(OH)(CH_3)PO_3\}_3]^{6-}$  в стопки, которые формируют каркасную 3d структуру.

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ З Д МЕТАЛІВ З ОСНОВАМИ ШИФФА, ПОЛІПІРИДИНАМИ, АРОМАТИЧНИМИ ТІОАМІДАМИ

Литвиненко А.С., Дорофєєва В.М., Мішура А.М., Тітов В.Є., Колотілов С.В.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: litvinenkoas@mail.ru

Пористі координаційні полімери (ПКП) є перспективними для створення селективних сорбентів, каталізаторів органічних реакцій, зокрема, реакцій електрохімічних перетворень органічних сполук. Можна очікувати, що сполуки такого класу будуть активними електрокаталізаторами реакцій відновлювального електрохімічного дегалогенування органічних галогенідів. Використання гетерогенного каталізатора полегшує його відділення від продукту, а регулярна пориста структура ПКП може спричинити виникнення додаткових властивостей, наприклад, дискримінацію молекул за розмірами. Таким чином, направлений синтез ПКП із бажаними електрохімічними властивостями і дослідження їх каталітичної активності є актуальною задачею.

Метою роботи було дослідження впливу будови ПКП на його здатність до редокс-перетворень, характеристики такого редокс-перетворення (значення потенціалу, оборотність процесу), а також каталітичну активність в реакціях дегалогенування органічних субстратів.

Дослідження електрохімічної активності ПКП проводили шляхом нанесення тонких плівок з частинок ПКП на робочий електрод, шляхом вимірювання в суспензії або шляхом нанесення плівок ПКП спільно з вуглецевими нанотрубками. Електрокаталітичний ефект проявлявся як зростання катодного струму електрокаталізатора при додаванні субстрату до системи.

Одержання редокс-активних ПКП проводили: (а) постадійним синтезом з дискретних електрохімічно інертних комплексів  $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ,  $\text{Piv}^-$  – півалат) або  $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4$ , які з'єднували редокс-активними «будівельними блоками» – дискретними комплексами 3d металів або органічними сполуками; (б) шляхом формування редокс-активних металвмісних фрагментів шляхом самозборки.

Досліджено ряд комплексів  $\text{M}(\text{L})_2$ , де  $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ , а  $\text{LH}$  – основа Шиффа з 2-піридилкарбальдегіду та гідразиду 4-піридилкарбонової кислоти. Ці сполуки, окрім комплексу міді, зазнають два ліганд-центрованих редокс-перетворення при потенціалах біля  $-2$  В (відносно потенціалу пари  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), одне з яких є оборотним. Попри подібність процесів та близькість їх потенціалів, електрокаталітичні властивості сполук істотно відрізняються –  $\text{Ni}(\text{L})_2$  каталізує дехлорування фреону R113 ( $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCI}_2$ ) та  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Co}(\text{L})_2$  та  $\text{Fe}(\text{L})_2$  проявляють незначний ефект лише у випадку R113, а  $\text{Zn}(\text{L})_2$  неактивний. Показано, що редокс-активність  $\text{M}(\text{L})_2$  зберігається при включенні цих сполук до складу ПКП  $[\{\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6\}\{\text{Ni}(\text{L})_2\}_{1,5}]_n$  (**1**) та  $[\{\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6\}\{\text{Co}(\text{L})_2\}_{1,5}]_n$ . Каталітична активність **1** в реакції дехлорування  $\text{CHCl}_3$  та R113 корелює із сорбційною ємністю ПКП щодо цих галогенідів в умовах парофазної адсорбції [1]. Моделювання частинок  $\text{M}(\text{L})_2$  методами DFT та CASSCF підтверджує ліганд-центрований характер редокс-процесів для  $\text{M}(\text{L})_2$ , а моделювання методами DFT та MP2 показує, що при відновленні частинок  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCI}_2$  та  $[\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCI}]^-$  відбувається самовільний розрив зв'язку C–Cl, у той же час частинка  $[\text{CHCl}_2]^-$  є стійкою.

Розроблено підхід до оцінки доступності мікропор ПКП для органічних субстратів, який базується на аналізі енергетичного профілю дифузії молекули субстрату в порі методом молекулярної механіки. Доступність пор разом із потенціалами відновлення використано для вибору субстратів при дослідженні редокс- та електрокаталітичних властивостей ПКП на основі  $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4$  або  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6$  і місткових лігандів  $\text{L}'$  (2,6-*bis*(4-піридил)-4-(1-нафтил)піридин) та  $\text{L}''$  (2,6-*bis*(4-піридил)-4-(9-антрацил)піридин). Редокс-активність цих лігандів (квазі-оборотні переходи біля  $-2$  В) зберігається при включенні в склад ПКП. В реакції дехлорування 1-бромбутану ПКП  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4\text{L}']_n$  виявлено незначний електрокаталітичний ефект.

Досліджено редокс-активність ряду ПКП, сформованих шляхом самозборки з іонів металів і карбоксилатів або їх аналогів – тіоамідів [2]. Знайдено, що діапазон потенціалів редокс-процесів в карбоксилатних ПКП не підходить для дегалогенування органічних сполук, але заміна атомів кисню на атоми сірки веде до зниження редокс-потенціалу (комплекс  $\text{Co}^{\text{II}}$  з дітіоамідом ізофталевої кислоти відновлюється при потенціалі біля  $-1$  В відносно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).

Результати отримано за часткової фінансової підтримки спільними проектами Національної академії наук України і Російського фонду фундаментальних досліджень (№№ 10-03-13(У), 03-03-14(У)).

1. A. S. Lytvynenko, S. V. Kolotilov, M. A. Kiskin, O. Cador, S. Golhen, G. G. Aleksandrov, A. M. Mishura, V. E. Titov, L. Ouahab, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, *Inorg. Chem.*, **2014**, DOI 10.1021/ic403167m
2. A. S. Lytvynenko, S. V. Kolotilov, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuk, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 2179–2186.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ТАРТРАТОГЕРМАНАТОВ

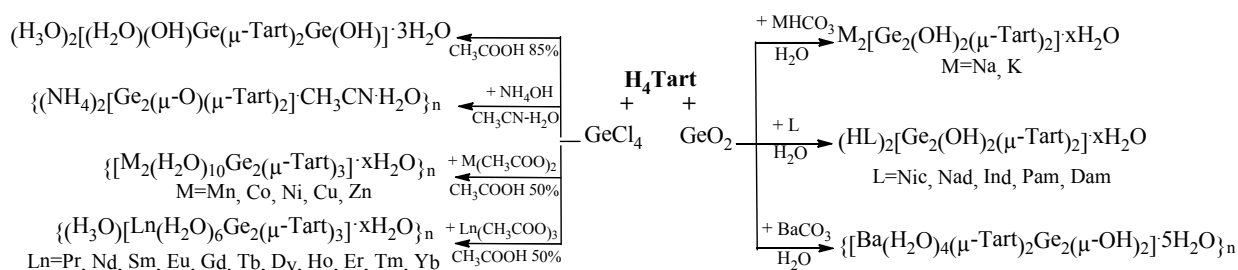
Марцинко Е.Э.<sup>1</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Чебаненко Е.А.<sup>1</sup>, Громова М.И.<sup>1</sup>, Песарогло А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: lborn@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский государственный аграрный университет, Одесса, Украина

В последнее десятилетие центр тяжести исследований, направленных на создание биологически активных веществ, постепенно смещается в сторону их поиска среди координационных соединений биометаллов с биологически активными органическими лигандами. С этой точки зрения перспективным является путь синтеза новых комплексов на основе германия и винной кислоты (H<sub>4</sub>Tart), применяемой в фармакологии, медицине и пищевой промышленности.

В работе проанализировано влияние метода синтеза (исходных реагентов GeO<sub>2</sub> и GeCl<sub>4</sub>, растворителя, соотношения Ge : лиганд, второго металла) на состав и строение тартратогерманатов. Установлено, что основу структуры всех комплексов германия с винной кислотой составляют димерные фрагменты [Ge<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>], которые в зависимости от условий синтеза могут объединяться мостиковыми гидроксо- или оксо-группами, а также мостиковым депротонированным лигандом Tart<sup>4-</sup>.



Так, при взаимодействии диоксида германия с винной кислотой в воде получен ряд анионных комплексов со щелочными металлами и органическими молекулами (Nic – никотиновая кислота, Nad – никотинамид, Ind – изониазид, Pam – пираретам, Dam – диантипирилметан), построенные из биядерных димерных анионов, в которых атомы германия объединены двумя полностью депротонированными молекулами лигандов Tart<sup>4-</sup>. Координация каждого атома Ge дополняется до тригонально-бипирамидальной атомом кислорода гидроксолиганда.

В аналогичных условиях с катионом бария получен гетерометаллический координационный полимер, в анионе которого димерные фрагменты объединены в цепочку двумя гидроксильными мостиками (форма комплексообразователя Ge(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, координационный полиэдр Ge(IV) - октаэдр). Между полимерными цепочками комплексных анионов находятся стопки катионов бария и молекулы кристаллизационной воды. Координационный полиэдр катиона Ba<sup>2+</sup> – сильно искаженная квадратная антипризма (координационное число 8).

С использованием в качестве исходного реагента тетраглорида германия и проведении синтеза в 85% уксусной кислоте удалось выделить комплексную тартратогерманатную кислоту. В структуре (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[(H<sub>2</sub>O)(OH)Ge(μ-Tart)<sub>2</sub>Ge(OH)]·3H<sub>2</sub>O впервые зафиксировано присутствие в одной молекуле двух атомов германия с различным полиэдром: тригонально-бипирамидальным и октаэдрическим, формирование которого происходит за счет дополнительной координации молекулы воды.

В среде ацетонитрил-вода (1:1) в результате спонтанной самозборки при pH 2-3 образуется аммонийная соль с полимерным анионом, в котором димеры [Ge<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>] соединены оксо-мостиком. Координационный полиэдр германия – тригональная бипирамида.

При увеличении количества лиганда (соотношение Ge : тартрат = 2:3) и синтезе в 50% уксусной кислоте винная кислота получен ряд координационных полимеров с мостиковым лигандом, связывающим димерные частицы в полимерный анион с негидролизованной формой и октаэдрическим полиэдром Ge(IV).

Установлено, что тартратогерманаты 3d-металлов представляют собой нейтральные координационные полимеры линейного строения типа «лестница», образованные полимерной цепочкой {Ge<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>3</sub>}<sub>n</sub><sup>4n-</sup> с тетраденатным бис(хелатно)мостиковым лигандом, а фрагменты M(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> входят в структуру цепочки.

Прослежено влияние на структуру тартратогерманатов замены 3d- на 4f-металл: структурными единицами кристаллов анионных комплексов 4f-металлов также являются цепочки {Ge<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>3</sub>}<sub>n</sub><sup>4n-</sup>, но, в отличие от комплексов с 3d-металлами, в соединениях с лантанидами полимерные цепочки объединяются в параллельные анионные слои фрагментом Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, то есть образуются разветвленные координационные полимеры типа «сетка».

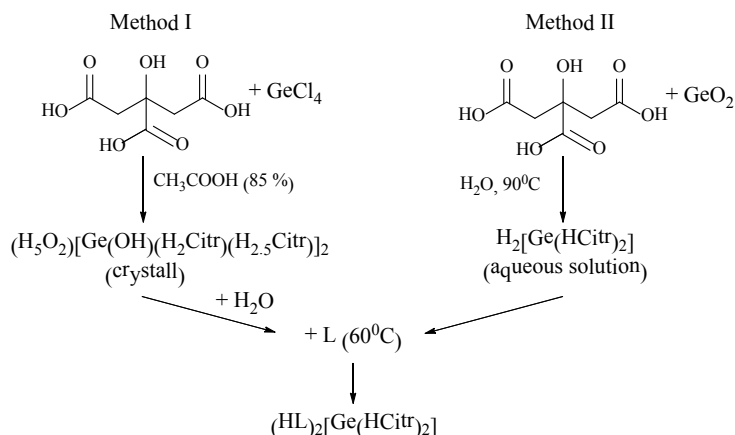
**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОНИЕВЫХ БИС(ЦИТРАТО) ГЕРМАНАТОВ**

Марцинко Е.Э.<sup>1</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Чебаненко Е.А.<sup>1</sup>, Илюхин А.Б.<sup>2</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: lborn@ukr.net

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация

Ониевые соединения на основе бис(цитрато)германатной кислоты и биологически активных органических молекул привлекают внимание с точки зрения перспективы их применения в фармакологии и медицине [1]. Авторами разработаны две независимые методики синтеза ониевого бис(цитрато)германата  $(HL)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$  ( $H_4Cit$  – лимонная кислота, L - никотиновая кислота Nic, амид никотиновой кислоты Nad, гидразид изоникотиновой кислоты Ind, цитозин Ctz, дифенилгуанидин Dphg, имидазол Im, пирацетам Pam, диантипирилметан Dam) с использованием различных исходных реагентов ( $GeO_2$ ,  $GeCl_4$ ) и растворителей (вода, уксусная кислота):



Образующиеся координационные соединения относятся к анионному типу и состоят из протонированного внешнесферного лиганда и комплексного бис(цитрато)германатного аниона. На рис 1 приведена кристаллическая структура комплекса  $(HNad)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ , выделенного по методу I, на рис. 2 - изоструктурного аниона соединения  $(HNic)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$ , полученного по методу II.

В анионе атом Ge координирован по вершинам несколько искаженного октаэдра тремя парами атомов кислорода трех сортов от двух тридентатно-хелатных лигандов  $HCit^{3-}$ : гидроксильными,  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбоксилатными. Вторая - протонированная  $\beta$ -ветвь  $CCO_2H$  каждого из двух  $HCit^{3-}$  в координации с атомом Ge не участвуют. Строение комплексного аниона в основном сохраняется при замене органического катиона, только в незначительной степени происходит искажение октаэдрического координационного полиэдра германия, а влияние внешнесферного лиганда проявляется в особенностях реализующихся водородных связей, формирующих кристаллическую решетку комплексов в целом.

Центры протонирования внешнесферных органических молекул определены рентгеноструктурно, ИК-спектроскопически и квантово-химическим расчетом зарядов на атомах молекулы пирацетама. Так, в молекуле амида никотиновой кислоты протонируется атом азота гетероцикла, геометрические параметры двух независимых катионов  $HNad^+$  в структуре обычные (рис. 1).

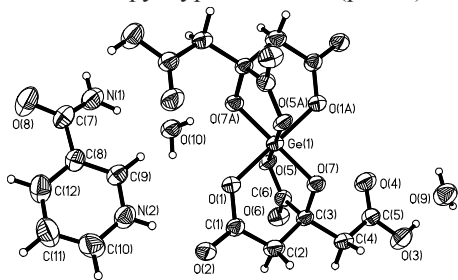


Рис. 1. Структурные единицы комплекса  $(HNad)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$

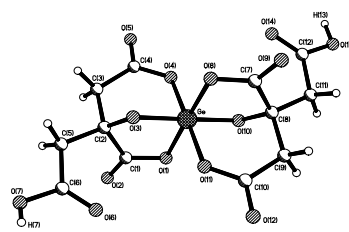


Рис. 2. Строение комплексного аниона  $[Ge(HCit)_2]^{2-}$  в структуре  $(HNic)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$

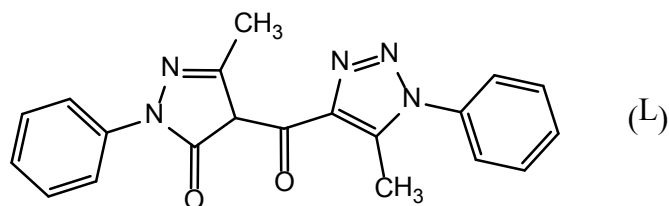
1. И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева и др. // Укр. хим. журнал. – 2009. – Т. 75, № 1. – С. 3-9.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Pr(III), Sm(III) и Eu(III) С 5-МЕТИЛ-4-(5-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-1Н-[1,2,3]ТРИАЗОЛ-4-КАРБОНИЛ)-2-ФЕНИЛ-2,4-ДИГИДРО-ПИРАЗОЛ-3-ОНОМ

Мешкова С.Б.<sup>1</sup>, Кирияк А.В.<sup>1</sup>, Матийчук В.С.<sup>2</sup>, Походило Н.Т.<sup>2</sup>, Шийка О.Я.<sup>2</sup>, Ракипов И.М.<sup>1</sup>, Кучер А.А.<sup>1</sup>, Дога П.Г.<sup>1</sup><sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: s\_meshkova@ukr.net<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Комплексные соединения лантанидов (Ln) с 4-ацилпиразол-5-онами – гетероциклическими аналогами β-дикетонов вызывают большой интерес в связи с возможностью использования их, главным образом, в качестве люминесцентных материалов, в том числе излучающих в ИК-области спектра. В известных соединениях с Ln(III) ацилпиразолонаты бидентатны и координируются с ионом-комплексообразователем двумя атомами кислорода. За счет координационной ненасыщенности ионы Ln(III) могут присоединять молекулы воды («ОН-осцилляторы»), которые тушат люминесценцию. Введение органических растворителей и вторых лигандов способствует вытеснению молекул H<sub>2</sub>O из внутренней координационной сферы комплекса, а дополнительные лиганды, кроме того, в зависимости от энергии триплетного уровня, могут дополнительно донировать энергию возбуждения центральному иону Ln(III). При этом интенсивность люминесценции может возрастать от нескольких раз до порядка величины.

Цель работы – изучить условия образования и люминесцентные свойства комплексов Pr(III), Sm(III) и Eu(III) с синтезированным ацилпиразолоном (L) и возможность увеличения их интенсивности люминесценции ( $I_{\text{люм.}}$ ).



Установлено, что оптимальными для образования комплексов с L являются для Pr(III) – pH 4.5, Sm(III) – pH 4.0 и Eu(III) – pH 8.0. Соотношение компонентов в комплексах найдено равным Ln:L = 1:1. Значение энергии триплетного уровня L ( $E_{T_1} = 18180 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о возможности внутримолекулярного переноса энергии от L к ионам Ln(III) и наблюдения их сенсibilизированной люминесценции. Исследование влияния растворителей (ТГФ, EtOH, ДМФА, ДМСО, ацетонитрила) показало, что только в присутствии ДМФА  $I_{\text{люм.}}$  комплекса EuL увеличивается в 1,5 раза. В большей степени возрастает  $I_{\text{люм.}}$  Ln(III) при введении в комплексы вторых лигандов, содержащих либо высокогидрофобный алкильный заместитель (ТОФО), либо несколько циклов («фотоантенн»), например 1,10-фенантролин, трифенилфосфиноксид. Эксперимент показал, что все вторые лиганды вдвое увеличивают только слабую по сравнению с Sm(III) и Eu(III) люминесценцию ацилпиразолоната Pr(III). Более эффективным оказалось введение в комплексы ТТА (теноилтрифторацетона). При этом соотношение компонентов было найдено Ln:ТТА:L = 1:3:1. Установлено, что интенсивность люминесценции комплекса Sm(ТТА)<sub>3</sub>L по сравнению с эмиссией двойного комплекса SmL возрастает в 1,6 раза. В случае разнолигандного комплекса Eu(ТТА)<sub>3</sub>L это увеличение больше – в 7,6 раза.

В масс-спектре комплекса Eu(ТТА)<sub>3</sub>L присутствуют линии, соответствующие  $[\text{Eu} \cdot \text{ТТА}]^{2+}$ ,  $[\text{Eu} \cdot \text{ТТА} \cdot \text{L}]^+$ ,  $\text{Eu}(\text{ТТА})_3\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и осколочные фрагменты.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТЬ(III), ДУ(III) И ТМ(III) С СОПОЛИМЕРАМИ  
МЕТАКРОИЛАЦЕТОНА И СТИРОЛА**

Шевченко О.В.<sup>2</sup>, Мешкова С.Б.<sup>1</sup>, Руденко Т.П.<sup>2</sup>, Волошановский И.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: s\_meshkova@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: volis15@ukr.net

Комплексные соединения лантанидов (Ln) с  $\beta$ -дикетонами широко используются в научных исследованиях, материалах новой техники благодаря высокоинтенсивной и узкополосной люминесценции, обеспечивающей «чистоту» цвета – красного в случае комплексов европия (III), зеленого – комплексов тербия (III) и т.д. К снижению люминесценции Ln(III) приводят как входящие во внутреннюю координационную сферу комплекса молекулы воды («ОН-осцилляторы»), так и безизлучательные потери энергии, обусловленные диффузией молекул комплексов в растворах. Диффузионные потери энергии в значительной степени исключаются при выделении комплексов в твердом виде, сорбции, при введении их в твердые матрицы, в том числе полимерные. В связи с этим представляло интерес изучить возможность наблюдения люминесценции Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с сополимерами (СП) метакроилацетона и стирола.

Метакроилацетон (МАЦ) получали путем конденсации метилметакрилата с ацетоном. В качестве конденсирующего агента использовали метилат натрия. Индивидуальность МАЦ подтверждена методом ГЖХ, состав и структура – данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. С помощью реакции радикальной сополимеризации МАЦ со стиролом при различных объемных соотношениях стирол : МАЦ = 1:1; 1:5; 1:10 и 1:30 были получены сополимеры. Процесс сополимеризации проводили при 80°C и инициировании бензоилпероксидом ( $C = 1 \times 10^{-2}$  моль/л). Очистку сополимеров проводили двукратным переосаждением в этаноле.

Оптимальным условиям образования комплексных соединений Ln(III) с органическими реагентами соответствует максимальная интенсивность их люминесценции при определенном значении pH раствора. Согласно полученным данным наиболее высокую интенсивность люминесценции ионы Tb(III), Dy(III) и Tm(III) в комплексах с МАЦ и сополимерами проявляют при pH 8. Найденные высокие значения триплетных уровней МАЦ и сополимеров его со стиролом, свидетельствуют о возможности эффективного внутримолекулярного переноса энергии от них к ионам Tb(III), Dy(III) и Tm(III).

Соотношение компонентов в комплексе Tb(III) с МАЦ равно 1:3. Оптимальное соотношение Ln(III):сополимер находили из зависимости интенсивности люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ) соединений Ln-СП от концентрации сополимера в растворе.

В ряду Ln(III) наиболее интенсивную люминесценцию в комплексах с МАЦ и сополимерами проявляют ионы Tb(III), слабее – Dy(III) и самую – Tm(III).

Установлено, что интенсивность люминесценции исследуемых комплексных соединений Ln(III) может быть увеличена при введении в реакционную смесь органических растворителей (ДМСО, ДМФА) или вторых лигандов – 1,10-фенантролина, триоктилфосфиноксида и трифенилфосфиноксида.

## ПОЛЯРИЗАЦІЙНИЙ ВНЕСОК У ЗВ'ЯЗОК МЕТАЛ-ЛІГАНД В ЛАНТАНІДНИХ КОМПЛЕКСАХ АЛІАЦЕТОАЦЕТАТУ

Міщенко А.М., Трунова О.К., Бережницька О.С., Роговцов О.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

Хоча координаційні сполуки (КС) лантанідів (Ln) широко використовуються при створенні люмінесцентних матеріалів [1], досі немає єдиної думки щодо участі 4f-електронів в утворенні зв'язку метал-ліганд [2]. Згідно з поляризаційною моделлю [3] зменшення параметрів взаємодії 4f-електронів (слейтерівських інтегралів) при комплексоутворенні (нефелоксетичний ефект) зумовлено діелектричним екрануванням міжелектронного відштовхування кристалічним полем лігандів. Якщо іон  $\text{Ln}^{3+}$  помістити в сферичну порожнину з радіусом R (а.о.д.), розміщену в однорідному середовищі з діелектричною проникністю  $\epsilon$ , то зменшення слейтерівського інтегралу другого порядку  $F_2$  ( $\text{см}^{-1}$ ) дорівнюватиме:

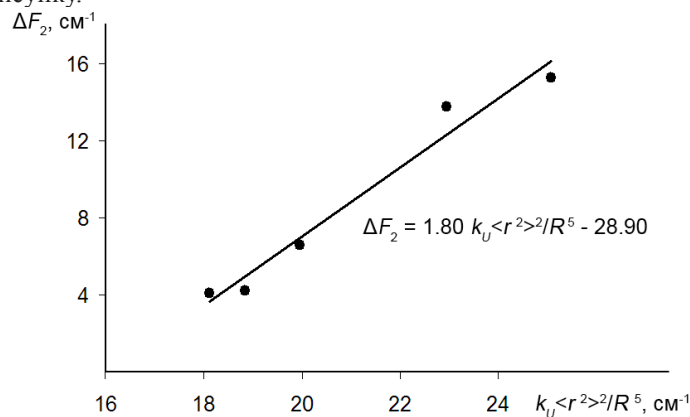
$$\Delta F_2 = k_U \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 0,67} \cdot \frac{\langle r^2 \rangle^2}{R^5} \quad (1)$$

де  $\langle r^2 \rangle$  – радіальний інтеграл другого порядку (а.о.д.),  $k_U$  – коефіцієнт переведення розмірностей ( $k_U = 974 \text{ см}^{-1}$ ). Більшість теоретичних робіт, присвячених вивченню явища нефелоксетичного ефекту, зводяться до встановлення нефелоксетичних серій лігандів для окремих іонів  $\text{Ln}^{3+}$  [2,4], тому цікаво перевірити поляризаційну модель на прикладі ряду КС з одним і тим же лігандом.

Об'єктом даного дослідження є комплекси  $\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Pr, Nd, Ho, Er, Tm) з аліацетоацетатом (alacac) –  $\beta$ -кетоестером, що містить ненасичений оксиалільний замісник в  $\alpha$ -положенні і КС якого потенційно можуть бути використані для створення оптичних металополімерних матеріалів [5]. За методом молярних відношень було показано, що у водних розчинах при співвідношенні  $\text{Ln}^{3+} : \text{alacac} = 1:2$  та pH = 5,50 утворюються комплекси складу  $\text{Ln}(\text{alacac})_2^+$ . На підставі положень барицентрів f-f-переходів у електронних спектрах поглинання  $\text{Ln}(\text{alacac})_2^+$  розраховувались слейтерівські інтеграли  $F_2$  та їх зменшення відносно значень  $F_2^0$  для вільних іонів  $\text{Ln}^{3+}$ :

$$\Delta F_2 = F_2^0 - F_2, \quad (2)$$

після чого залежність  $\Delta F_2$  від  $k_U \langle r^2 \rangle^2 / R^5$  лінійно апроксимувалась за методом найменших квадратів. Результати розрахунків наведено на рисунку.

Залежність  $\Delta F_2$  від  $k_U \langle r^2 \rangle^2 / R^5$ .

Отримана залежність практично лінійна (коефіцієнт кореляції  $R^2 = 0,97$ ), що узгоджується з поляризаційною моделлю. Проте, на відміну від рівняння (1), яке має вид  $y = kx$ , апроксимуюча функція виражається поліномом виду  $y = kx + b$ . Вільний член b можна розглядати як різницю між теоретичним, розрахованим за формулою (1), і практичним значенням  $\Delta F_2$ . Він від'ємний і це вказує на те, що 4f-електрони екрануються слабкіше, ніж це передбачає модель, причому ослаблення екранування стало в ряду комплексів  $\text{Ln}(\text{alacac})_2^+$ . Цей результат можна пояснити неоднорідністю оточення порожнини R, в якій, згідно моделі, знаходиться іон, внаслідок низької симетрії координаційного поліедру та впливу молекул розчинника (води). Якщо таке пояснення вірне, можна прогнозувати зменшення абсолютної величини b для комплексів у кристалічному стані.

1. K. Binnemans // Chem. Rev. (2009) **109**, 4283.
2. P.A. Tanner, Y.Y. Yeung // J. Phys. Chem. A (2013) **117**, 10726.
3. D.J. Newman // J. Phys. Chem. Solids (1973) **34**, 541.
4. D. Petrov, B. Angelov // Spectrochim. Acta, Part A (2014) **118**, 199.
5. J.M. Stanley, B.J. Holliday // Coord. Chem. Revs. (2012) **256**, 1520.

## ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ ОКСАЛАТНІ КОМПЛЕКСИ Cu/M (M – Co, Mn) З ЕТИЛЕНДІАМІНОМ ЯК ПРЕКУРСОРИ КАТАЛІЗАТОРІВ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Нагорна О.В., Маханькова В.Г., Кокозей В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

e-mail: oksankanahorna@gmail.com

Термічний розклад гетерометалічних комплексів є одним із зручних шляхів одержання, в залежності від атмосфери термолізу (окисна чи відновна), як оксидних, так і метал-оксидних матеріалів з максимально можливою гомогенністю розподілу металів. Низькі температури термічного розкладу дозволяють отримувати порошки високої дисперсності, що є необхідною умовою їх використання у гетерогенних каталітичних процесах.

Шляхом окисного розчинення металів з систем:  $\text{Cu}^0 - \text{M}^{\text{I}}\text{C}_2\text{O}_4 - \text{en} - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{I}} - \text{Co}, \text{Mn}$ ; en – етилендіамін) одержано дві гетерометалічні сполуки  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$  (**1**),  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (**2**), які ідентифіковані методами елементного аналізу та ІЧ спектроскопії. За результатами рентгеноструктурного аналізу одержані сполуки є координаційними полімерами, в яких аніонні шари різної топології поєднуються фрагментами  $\{\text{Cu}(\text{en})_2\}$  у тривимірні каркаси (рис. 1).

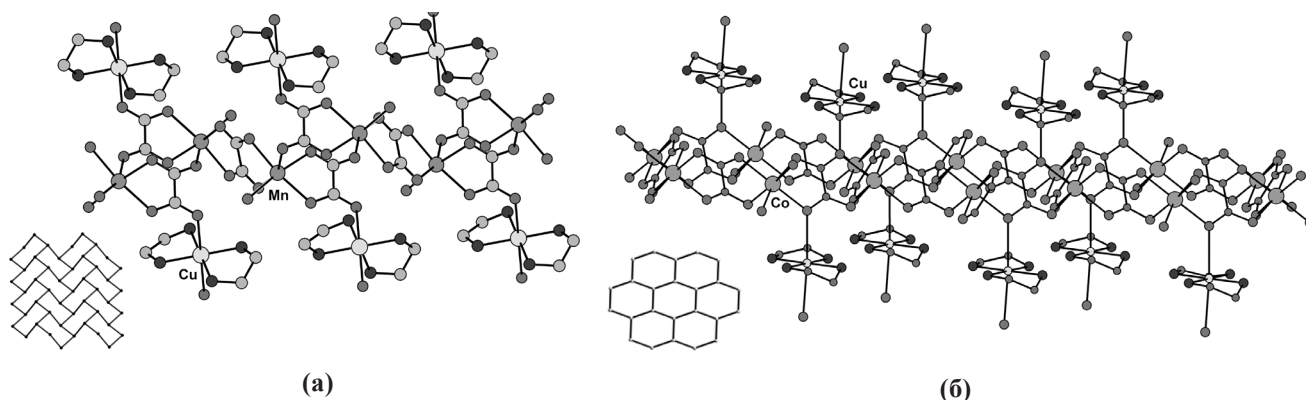


Рис. 1. Будова сполук **1** (а) і **2** (б) та топологія аніонних сіток

За даними ТГ-ДСК аналізу розклад комплексів в окисній атмосфері (21%  $\text{O}_2$ +79% Ar) відбувається в одну стадію у вузькому температурному інтервалі до 300 °С (рис. 2, а). Згідно з даними рентгенофазового аналізу продуктами термолізу комплексів **1** та **2** є монофазні зразки складу  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  (M – Mn, Co). За даними SEM/EDX аналізу поверхневий склад співпадає з об'ємним. Представлено результати дослідження каталітичної активності одержаних сполук в реакції окиснення води.

В інертній атмосфері комплекси **1** та **2** розкладаються в дві стадії при значно вищих температурах – до 500 °С (рис. 2, б) з утворенням суміші оксидів двовалентних металів.

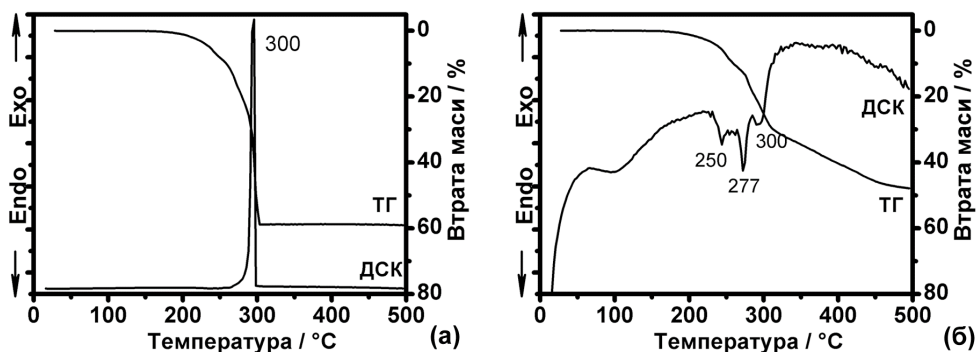


Рис. 2. ТГ-ДСК криві для  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$  у газовій суміші 21%  $\text{O}_2$  + 79% Ar (а) та у аргоні (б)

При розкладі сполук **1** та **2** у відновній атмосфері (10%  $\text{H}_2$ +90% Ar) одержано зразки складу Cu/Co (**2**), які були протестовані в реакції Фішера-Тропша. Показано, що композит Cu/MnO є практично неактивним, в той час як Cu/Co проявляє досить високу каталітичну активність.

Дослідження проведено при підтримці ДФФД України (проект 54.3/005).

**СТРОЕНИЕ, СОРБЦИОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
И КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИПА 15-МЕТАЛЛКРАУН-5**

Павлищук А.В.<sup>1</sup>, Колотилов С.В.<sup>2</sup>, Zeller M.<sup>3</sup>, Фрицкий И.О.<sup>1</sup>, Lofland S.<sup>4</sup>, Addison A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

<sup>3</sup>StARBURSTT CyberInstrumentation Consortium & Department of Chemistry, Youngstown State University, U.S.A.

<sup>4</sup>Department of Physics and Astronomy, Rowan University, Glassboro, New Jersey, USA

<sup>5</sup>Department of Chemistry, Drexel University, U.S.A.

e-mail: annpavlis@ukr.net

Интерес к исследованию полиядерных координационных соединений обусловлен их магнитными и люминесцентными свойствами, каталитической активностью, а также возможностью использования таких комплексов для создания мультифункциональных материалов, сочетающих несколько полезных свойств. Особо привлекательными для исследований являются координационные соединения с пористыми кристаллическими решетками, поскольку они могут быть использованы в качестве селективных сорбентов, катализаторов, а также материалов для хроматографического разделения различных субстратов.

Одним из подходов к получению координационных соединений с пористыми кристаллическими решетками, является метод «сборки» таких систем из готовых полиядерных комплексов – «строительных блоков». Основное преимущество данного подхода заключается в возможности, в какой-то степени, предопределять свойства продукта, которые в значительной мере задаются свойствами исходного блока. В работе представлены результаты исследования пористых координационных полимеров и супрамолекулярных систем, полученных на основе ряда комплексов типа 15-металлкраун-5  $\{[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{SO}_4)]\}_2(\text{SO}_4)$  (где  $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ , а  $\text{GlyHA}^{2-}$  – дианион глицингидроксамовой кислоты). В качестве «мостиковых» лигандов нами использовались различные поликарбоксилаты, а также комплексные оксалаты  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$  и  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ .

Замещение сульфат анионов в комплексах  $\{[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{SO}_4)]\}_2(\text{SO}_4)$  на мета- и парафталаты проводилось в одинаковых условиях, однако привело к образованию различных по составу и строению продуктов. Выделены и охарактеризованы дискретные комплексы  $\{[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{m-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]_2[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{SO}_4)(\text{m-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]_2\}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}$  (**1**),  $\text{Sm}$  (**2**)) и  $\{[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{SO}_4)]\mu\text{-}(n\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)[\text{SmCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{SO}_4)]\}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sm}$  (**3**),  $\text{Eu}$  (**4**)), образовавшиеся в результате неполного замещения сульфат-ионов на фталаты. В тех же условиях получены 1D-координационный полимер  $[(\text{NdCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{m-C}_8\text{H}_4\text{O}_4))_n]_n[(\text{NdCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{CO}_3)(\text{m-C}_8\text{H}_4\text{O}_4))_n]$  (**5**) и дискретные комплексы  $\{[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{CO}_3)]_2(n\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)\}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}$  (**6**),  $\text{Nd}$  (**7**)), в которых карбонат-анионы координируются к ионам лантаноида в составе комплексного блока. Продуктами полного замещения сульфат-анионов на фталаты являются 1D-координационные полимеры  $\{[(\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{m-C}_8\text{H}_4\text{O}_4))_3]_n\}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Eu}$  (**8**),  $\text{Gd}$  (**9**)), а также 1D-координационный полимер  $\{[(\text{GdCu}_5(\text{GlyHA})_5(\mu\text{-}(n\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2)\cdot n\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]_n\}$  (**10**) и 2D-координационный полимер  $\{[(\text{GdCu}_5(\text{GlyHA})_5)_2(n\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3]_n\}$  (**11**), которые выделены из одной реакционной смеси. Соединения **10** и **11** являются координационными и полимерными изомерами.

В результате реакций замещения сульфат-ионов в исходных комплексах на  $[\text{Cu}(\text{ox})_2]^{2-}$  и  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  получены две серии изоструктурных 1D- координационных полимеров состава  $\{[(\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot [\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}_n$  (**12** – **16**) и  $[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$  (**17** – **21**). В кристаллических решетках комплексов **12** – **21** есть поры, заполненные молекулами растворителя, которые по данным термогравиметрии можно удалить в температурном интервале 130 – 140 °С. Активированные образцы комплексов **12** – **21** сорбируют до 0,21 см<sup>3</sup>/г метанола и приблизительно 0,12 см<sup>3</sup>/г этанола.

Магнитные свойства комплексов **1** – **21** главным образом определяются обменными взаимодействиями в комплексном блоке  $[\text{LnCu}_5(\text{GlyHA})_5(\text{SO}_4)]^{3+}$ . Обменные взаимодействия между ионами меди в пределах металооства  $\text{LnCu}_5$  антиферромагнитные ( $J$  от –60 до –45 см<sup>-1</sup>), тогда как обменные взаимодействия между ионами меди и лантаноида зависят от природы лантаноида: антиферромагнитны в случае  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  и  $\text{Eu}$ , и ферромагнитны в случае гадолиния.

На зависимости намагниченности комплекса **16** ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ) от напряженности магнитного поля найден гистерезис при температуре 3 К с коэрцитивной силой  $F_c = 74,5$  Э. Изучение магнитных свойств этого комплекса в переменном поле показало наличие ненулевой восприимчивости при нулевом поле (так называемой «внефазная восприимчивость»), что может свидетельствовать о проявлении **16** свойств молекулы магнита.

ВЗАЄМОДІЯ ТРИКАРБОНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ РЕНІЮ(I) [RE(CO)<sub>3</sub>МЕВРУСОНВР] З ЕНКЕФАЛІНОМ

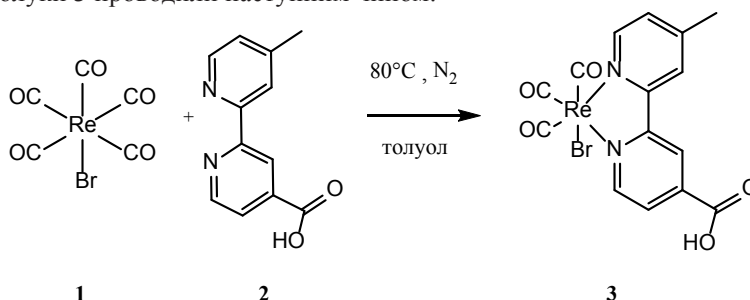
Пілецька К.О., Штеменко О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна  
e-mail: pka260787@mail.ru

Завдяки невеликому періоду напіврозпаду комплексні сполуки короткоіснуючих ізотопів <sup>186/188</sup>Re, <sup>99</sup>Tc досить широко використовуються у біомедицині як радіомітки. Крім того відомо, що трикарбонільні комплекси ренію(I) з біпіридином та його похідними мають люмінесцентні властивості, що дає можливість використовувати ці сполуки як люмінесцентні мітки. При цьому, біомаркер можна цілеспрямовано доставляти до тканин та органів за допомогою специфічних молекулярних носіїв у вигляді координаційних сполук з біолігандами. Одними з таких біолігандів є пептиди та білки.

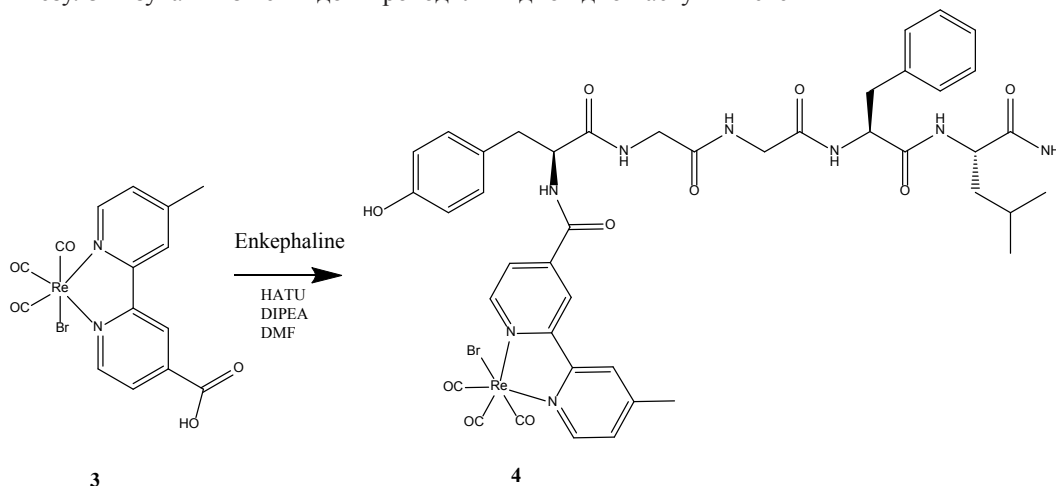
Дана робота присвячена синтезу трикарбонільного комплексу ренію(I) з похідним дипіридину, дослідженню його властивостей та можливості приєднання до нього пептидів. В нашій роботі вихідними сполуками обрано пентакарбонілбромід ренію(I) **1** та 4-метил-2,2'-дипіридин-4'-карбокси кислоту **2**, що має у своєму складі карбоксильну групу до якої можливе приєднання біомолекули. Сполуку **2** отримували шляхом окиснення 4,4'-диметил-2,2'-дипіридину селен(IV)оксидом.

Синтез комплексної сполуки **3** проводили наступним чином.



Помаранчевий осад, що утворився в результаті реакції, відфільтровували, промивали діетиловим ефіром та висушували. Вихід складав 90%. Продукт **3** добре розчинний у метанолі, ацетоні, обмежено розчинний у інших полярних розчинниках, нерозчинний у воді та органічних неполярних розчинниках. Будову та склад одержаної сполуки досліджено за допомогою <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії.

Як модель для дослідження можливості взаємодії одержаної комплексної сполуки з пептидонуклеїновими кислотами було обрано простіший пептид енкефалін (Tyr—Gly—Gly—Phe—Leu), який отримано шляхом твердофазного пептидного синтезу. Зв'язування з пептидом проводили відповідно наступній схемі



Одержаний продукт **4** було виділено за допомогою вискоєфективної рідинної хроматографії. У мас-спектрі цієї сполуки присутній молекулярний іон, що за ізотопним складом та молекулярній масі відповідає формулі C<sub>43</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Re, що свідчить про приєднання енкефаліну до комплексної сполуки **3**.

Одержані результати можуть бути узагальнені та використані для синтезу карбонільних комплексів ренію та технецію, що містять у своєму складі пептидонуклеїнові кислоти та можуть бути використані як біомаркери.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Ni(II) С 2-(7-БРОМО-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-3Н-1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИН-1-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИДОМ И ПРОДУКТОМ ЕГО КОНДЕНСАЦИИ С ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТОЙ

Пуля А.В.<sup>1</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Скороход Л.С.<sup>1</sup>, Власенко В.Г.<sup>2</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>3</sup>, Павловский В.И.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: lborn@ukr.net

<sup>2</sup>НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Российская Федерация

<sup>3</sup>КЦСИ и ИТ РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Российская Федерация

<sup>4</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина

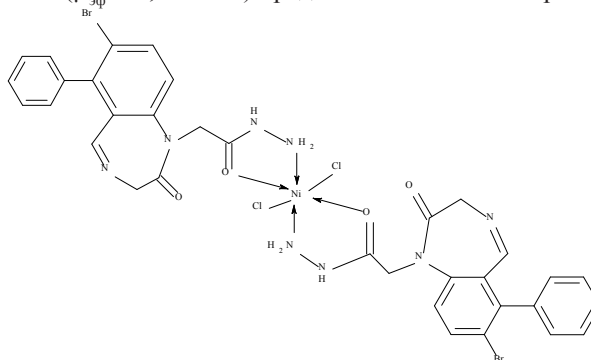
Интерес к координационной химии различных органических молекул, содержащих гидразидный фрагмент, определяется эффектом усиления биологической активности после их координации к ионам некоторых 3d-металлов, а также оригинальными свойствами образующихся металлокомплексов.

Получено большое число самых разнообразных по строению комплексов, физиологическая активность которых обусловлена одновременным присутствием в них биометаллов и соответствующих лигандов.

В настоящей работе осуществлен синтез новых координационных соединений Ni(II) на основе биологически активных составляющих: 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бензодиазепин-1-ил)ацетогидразида (Hydr) и продукта его конденсации с пировиноградной кислотой (HydrPv).

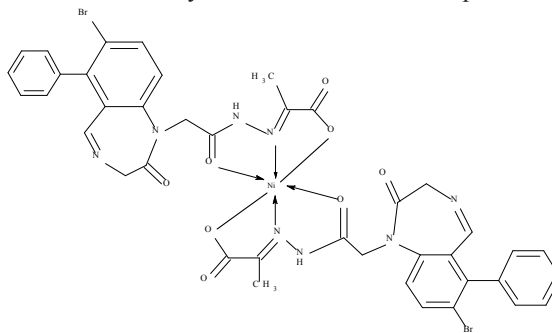
Впервые взаимодействием NiCl<sub>2</sub> с Hydr в этанольно-изопропанольном растворителе получен комплекс [Ni(Hydr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (I).

На основании совокупности результатов элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, измерения магнитной восприимчивости ( $\mu_{\text{эф.}} = 3,06$  М.Б.) предложена схема его строения:



I

Комплекс I использован в качестве прекурсора для получения продукта его конденсации с биологически активной пировиноградной кислотой (Pv). Синтез комплекса II осуществлен в тройной системе: NiCl<sub>2</sub> – Hydr – Pv. Он представляет собой неэлектролит, не содержит хлоридных ионов,  $\mu_{\text{эф.}} = 3,26$  М.Б. Данные ИК-спектроскопии (отсутствие  $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбоксильной группы, наличие  $\nu(\text{C}=\text{N})$  азометина и  $\nu(\text{COO}^-)$ ) свидетельствуют о том, что в состав комплекса входит новый хелатирующий лиганд (гидразон), который координирован к никелю (II) тридентатно циклически. Это нашло подтверждение в результате его исследования методом EXAFS. Установлено, что ближайшая координационная сфера II состоит из шести связей Ni××O/N со средними расстояниями 2,01 Å для трех и 2,16 Å – для трех других. Это однозначно указывает на его октаэдрическое строение:



II

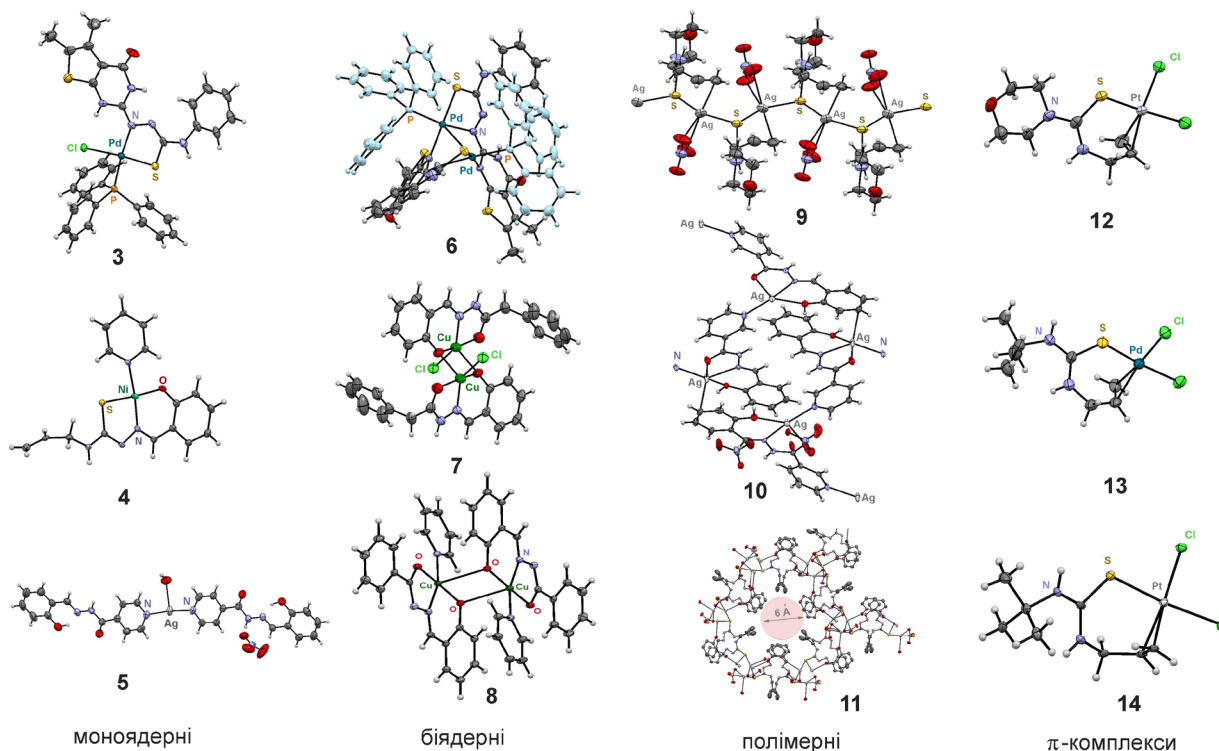
## ОСОБЛИВОСТІ КООРДИНАЦІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМЩЕНИХ ГІДРАЗОНІВ ТА ТІОСЕЧОВИН В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХІДНИХ ТА ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

Репіч Г.Г.<sup>1</sup>, Орисик С.І.<sup>1</sup>, Орисик В.В.<sup>2</sup>, Зборовський Ю.Л.<sup>2</sup>, Вовк М.В.<sup>2</sup>, Пехньо В.І.<sup>1</sup><sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: uscombats@mail.ru<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна  
e-mail: zborovsky@ioch.kiev.ua

Модифікація гідрозонів та тіосечовин шляхом введення функціональних груп відкриває нові можливості при розробці стратегії синтезу комплексів прогнозованої будови, перспективних для застосування в різних галузях науки та техніки. Зацікавленість до їх синтезу обумовлена можливістю їх застосування як каталізаторів, аналітичних реагентів, пестицидів та компонентів лікарських засобів. Геометрія розташування функціональних груп (C=O), (C=S), (C=N), (OH), (CH=CH<sub>2</sub>), (Py) в цих сполуках сприяє формуванню моно-, бі- та поліядерних металохелатів з різним способом координації лігандів, що обумовлює різноманітні фізико-хімічні властивості комплексів.

Нами вивчені особливості координації гетарилгідрозонів (1) та алілтіосечовин (2) в комплексах з іонами платинових (Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) та перехідних (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) металів методами РСА, ІЧ, ЕСП, РФС та ЯМР <sup>1</sup>H (<sup>13</sup>C) спектроскопії. Розроблено методики синтезу моно- (3-5) та біядерних (6-8) комплексів, координаційних 1D (9) і 3D полімерів (10, 11) та π-комплексів (12-14).

Показано, що введення додаткових донорних функціональних груп в молекули тіосечовин та гідрозонів збільшує дентатність ліганду, пришвидшує перехід його в іншу таутомерну форму та зумовлює утворення поліядерних або поліморфних структур. Натомість, «збіднені» функціональними групами тіосечовини, що містять алільний фрагмент, здатні утворювати π-комплекси (12-14). Розроблено методики синтезу моноядерних комплексів Ni(II) з октаедричною та плоскочвдратною формою координаційного вузла. Встановлено, що перехід похідних тіосечовин в тіольну таутомерну форму сприяє утворенню плоскочвдратного координаційного вузла іоном Ni<sup>2+</sup>, а тіольна таутомерна форма забезпечує формування октаедричних комплексів Ni(II).



Синтезовано ряд нових моноядерних комплексів Fe, Co, Ni, Cu з саліциліденгідрозоном алілтіосемикарбазону. Методом зсуву рівноваг визначено константи стійкості даних комплексів, в результаті чого за стійкістю їх можна розмістити в наступний ряд: [Ni(H<sub>2</sub>L)(H<sub>3</sub>L)]NO<sub>3</sub> (K<sub>c</sub>=1.3×10<sup>9</sup>) > [Co(H<sub>2</sub>L)(H<sub>3</sub>L)]Cl (K<sub>c</sub>=7.95×10<sup>8</sup>) > [Fe(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (K<sub>c</sub>=9.14×10<sup>7</sup>) > [Cu(H<sub>2</sub>L)Cl] (K<sub>c</sub>=1.12×10<sup>6</sup>).

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- $\mu$ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЯ(III) С ТРИПТОФАНОМ

Роман А.А., Голиченко А.А., Штеменко А.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, Украина  
e-mail: [Angelina1111@mail.ru](mailto:Angelina1111@mail.ru)

Координационные соединения переходных металлов с полидентатными лигандами в состав которых входит одновременно несколько донорных атомов представляют собой как теоретический, так и практический интерес. Одними из таких лигандов являются аминокислоты, содержащие донорные атомы кислорода и азота. В настоящее время комплексы многих металлов с аминокислотами нашли широкое применение в области медицины для приготовлений различных лекарственных препаратов.

Особый интерес представляют ионогенные аминокислоты, входящие в состав белков, представителем которых является триптофан – незаменимая аминокислота, основной «строительный материал» для синтеза белков, тканей, ферментов и других физиологически активных соединений.

При взаимодействии  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  с триптофаном (мольное соотношение 1 к 10) в смеси растворителей ацетон, ацетонитрил и HCl конц. в течение 10 часов образуется бис-ацетонитрил-цис-тетрахлороди- $\mu$ -триптофанатодирений(III)

Выход целевого продукта составил =71%. Данное соединение имеет голубую окраску, растворимо в органических полярных растворителях и воде.

Описанные превращения можно представить следующим уравнением реакции:



Наличие четверной связи рений–рений можно установить с помощью электронной спектроскопии, поскольку для каждого структурного типа галогенокарбоксилатов дирения(III) в видимой области присутствуют характерные максимумы поглощения, которые соответствуют  $\delta \rightarrow \delta^*$  электронному переходу. В видимой области ЭСП цис- $[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \times 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$  в ацетоне (рис. 1) наблюдается полоса поглощения при  $15625 \text{ см}^{-1}$ , которая, согласно литературным данным, соответствует  $\delta \rightarrow \delta^*$  электронному переходу четверной связи рений–рений для цис-тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III).

Для выяснения характера координации лиганда к кластерному фрагменту  $\text{Re}_2^{6+}$  были проанализированы данные ИК-спектра полученного соединения, где отсутствует полоса поглощения, характерная для некоординированной СО-группы в триптофане при  $1692 \text{ см}^{-1}$  и присутствует пик при  $1458 \text{ см}^{-1}$ , который указывает на мостиковую координацию карбоксильной группы к кластеру  $\text{Re}_2^{6+}$ .

Также мы видим на размытом диапазоне  $3400\text{-}3750 \text{ см}^{-1}$  валентные колебания протонированной  $^+\text{NH}_3$ -группы, свободной NH-группы,  $\text{CH}_3$ -группы и антисимметричные колебания, указывающие на сохранение конфигурации триптофана.

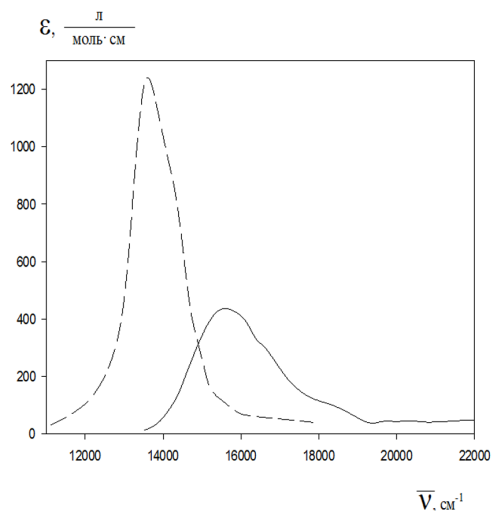


Рис. 1. ЭСП исходного  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  (---) и полученного цис- $[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \times 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$  (—) в ацетоне

В результате данного исследования было синтезировано комплексное соединение дирения(III) с триптофаном. Методами ЭСП, ИК-спектроскопии доказан его состав и строение.

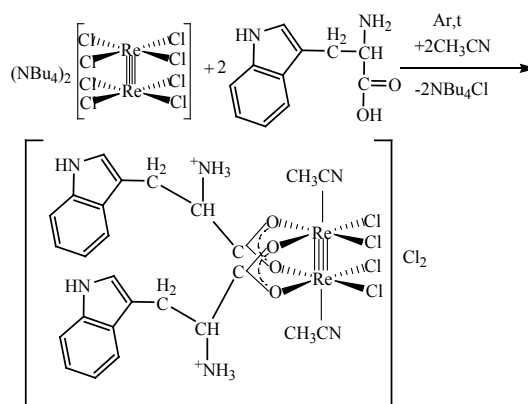


Схема получения цис- $[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \times 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$

## ЛІТІЙ- ТА ЦИНК-ПРОМОТОВАНІ РЕАКЦІЇ РЕГІОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗУ ПІРИДИН-ГІДРОКСАМАТНИХ ЛІГАНДІВ НА ОСНОВІ 2,5-ПІРИДИНДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Саф'янова І.С.<sup>1</sup>, Варзацький О.А.<sup>2</sup>, Павленко В.О.<sup>1</sup>, Фрицький І.О.<sup>1</sup><sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України ім. Вернадського, Київ, Україна

e-mail: safyanova\_inna@mail.ru

Гідроксамові кислоти (RCONHOH) завдяки хелатоутворюючим властивостям, здатності до утворення різних типів хелатних, поліядерних та супрамолекулярних комплексів, їх важливій ролі в транспортуванні та накопиченні заліза в біологічних системах (ферохроми, сидерофори) набули важливого значення в аналітичній хімії, в технології збагачення руд, та в останні роки стали популярними об'єктами дослідження біонеорганічної та супрамолекулярної хімії, в якості біологічно активних речовин, біоміметиків та лігандів для створення супрамолекулярних поліядерних систем, насамперед, металокраунів (МС) – структурних аналогів краун-ефірів, що містять послідовність (-M-N-O-)<sub>n</sub> замість притаманної краун-ефірам послідовності (-C-C-O-)<sub>n</sub>.

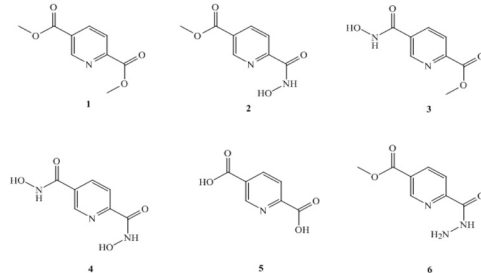


Рис.1 Структури сполук 1-6

Для синтезу нових металокраунів та проведення досліджень їх біологічної активності нам необхідно було синтезувати 5-заміщенні 2-піридингідроксамові кислоти, 2,5-піридиндігідроксамову кислоту та ізомерні моногідроксамові кислоти. Однак реакція діетилового ефіру 2,5-піридиндикарбонної кислоти з гідроксиламіном, незважаючи на різну реакційну здатність карбонільних груп, не призводить до селективного заміщення, натомість утворюється суміш ізомерних піридинмоногідроксамових кислот та продуктів їх гідролізу. Тому перед нами постала задача селективної активації карбонільних груп. Як відомо, складноєфірна група може бути активована в результаті координації з

катионами металів, враховуючи наявність хелатоутворюючого вузла, утвореного атомом нітрогену піридинового кільця та карбоксилатними атомами оксигену в 2 положенні, тому ми припустили можливість селективної активації карбонільних груп при координації “жорсткими” йонами металів (Li<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). Дійсно, при реакції **1** з гідроксиламіном та хлоридом цинку в метанолі досить швидко з високим виходом утворюється цинковий комплекс. При дослідженні літій-промотованої реакції нами виявлено ряд закономірностей, знайдено ефективну систему для синтезу гідроксамових кислот та умови селективного амінування:

1. Ефективний перебіг літій-промотованої реакції визначається характером середовища (природою розчинника), а саме: при використанні сильнодонорних та протонних розчинників (ДМФА, метанол) спостерігається неселективне амінування та утворюється суміш **2**, **3**, **4** (Рис.1), тобто каталітичний ефект літію нівелюється сольватацією.
2. При реакції **1** з хлоридом літію та гідроксиламіном у піридині спостерігається реакція деметилування, що проходить селективно з утворенням **5**, гідроксамові кислоти утворюються лише в слідових кількостях. Натомість, при взаємодії з гідразином легко утворюється гідразид **6** (Рис.1).
3. В присутності сильної основи (триетиламін) в середовищі піридину швидко та з високими виходами утворюється цільова гідроксамова кислота **2**, а при надлишку реагенту – дигідроксамова кислота **4** (Рис.1).

Цікаво, що при наявності сильної основи реакція завершується за 15-20 хвилин, що свідчить про надзвичайно високу ефективність даної системи, що надає підставу для припущення про утворення супернуклеофільного координованого гідроксиламінат-аніону в реакційній суміші, запропонований механізм реакції наведено на Схемі 1. Слід відмітити, що наявність координуючої групи в орто-положенні прискорює реакцію, що забезпечує селективність, але навіть при відсутності додаткових координуючих груп утворення гідроксамових кислот проходить ефективніше, ніж при використанні стандартних реагентів (розчину гідроксиламіну в спирті, або в присутності гідроксидів натрію або калію).

Таким чином, нами було розроблено надзвичайно ефективний реагент для гідроксиламінування складних ефірів.

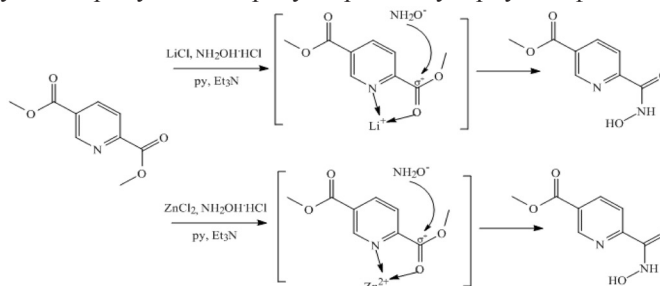


Схема 1. Запропонований механізм регіоселективного синтезу

## СЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ МОНОЕТИЛФОСФОНООЦТОГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ (ЕтРАН)

Саф'янова І.С.<sup>1</sup>, Варзацький О.А.<sup>2</sup>, Трачевський В.В.<sup>3</sup>, Фрицький І.О.<sup>1</sup><sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ, 01601, Україна<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України ім. Вернадського, Проспект Палладіна 32/34, Київ, 03680, Україна<sup>3</sup>Технічний центр НАН України, вул. Покровська 13, Київ, 04070, Україна  
e-mail: safyanova\_inna@mail.ru

Висока реакційна здатність та відносна простота синтезу гідроксамових кислот (ГК) обумовлюють їх використання не тільки в аналітичній хімії, а й в органічному синтезі, синтезі біологічно активних сполук. В останні роки гідроксаматна група все частіше з'являється в біологічно активних речовинах (таких, як антималярійні препарати, інгібітори різних ензимів, протиракові агенти). Завдяки своїй здатності утворювати стабільні хелатні, поліядерні та супрамолекулярні комплекси (такі, як металокрауни, координаційні полімери та тетраядерні кластерні комплекси) ГК знайшли застосування в біології, медицині та фармацевтиці. Одна з перших фізіологічних функцій гідроксамових кислот була пов'язана з використанням їх як сідерофорів для зв'язування та транспортування заліза в біологічних системах.

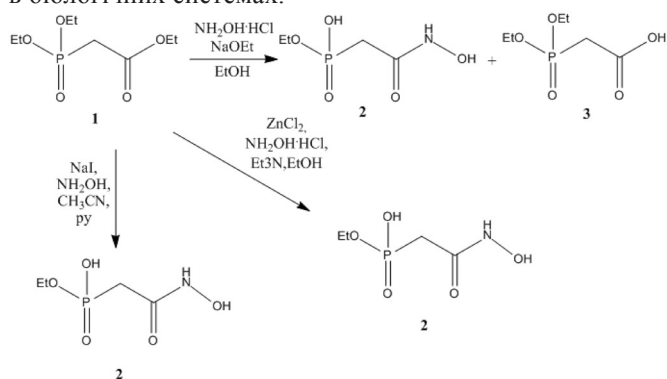


Схема 1. Реакції триетилфосфонооцтового ефіру з утворенням продукту **2**

враховуючи наявність хелатоутворюючої групи, можна зробити припущення про можливість селективної активації по карбоксильній групі за рахунок електрофільної дії координованого іона металу ( $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$ ) (Схема 1). На відміну від реакції ефіру з гідроксиламіном, яка проходить досить повільно і дає суміш продуктів, реакція в присутності цинку та органічної основи проходить швидше з утворенням цинкового комплексу.

Реакція в присутності сильних основ перебігає достатньо швидко, що може свідчити про утворення надзвичайно реакційного нуклеофільного гідроксиламінат-аніону в реакційній суміші, який атакує карбоксильну групу, на якій зосереджено відносно позитивний заряд за рахунок комплексоутворення з іоном металу через карбонільний та фосфоновий атоми кисню (запропонований механізм реакції наведено на Схемі 2). Слід відмітити, що подальше монодеалкілування біля атому фосфору проходить за описаним раніше механізмом внутрішньомолекулярного нуклеофільного каталізу гідроксаматною  $OH^-$  групою, яка атакує фосфор з утворенням циклічних інтермедіатів [4].

Запропонована реакція є ефективною для селективного синтезу функціоналізованих гідроксамових кислот, які важко одержати за традиційними методиками.

Не дивлячись на розповсюдженість похідних гідроксамових кислот, відносно малодослідженими є молекули, в яких поєднано гідроксаматну та фосфонову групи. Такі ліганди є досить цікавими для створення нових супрамолекулярних поліядерних систем та дослідження їх біологічної активності. Фосфогідроксамові кислоти використовують як фармакофори при інгібуванні металоензимів, через їхню здатність виступати як біологічні хелатуючі агенти для різних катіонів металів, а також вони є селективним агентом антигерпесу.

При проведенні синтезу за стандартною методикою [1-3] з гідроксиламіном, утворювалась суміш продуктів моно-, диетилфосфонооцтогідроксамових кислот та продуктів їх гідролізу, яку важко розділити. Тому,

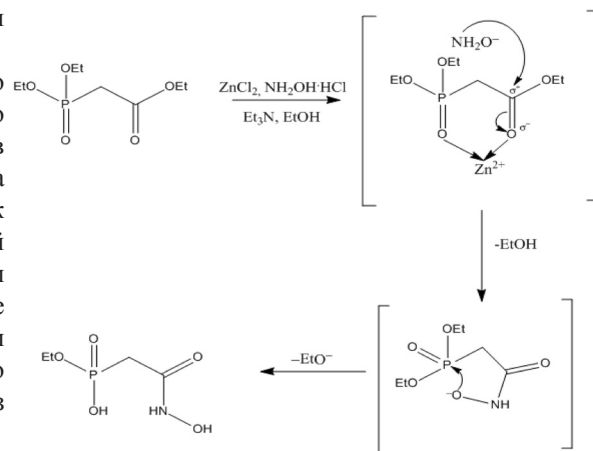


Схема 2. Запропонований механізм проходження реакції з утворенням продукту **2**

1. Stolberg M.A., Mosher W.A., Wagner-Jauregg T., J. Amer.Chem.Soc. 79 (1957).
2. Sasnovski G., Krogh Jamous, Synthesis, 8 (1980) 654-656.
3. Щукина Н.Е., Рябой В.И., Шендерович В.А., Журнал прикладной химии, 45 (1972) 1895-1897.
4. Ravit Chen, Eli Breuer, J.Heteroatom Chemistry, 14 (2003) 67-71.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИРАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сацкая Ю.А.<sup>1</sup>, Комарова Н.П.<sup>2</sup>, Михалёва Е.А.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>3</sup>, Гавриленко К.С.<sup>2</sup>, Манойленко О.В.<sup>2</sup>, Комаров И.В.<sup>4</sup>, Колотилов С.В.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>3</sup>, Новоторцев В.М.<sup>3</sup>, Павлишук В.В.<sup>1</sup><sup>1</sup> *Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: jasackaya@mail.ru*<sup>2</sup> *Научно-образовательный химико-биологический центр Киевского национального университета им. Т. Шевченко,  
ул. Красноквацкая 61, 03022 Киев. E-mail: kgavrio@mail.ru*<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация,  
e-mail: m\_kiskin@mail.ru*<sup>4</sup> *Институт высоких технологий, Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина  
e-mail: ik214@yahoo.com*

Анализ и препаративное разделение оптических изомеров органических соединений становится все более важной задачей в сфере биохимии, биотехнологии, фармацевтики и др. Одним из наиболее перспективных методов разделения энантиомеров является хроматография, а поиск новых носителей для таких процессов представляет актуальную задачу современной физической химии, органической химии и материаловедения. Перспективность исследования хиральных пористых координационных полимеров как стационарных фаз для хроматографического разделения оптических изомеров обусловлена простотой введения желаемых хиральных функциональных групп в состав таких соединений, высокими значениями удельной площади поверхности, возможностью относительно простого формирования структур с желаемыми характеристиками пор.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании эффективности хроматографического разделения изомеров оптически-активных соединений при использовании хиральных пористых координационных полимеров как стационарной фазы.

В работе исследованы сорбционные свойства ряда соединений, описанных в литературе [1–3], а именно,  $[Zn_2(bdc)(S-Lact)(DMF)]$  (**1**),  $Ni_2(R-asp)_2(bipy)$  (**2**),  $Na_7[(VO)_7Na_7(H_2O)_7(\beta-CD)_2]$  (**3**), новых координационных полимеров  $NaFe(S-Lact)(LactH_2)(H_2O)_2$  (**4**),  $Li(H_2O)(EtOH)[Fe(S-Lact)(S-LactH_2)]$  (**5**),  $[Co(bpct)(H_2O)_2(MeOH)]_n$  (**6**),  $Co_2(H_2O)(Cpda)_2(py)_4$  (**7**) ( $H_2bdc$  = 1,4-бензолдикарбоновая кислота,  $H_2Lact$  = S-молочная кислота,  $bipy$  = 4,4-бипиридин,  $CD$  = циклодекстрин,  $bpct$  = бис-2,4-(N-S-пролил)-6-хлортриазин,  $H_2cpda$  = транс-1S,2S-циклопропандикарбоновая кислота). Изучена эффективность разделения оптических изомеров спиртов методом жидкостной хроматографии с применением таких комплексов как стационарной фазы.

Состав смесей изомеров после хроматографического разделения рацематов спиртов (2-бутанола, 2-гексанола, 3-гексанола) с использованием колонки, заполненной хиральным ПКП, анализировали методом хроматографии с применением стандартной аналитической хиральной колонки (перед анализом спирты переводили в фенилуретаны). Показано, что исследованные сорбенты позволяют достичь энантиомерного избытка до 5,5 % в условиях эксперимента, что сопоставимо с описанными аналогами.

Найдено, что эффективность носителя не коррелирует с линейным размером спирта. Разделение оптических изомеров 2-бутанола на колонке, заполненной координационным полимером  $Na_7[(VO)_7Na_7(H_2O)_7(\beta-CD)_2]$ , происходит эффективнее, чем на колонке с чистым  $\beta-CD$ .

Таблица. Энантиомерные избытки спиртов после хроматографического разделения рацематов с использованием хиральных координационных полимеров (значения приведены с точностью  $\pm 0,05$  %)

Сорбент	2-бутанол, ee, %	2-гексанол, ee, %	3-гексанол, ee, %
$[Zn_2(bdc)(S-Lact)(DMF)]$	4,43 (R)	4,8	5,5
$NaFe(S-Lact)(S-LactH_2)(H_2O)_2$	1,35 (R)	1,85	0,16
$Ni_2(D-asp)_2(bipy)$	1,0 (R)	-	-
$[Co(bpct)(H_2O)_2(MeOH)]_n$	3,32 (R)	-	2,79
$Na_7[(VO)_7Na_7(H_2O)_7(\beta-CD)_2]$	5,40 (R)	0,98	0,26
$\beta-CD$	1,7 (R)	-	-

1. D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 916 – 920.
2. R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J.-N. Rebilly, J. P. Barrio, J. A. Gould, N. G. Berry, M. J. Rosseinsky *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 6495 – 6499.
3. N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 15100.

## БІОКООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ГЕРМАНІЮ(IV) ЯК ЗАСОБИ ФАРМАКОКОРЕКЦІЇ ЕКСТРЕМАЛЬНИХ СТАНІВ В УМОВАХ ВИРОБНИЧИХ АВАРІЙ

Сейфулліна І.Й.<sup>1</sup>, Марцинко О.Е.<sup>1</sup>, Поліщук Є.М.<sup>2</sup>, Грекова О.В.<sup>2</sup>, Романенко Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна,  
e-mail: lborn@ukr.net

<sup>2</sup>ДЗ «Луганський державний медичний університет», Луганськ, Україна

За останні десятиріччя в Україні різко зросла кількість природних та техногенних катастроф, у тому числі виробничих аварій у різних галузях промисловості, особливо у вугільній. Враховуючи важкі умови праці, недосконалу систему безпеки та часто застаріле обладнання, у випадку аварійної ситуації на шахтах в гірників може виникнути ціла низка патологічних станів: гостре теплове ураження на тлі різкого зниження вмісту кисню у вдихуваному повітрі (гіпоксична гіпоксія з гіпертермією), гострі ішемічні порушення мозкового кровообігу (цереброваскулярний або ішемічний інсульт), багатоконпонентні порушення, що виникають внаслідок синдрому ендогенної інтоксикації (наприклад, синдрому тривалого розчавлювання). Такі стани можуть призводити до довгострокової втрати працездатності, і, навіть, до летальних випадків.

Для лікування і профілактики гострих порушень мозкового кровообігу існує широкий асортимент препаратів, але в арсеналі лікарів до сьогодні відсутні високоєфективні і безпечні в токсикологічному плані засоби фармакотерапії цереброваскулярної патології. Фармакологічна корекція патологічних станів, викликаних поєднаною дією на організм гіпоксичної гіпоксії і гіпертермії, взагалі проводиться лише за допомогою симптоматичних засобів, що не дають бажаного терапевтичного ефекту. Відсутні також засоби профілактичної дії в умовах впливу на організм вказаних екстремальних факторів, які є вельми необхідними при проведенні аварійно-рятувальних робіт у глибоких вугільних шахтах.

На кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова за останні роки створено великий ряд координаційних сполук германію(IV) з різними біолігандами (H<sub>4</sub>Oedph – 1-гідроксіетилідендифосфонова кислота, H<sub>4</sub>Citr – лимонна кислота, H<sub>4</sub>Tart – винна кислота, Nic – нікотинова кислота, Nad – нікотинамід, Pam – пірацетам), отримана їх всебічна фізико-хімічна характеристика, визначена структура. Експериментальні дослідження, виконані на кафедрі фармакології ЛугДМУ, довели доцільність пошуку серед синтезованих сполук лікувально-профілактичних засобів фармакокорекції киснедефіцитних станів, цереброваскулярного інсульту та синдрому ендогенної інтоксикації.

Так, комплексне скринінгове дослідження на моделі перитоніту різного генезу показало, що самий високий рівень виживаності експериментальних тварин та найбільш виразний лікувально-профілактичний ефект порівняно з еталонним препаратом – «тіотриазолоном» спостерігається при використанні онієвої сполуки германію з 1-гідроксіетилідендифосфоною кислотою та нікотинамідом (HNad)<sub>6</sub>[Ge<sub>6</sub>(μ-OH)<sub>6</sub>(μ-Oedph)<sub>6</sub>]×12H<sub>2</sub>O.

Встановлено, що найвищу детоксикаційну активність в умовах ендотоксикозу посттравматичного генезу при синдромі тривалого розчавлювання проявляє 1-гідроксіетилідендифосфонатогерманат магнію [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>[-Ge<sub>6</sub>(μ-OH)<sub>6</sub>(μ-Oedph)<sub>6</sub>]·20H<sub>2</sub>O, введення якого з лікувально-профілактичною метою характеризується більш сприятливим перебігом клінічних симптомів посткомпресійного періоду. На основі вказаного комплексу розроблено спосіб фармакологічної корекції ендогенної інтоксикації, сполуку запатентовано як засіб профілактики і лікування даного екстремального стану.

Визначено, що церебропротекторна активність комплексу германію з 1-гідроксіетилідендифосфоною кислотою і пірацетамом (HPam)<sub>6</sub>[Ge<sub>6</sub>(μ-OH)<sub>6</sub>(μ-Oedph)<sub>6</sub>]×12H<sub>2</sub>O в умовах тотальної ішемії головного мозку вища, ніж у референтного препарату – «пірацетаму», що дозволяє рекомендувати цю сполуку в якості субстанції відповідного фармакологічного засобу. Комплексну сполуку з лимонною кислотою – калій бис(цитрато)германат(IV) K<sub>2</sub>[Ge(H-Citr)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O запропоновано для використання в якості лікарського засобу, який виявляє протиішемічну активність при церебральному інсульті і володіє максимальною фармакотерапевтичною ефективністю.

Доведено можливість використання в якості засобу монотерапії пошкодження головного мозку в умовах закритої черепно-мозкової травми комплексу германію з винною та нікотиновою кислотами (HNic)<sub>2</sub>[Ge<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>]×3H<sub>2</sub>O, який також надає змогу проводити профілактику розвитку небажаних реакцій різного характеру.

На моделі патологічного процесу, який розвивається в експериментальних тварин при одночасному впливі гіпоксичної гіпоксії з гіпертермією (t=42°C), встановлено, що молекулярний комплекс тетрахлориду германію з нікотинамідом за деякими показниками перевершує референтний препарат «трентал» («пентоксифілін»), сполуку рекомендовано як профілактичний засіб в умовах гіпоксичної гіпоксії з гіперкапнією на тлі гіпертермії.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРЕХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
 $\{Ln_2[LnGe_6(\mu-Oedph)_6(\mu-O)_3(\mu-OH)_3(H_2O)_4] \cdot xH_2O\}_n$ ; Ln = Nd (I), Er (II), Tm (III); x = 20-26;  $H_4Oedph =$   
1-ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА

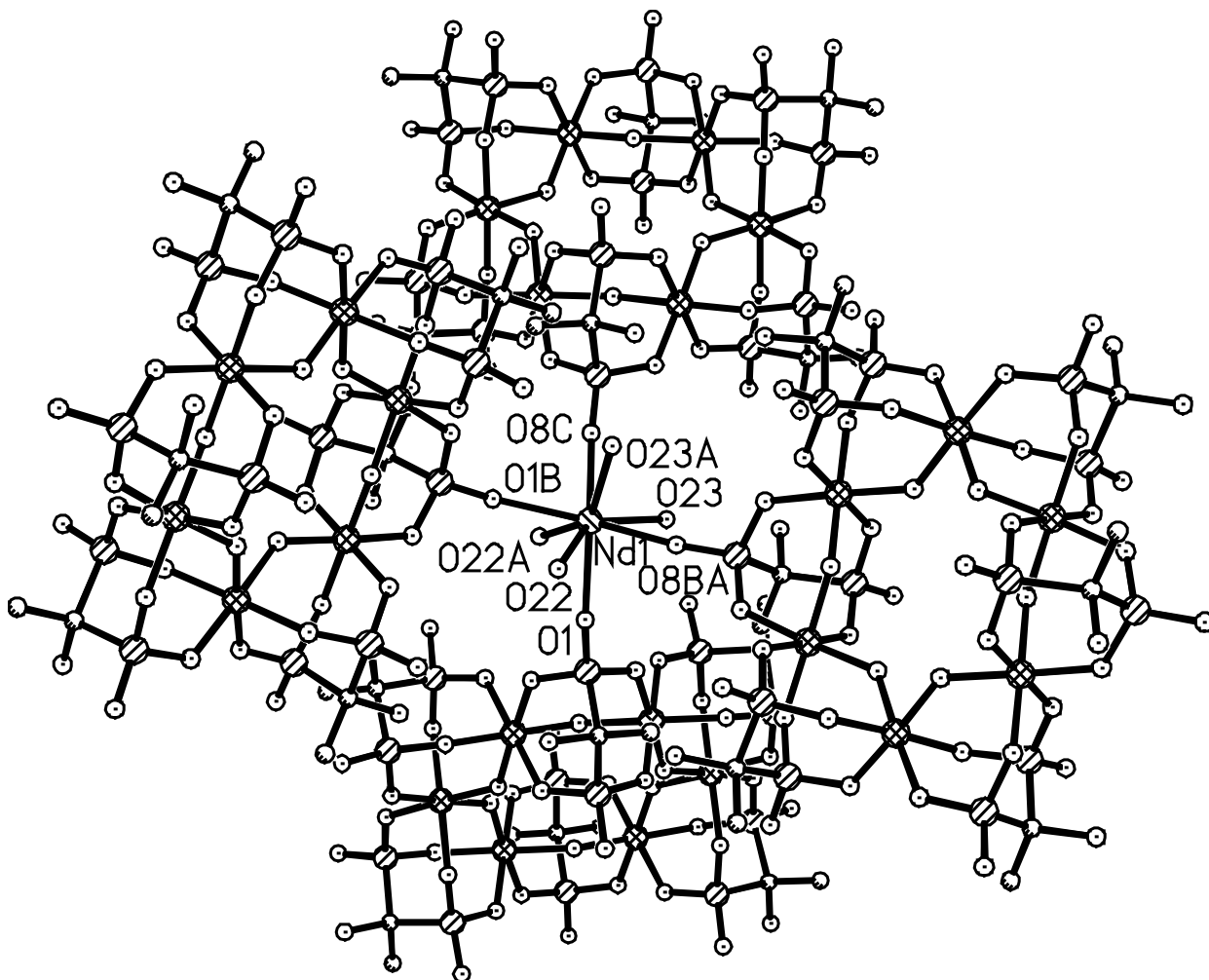
Сергиенко В.С.<sup>1</sup>, Илюхин А.Б.<sup>1</sup>, Марцинко Е.Э.<sup>2</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>Одесский национальный университет им.И.И.Мечникова, Одесса, Украина

e-mail: Sergienko@jgic.ras.ru

Проведен рентгеноструктурный анализ соединений I-III. Кристаллы трех соединений изоструктурны. Основа структуры - гексаядерные комплексные полианионы  $[Ge(\mu-Oedph)(\mu-O)_{0.5}(\mu-OH)_{0.5}]_6^{9-}$  со статистически равновероятно разупорядоченными мостиковыми гидроксо- и оксо-лигандами. Гексамерные единицы объединяются фрагментами  $Ln1(H_2O)_4$  в каркас (рисунок). Каналы каркаса заняты полностью разупорядоченными атомами  $Ln2$  и молекулами воды.



## СТРУКТУРА ЦІАНОЗВ'ЯЗАНИХ КОМПЛЕКСІВ МОЛІБДЕНУ З ЕРБІЄМ ТА ЄВРОПІЄМ

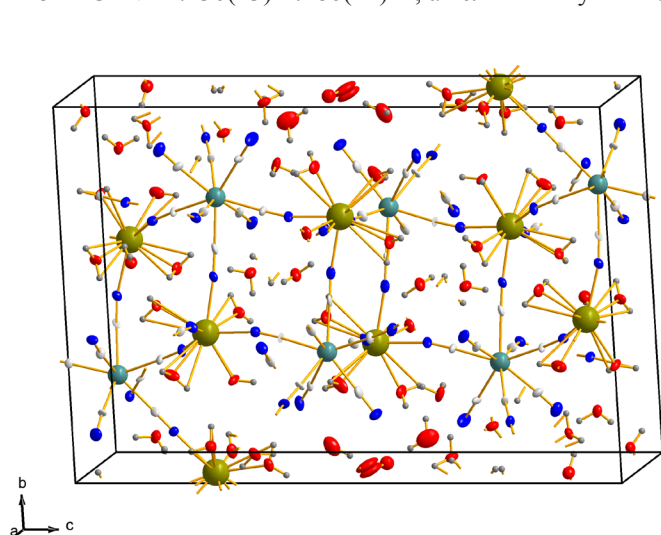
Семенишин Д.І.<sup>1</sup>, Типіло І.В.<sup>1</sup>, Штоклі-Еванс Г.<sup>2</sup>, Серета О.А.<sup>3</sup><sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemical Engineering, National University "Lvivska Polytechnika", Lviv, Ukraine  
e-mail: semenyshyn@polynet.lviv.ua<sup>2</sup>Institute of Physics University of Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland<sup>3</sup>CSEM SA, Jaquet-Droz 1, CH-2002 Neuchâtel, Switzerland

Інтенсивний розвиток кристалохімії координаційних сполук, зростання практичного застосування досліджуваних комплексів зумовлюють потребу подальшого вивчення процесів комплексоутворення, природи хімічного зв'язку, взаємного впливу атомів у молекулах, залежності фізико-хімічних властивостей цього типу сполук від їхньої будови.

Синтез октаціаномолібдатів(IV)  $\text{Er}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}(\text{I})$  і  $\text{Eu}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}(\text{II})$  проводили за реакцією нейтралізації октаціаномолібденової(IV) кислоти карбонатами відповідного РЗЕ. У залежності від співвідношення компонентів взаємодія октаціаномолібденової кислоти з карбонатами РЗЕ може відбуватися з утворенням кислих, гетерокатіонних або середніх комплексів. І, якщо утворення кислих та гетерокатіонних комплексів було підтверджено нами рентгеноструктурно, то можливість утворення середніх октаціаномолібдатів(IV) до недавнього часу не було підтверджено. В ІЧ спектрах комплексів **I**, **II** спостерігаються смуги поглинання валентних коливань  $\text{C}\equiv\text{N}$  груп в області 2105/2120, 2130/2140 і 2150/2180  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають коливанням місткових і кінцевих ціаногруп. Ці висновки були підтверджено рентгеноструктурним аналізом.

Комплекси **I** і **II** є ізоструктурні, належать до моноклінної сингонії, просторова група  $P-1$ , параметри комірки для **I**:  $a = 9.1937(4)$ ,  $b = 15.6911(7)$ ,  $c = 22.7865(10)$  Å,  $\alpha = 93.397(4)$ ,  $\beta = 100.618(3)$ ,  $\gamma = 97.434(3)^\circ$ ,  $V = 3192.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , для **II**:  $a = 9.2319(5)$ ,  $b = 15.7997(10)$ ,  $c = 23.0451(13)$  Å,  $\alpha = 93.464(5)$ ,  $\beta = 100.594(4)$ ,  $\gamma = 97.100(5)^\circ$ ,  $V = 3266.8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .

Кристалічна структура **I**, **II** складається з трьох структурних блоків молібдену і чотирьох блоків ербію (рис.). Координаційні поліедри  $[\text{Mo}1(\text{CN})_8]$ ,  $[\text{Mo}2(\text{CN})_8]$ ,  $[\text{Mo}3(\text{CN})_8]$  мають форму тригональних призм з двома додатковими атомами різної деформації. Відстані  $\text{Mo}-\text{C}$  знаходяться в межах 2.118(8) - 2.173(9) Å, довжини зв'язків  $\text{C}\equiv\text{N}$  - 1.136(13)-1.186(12) Å, а величини кутів  $\text{Mo}-\text{C}\equiv\text{N}$  - 173.2(9) - 179.9(10)°.

Рис. Структура  $\text{Er}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 

Між собою шари зв'язуються за допомогою водневих зв'язків. Водневий зв'язок існує між координованими і некоординованими молекулами води і кінцевими  $\text{CN}^-$  групами. Йони оксигену некоординованих молекул води утворюють водневі зв'язки з йонами гідрогену координованих молекул води і ціаногрупами. Це веде до утворення тривимірних структур, формули яких можна записати у вигляді  $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4)_3][\text{Mo}(\text{CN})_8]_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ , де  $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Er}, \text{Eu}$ .

Йони ербію мають чотири координаційні поліедри:  $[\text{Er}1\text{N}_3(\text{OH}_2)_5]$ ,  $[\text{Er}2\text{N}_4(\text{OH}_2)_4]$ ,  $[\text{Er}3\text{N}_4(\text{OH}_2)_4]$ ,  $[\text{Er}4\text{N}_4(\text{OH}_2)_4]$  у вигляді тригональних призм з двома додатковими атомами, в яких йони нітрогену і оксигену мають різне розташування і деформацію. Відстані  $\text{Er}-\text{N}$  змінюються від 2.354(8) до 2.455(9) Å, а  $\text{Er}-\text{O}$  від 2.293(8) до 2.397(7) Å.

Кожен аніон  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  чотирма ціанолігандами зв'язаний містковим зв'язком через йони нітрогену з йонами ербію, а чотири ціаноліганди є кінцевим. Структура комплексів складається з шарів координаційних поліедрів молібдену та ербію, які поширюються в трьох напрямках, що призводить до утворення 3D структур. Незв'язані молекули води і кінцеві ціаногрупи розміщуються між шарами.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ, ПОРФИРИНОВ И КОРРОЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

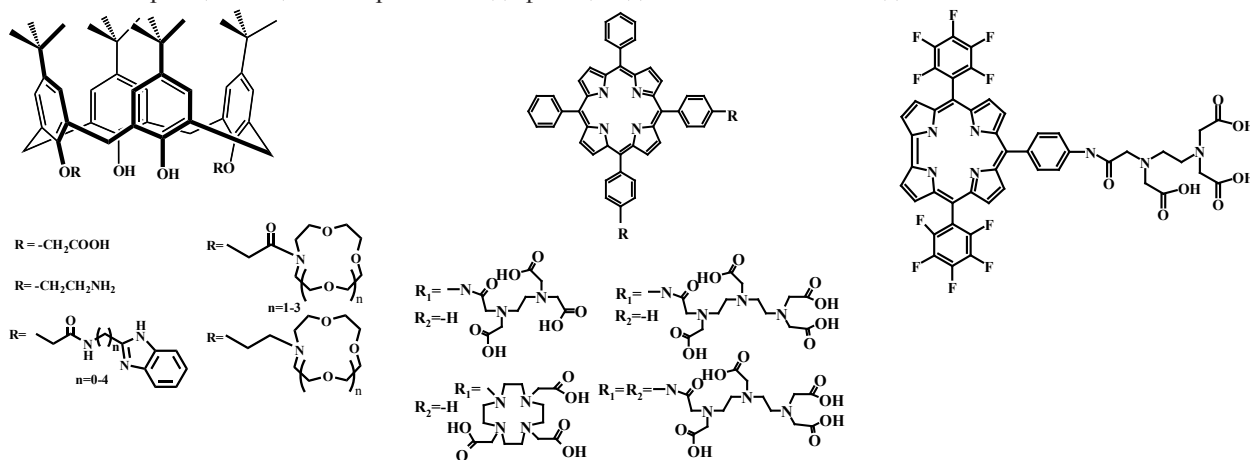
Снурникова О.В., Семенишин Н.Н., Ищенко Е.А., Алескеева Е.А.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: lanthachem@ukr.net*

В последнее время комплексные соединения лантанидов используются как высокочувствительные флуоресцирующие метки для биоаналитических исследований. Отличительным свойством данных соединений является характеристичная узкополосная 4f-люминесценция с микросекундными временами жизни. Временная задержка при регистрации 4f-люминесценции лантанидов позволяет исключить влияние фоновой биологической флуоресценции, которая, как известно, находится в наносекундном диапазоне. Следствием этого является существенное увеличение соотношения сигнал/фон и повышение чувствительности анализа. Ещё одним фактором, служащим активному использованию комплексов лантанидов в качестве флуоресцентных меток, является возможность конструирования на их основе многообразных FRET-сенсоров (Forster Resonance Energy Transfer sensors), в основе действия которых лежит индуктивно-резонансный перенос энергии в FRET-парах, в которых в качестве донора выступают лантанидные комплексы, а в качестве акцепторов – органические флуорофоры и комплексы металлов [1]. Развитие данного направления требует решение задач по направленному получению люминесцентных лантанидсодержащих сенсоров и маркеров с заданными свойствами.

Наиболее перспективными в плане создания люминесцирующих комплексов лантанидов являются макроциклические лиганды, содержащие в своей структуре ароматические фрагменты, например, каликс[4]арены, порфирины, корролы. При комплексообразовании с подобными лигандами реализуется макроциклический эффект и «эффект фотоантенны». Кроме того данные комплексы имеют определённую трёхмерную структуру и конформационные характеристики, что важно при изучении их во взаимодействии с биологическими объектами, где пространственные эффекты играют ключевую роль. Таким образом, поиск новых эффективных лигандов для создания 4f-излучателей заключается в модификации макроциклов дополнительными координирующими заместителями, обеспечивающими устойчивость комплексов и специфичность межмолекулярных взаимодействий.

В данной работе были исследованы и сопоставлены спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов Ln(III) (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu) с каликс[4]аренами, порфиринами и корролами, модифицированными дополнительными заместителями (карбоксо- и аминогруппами, аминополикарбонowymi и бензимидазольными фрагментами) с целью выяснения зависимостей «структура-спектрально-люминесцентные свойства» и принципов целесообразной модификации данных классов лигандов.



Установлено, что функционализация нижнего обода каликс[4]арена карбоксигруппами приводит к увеличению эффективности 4f-люминесценции и позволяет наблюдать люминесцентный сигнал как в видимой (Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III)), так и ИК-области (Nd(III), Er(III), Yb(III)) спектра. Дальнейшая модификация карбоксильной группы ароматическими бензимидазольными и макроциклическими азакраун-эфирными фрагментами приводит к увеличению квантовых выходов люминесценции лантанидсодержащих комплексов, а также открывает новые возможности сенсбилизации 4f-люминесценции путём получения гетероядерных f-d- и f-s-комплексов, соответственно. Устойчивые гетероядерные системы синтезированы также при модификации тетрапиррольных макроциклов фрагментами АПК. Разработанные подходы позволяют не только модифицировать люминесцентные свойства, подбирая соответствующую пару металлов, но и разрабатывать сенсорные системы на основе данного типа комплексов.

1. Жердева В.В., Савицкий А.П. // Успехи биологической химии. – 2012. - Т. 52. – С. 315–362.

НОВІ МЕТАЛОПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВФедоров Я.В.<sup>1</sup>, Бережницька А.С.<sup>1</sup>, Трунова Е.К.<sup>1</sup>, Савченко І.А.<sup>2</sup>, Гродзюк Г.Я.<sup>3</sup><sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна<sup>3</sup>Інститут фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: yarfa@ukr.net

Актуальною проблемою на сьогоднішній день є синтез сполук з комплексом заданих властивостей. Координаційним сполукам лантанідів притаманні оптичні властивості, що обумовлено електронною будовою атомів цих металів, у зв'язку з чим вони є одним з найперспективніших класів сполук для створення електролюмінесцентних пристроїв. Безумовно, не менш важливим фактором є вибір ліганду, що в свою чергу також впливає на стабільність комплексу та ефективність люмінесценції. Комплекси лантанідів з  $\beta$ -дикетонами є перспективними лігандами при створенні оптичних матеріалів, оскільки їм властива висока термостабільність, монохромність випромінювання та високою квантовою ефективністю. Єдиним недоліком даних лігандів, є неможливість одержання координаційно насичених сполук, у зв'язку з чим координаційне число доповнюється 1-3 молекулами води, що в свою чергу сприяє гасінню люмінесценції. Проте, як бідентатні ліганди  $\beta$ -дикетони дозволяють варіювати властивості шляхом введення додаткових донорних лігандів, заміщуючи молекули води в найближчому координаційному оточенні центрального іону, що дозволяє значно підвищувати ефективність люмінесценції.

Синтезовано комплекси європію, самарію, тербію з 2-метил-5-фенілпентен-1-2,4-діон (**mphpd**), 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (**dmhptd**) та аліл-3-оксобутаноат (**alyl**) Хімічним аналізом встановлено склад комплексів, методом ІЧ-спектроскопії - спосіб координації лігандів, методом диференціального термічного аналізу встановлено гідратний склад синтезованих сполук, методом електронної спектроскопії встановлено особливості будови координаційного поліедру металів в твердому стані і в розчинах. Визначено сили осцилятора та параметри ковалентності зв'язку для всіх синтезованих сполук.

На основі всіх синтезованих мономерних комплексів було одержано метало полімери. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад, будову та деякі властивості одержаних координаційних сполук. Досліджена молекулярна люмінесценція мономерних та металополімерних комплексів в розчині та в твердому стані. Методом гель-проникаючої хроматографії визначена молекулярна маса металополімерів.

На основі синтезованих металополімерів  $[Sm(mphpd)_3]_n$  та  $[Eu(mphpd)_3]_n$  виготовлено органічні світловипромінюючі планарні гетероструктури (ОСПГ) – багатошарові напівпровідникові конструкції з товщиною, яка на декілька порядків менша за їх лінійні розміри.

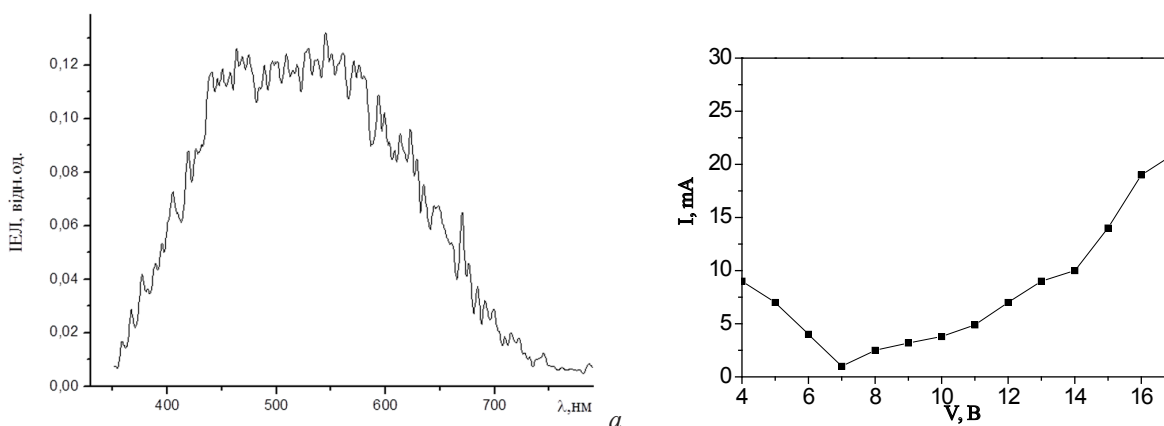


Рис. 1. Спектр електролюмінесценції (а) та вольт-амперні характеристики пристрою ІТО/PEDOT:<sup>б</sup>PSS/ $[Sm(mphpd)_3]_n$ /Al: швидкість обертання підложки 1000 об/хв (б)

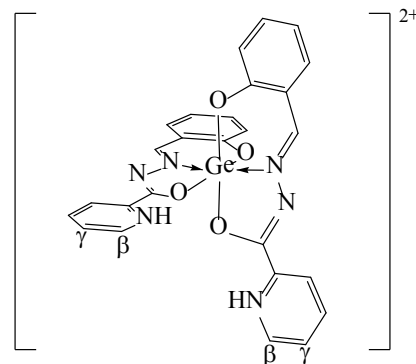
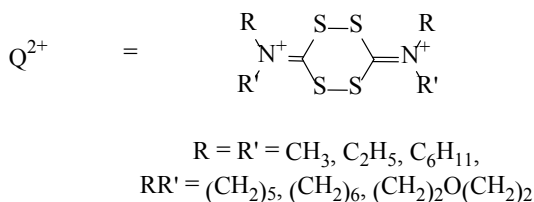
Встановлено, що одержані металополімери можуть бути рекомендовані, як прекурсори органічних шарів в органічних електролюмінесцентних пристроях.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТЕТРАХЛОРОКОБАЛЬТАТОВ(II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ КАТИОНАМИ

Хитрич Н.В., Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: khitrich@ukr.net

В продолжение систематических исследований комплексообразования кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты и тетрахлорида германия(IV) с гидразами арилальдегидов в настоящей работе синтезированы и изучены координационные соединения  $Q[CoCl_4]$ , где



Синтез соединений осуществлен различными методами:

- взаимодействием дитиокарбаматов кобальта(III)  $[Co(S_2CNRR')_3]$  с хлором;
- окислительно-восстановительной реакцией  $CoCl_2$  с тиурамдисульфидами  $RR'NC(S)S-SC(S)NRR'$ ;
- “самосборкой” реагирующих компонентов из систем “ $GeCl_4 - \alpha-, \beta-$  или  $\gamma$ -пиридиноилгидразон 2-гидроксибензальдегида –  $CoCl_2 - CH_3OH$ ”.

Состав и индивидуальность выделенных соединений установлены методами элементного и рентгенофазового анализов. Наличие в составе соединений  $Q[CoCl_4]$  анионов тетрахлорокобальтата(II) подтверждено данными ИК, электронной, рентгеноэлектронной, EXAFS спектроскопий и магнетохимии. Величины эффективных магнитных моментов  $Q[CoCl_4]$  при комнатной температуре варьируют в интервале 4,63–4,91 М.Б., что указывает на высокоспиновое состояние кобальта(II) ( $S = 3/2$ ) в этих комплексах. Изменение молярной парамагнитной восприимчивости  $Q[CoCl_4]$  в интервале температур 105–300 К подчиняется закону Кюри-Вейсса. Сопоставление спектров диффузного отражения  $Q[CoCl_4]$  со спектрами поглощения соединений, содержащих  $[CoCl_4]^{2-}$ -ионы, позволяет сделать вывод, что в исследуемых комплексах кобальт(II) находится в тетраэдрическом окружении четырех хлоридных ионов. Полосы в области 4500–6100  $cm^{-1}$  отнесены к переходу  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$  ( $\nu_2$ ), а более высокочастотные (14400–15900  $cm^{-1}$ ) – к переходу  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  ( $\nu_3$ ). В ИК спектрах  $Q[CoCl_4]$  полосы в области 278–315  $cm^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями связей  $Co-Cl$ . По данным рентгеноэлектронной спектроскопии энергия связи  $Co2p$  в  $Q[CoCl_4]$  равна 781,1 эВ, что достаточно близко к состоянию кобальта(II) в  $Cs_2[CoCl_4]$  ( $E = 781,2$  эВ). Все модули Фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS  $CoK$ -краев для соединений  $Q[CoCl_4]$  состоят только из основного пика с  $r = 1,79-1,83$  Å, который однозначно соответствует рассеянию на ближайших координационных сферах, состоящих из четырех атомов хлора. Межатомные расстояния  $Co-Cl$  составляют 2,25–2,26 Å.

Строение катионов 3,6-ди( $RR'$ -иминио)-1,2,4,5-тетратиана установлено по данным ИК, рентгеноэлектронной и рентгеновской эмиссионной  $SK_{\beta}$ -спектроскопий. Методом PCA доказано наличие протонированной формы  $\alpha-, \beta-$  или  $\gamma$ -пиридиноилгидразонов 2-гидроксибензальдегида ( $H_2L$ ) в составе комплексов  $[GeCl_2(L \cdot HCl) \cdot CH_3OH]$ . Сравнительным анализом их ИК спектров и комплексов  $Q[CoCl_4]$ , а также  $[Ge(L \cdot HCl)_2]$  установлено, что во всех рассматриваемых соединениях сохраняется  $O_2N_2O$ -координированная енольная форма лигандов, протонированных по пиридиновому азоту. Анализ МФТ EXAFS  $GeK$ -краев также показал, что основной пик для образцов  $Q[CoCl_4]$  соответствует рассеянию фотоэлектронной волны на шести ближайших атомах азота и кислорода лигандов, составляющих первую координационную сферу германия(IV).

Изучена термическая устойчивость соединений  $Q[CoCl_4]$ . На основании анализа кривых нагревания, количественных расчетов по кривым ТГ, а также результатов исследования некоторых промежуточных продуктов термолитического разложения предложены наиболее вероятные схемы термического разложения соединений  $Q[CoCl_4]$ .

Исследовано влияние комплексов  $Q[CoCl_4]$  на активность энзимов гидролитического действия – пептидаз *Bacillus thuringiensis* ИМВ В-7324, амилаз *Bacillus subtilis* 147 и *Aspergillus flavus* var. *oryzae* 80428, рамнозидаз *Eupenicillium erubescens* 248 и *Cryptococcus albidus* 100 и на рост культуры условно патогенной бактерии *Staphylococcus aureus*.

КОМПЛЕКСИ Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) З 4-(3-ФЕНІЛПРОПІЛ)ПІРИДИНОМ  
ЯК ІНДИКАТОРНІ РЕЧОВИНИ

Сурупа І.С., Манорик П.А., Кишеня Я.В., Шульженко О.В.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: igortsurupa@ukr.net*

Синтезовано та досліджено фізико-хімічні властивості нових координаційних сполук кобальту(II), нікелю(II), міді(II), цинку(II), з 4-(3-фенілпропіл)піридином (PPP) загального складу  $[M(PPP)_nX_2]$ , де  $X=Cl, Br, I$ . З використанням методів елементного аналізу, термогравиметрії, п'єзокварцевого мікрозважування, РСТА та спектральних методів визначено їх склад та будову. Показано, що індикаторні властивості одержаних координаційних сполук залежать від їх складу та будови. Досліджено взаємодію  $CuCl_2$  з PPP у водно-спиртових розчинах. Показано, що варіюючи умови синтезу (порядок змішування, концентрацію компонентів, природу та вміст розчинників, можна отримати ряд комплексів  $Cu^{2+}$  з  $Cl^-$  аніонами та лігандом PPP різного складу та будови. Зокрема були виділені комплекси складу  $[Cu(PPP)_4Cl_2]$ ,  $H_2[Cu(PPP)_2Cl_4]$ ,  $[Cu_3(PPP)_6Cl_6]$ , їх склад та будову було встановлено з використанням методів елементного аналізу, електронної спектроскопії, РСТА. Координаційний поліедр атому міді в комплексі  $[Cu(PPP)_4Cl_2]$  має будову видовженої тетрагональної біпіраміди ( $D_{4h}$ ) (відстань Cu-N становить 2.05 Å, а Cu-Cl – 2.74 Å). У комплексі  $[Cu_3(PPP)_6Cl_6]$  йони міді зв'язуються між собою мостиками з  $Cl^-$  аніонів, утворюючи тример, при чому кут Cu-Cl-Cu становить  $90^\circ$ . Кожен атом міді зв'язаний з двома молекулами ліганду PPP, таким чином КЧ центрального атому міді становить 4, а крайніх – 5. Отримано також комплекс кислотної природи (з протонованим атомом азоту ліганду PPP) складу  $H_2[Cu(PPP)_2Cl_4]$ , який має йонну будову. Поліедр міді має будову сильно викривленого тетраедру (валентні кути Cl-Cu-Cl становлять від  $96.87^\circ$  до  $135.27^\circ$ ).

Одержані сполуки використано для розробки хімічних індикаторних стрічкових матеріалів (ХІСМ). На основі  $H_2[Cu(PPP)_2Cl_4]$  було створено двохіндикаторний ХІСМ (в поєднанні з барвником бромкрезоловим зеленим (БКЗ)) на пари несиметричного диметилгідразину та аміаку. Показано, що фіолетовий колір індикаторної плями відповідає адукту БКЗ з PPP, який утворюється в результаті взаємодії комплексу  $H_2[Cu(PPP)_2Cl_4]$  кислотної природи з молекулами гептилу або аміаку (в результаті хімічних перетворень комплекс незворотно взаємодіє з аналітом з утворенням  $[Cu(NH_3)_2Cl_2]$  та відщепленням двох молекул  $(PPP)HCl$ , які в результаті взаємодії з сорбованим на носії лабільним адуктом  $NH_3$  БКЗ утворюють адукт БКЗ-НPP фіолетового забарвлення, який надійно фіксує індикаторний слід (пляму) взаємодії аналіту з поверхнею індикаторного матеріалу, а також хлорид амонію. На відміну від комплексу кислотної природи інші комплекси міді ( $[Cu(PPP)_4Cl_2]$  та  $[Cu_3(PPP)_6Cl_6]$ ) при взаємодії з парами цих аналітів не призводять до утворення фіолетових індикаторних плям, тобто не придатні для використання як індикаторні речовини.

$[Co(PPP)_2Cl_2]$  був досліджений як індикаторна речовина на пари тетраоксиду діазоту (амілу). В результаті взаємодії на поверхні носія цього комплексу з парами амілу (або продуктами його взаємодії з водою - азотною та азотистою кислотами) змінюється будова поліедру (з тетраедричної на октаедричну), що супроводжується різкою зміною забарвлення (коефіцієнт молярної екстинції для октаедру менше такого для тетраедру майже у 100 разів). В результаті був виготовлений ХІСМ необоротної дії для визначення амілу та продуктів його перетворень (індикаторна пляма білого (слаборозового) кольору на синьому фоні).

Для розробки ХІСМ було здійснено: вибір та оптимізацію носіїв, розчинів для попередньої обробки їх поверхні, кількості та тривалості процедур обробки; вибір індикаторних матеріалів (серед кислотно-основних індикаторів та координаційних сполук); вибір розчинників, оптимізація їх кількісного та якісного складу, дослідження впливу води на процеси просочення та якість одержаних ХІСМ; розроблено та оптимізовано розчини для просочування носія, методики просочування та сушки, визначено технологічні параметри процесів просочування та сушіння; виготовлено експериментальні зразки ХІСМ та протестовано їх відповідними аналітами в лабораторних та виробничих умовах.

Розроблено оптимальні за якісним і кількісним складом ХІСМ для візуального контролю герметичності порожнистих конструкцій, заповнених несиметричним диметилгідразином (гептилом), амілом та аміаком (охолоджуючий агент): ХІСМ необоротної дії для визначення гептилу та амоніаку (індикаторні речовини - комплекс  $H_2[Cu(PPP)_2Cl_4]$  та бромкрезоловий зелений, індикаторна пляма червоно-коричневого кольору на помаранчевому фоні); ХІСМ необоротної дії для визначення амілу та продуктів його перетворень (індикаторна речовина -  $[Co(PPP)_2Cl_2]$ , індикаторна пляма білого кольору на синьому фоні).

Зконструйовано, виготовлено, зібрано та налагоджено технологічну лінію для виготовлення ХІСМ. Розроблено, зконструйовано та виготовлено контрольні течі як засіб попереднього тестування ХІСМ для візуального контролю герметичності порожнистих конструкцій, заповнених цими речовинами. Виготовлено зразки ХІСМ та визначено у виробничих умовах ДП «КБ» Південне» ім. М.К. Янгеля основні експлуатаційні характеристики ХІСМ (чутливість, швидкодія, контрастність зміни кольору в видимій області спектру тощо) за допомогою контрольних теч. Розроблено технологічні регламенти для серійного виробництва та тимчасові технічні умови на ХІСМ.

## ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР АНКЕРНО-ЛИНКЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\omega$ -МЕРКАПТОАЛКАНАРЕНОВ НА ПЛАТИНОВОМ И ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Черненко Н.В., Оранский Д.А., Варзацкий О.А., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: chornenka@ionc.kiev.ua

Новые анкерно-линкерные соединения 3-нафталин-1-ил-пропан-1-тиол (Т1) и 3-фенантрен-9-ил-пропан-1-тиол (Т2) синтезированы с целью получения новых электродных материалов путем иммобилизации молекул, обладающих функциональными свойствами: каталитическими, сенсорными и др.

В данном сообщении рассмотрено анодное окисление синтезированных соединений на платиновом и стеклоуглеродном электродах. Электрохимическое окисление тиолов Т1 и Т2 исследовали с помощью метода циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Электролит состоял из 0.01 моль·л<sup>-1</sup> тиола в растворе ацетонитрила на фоне 0.25 М тетрабутиламмония тетрафторбората. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, а вспомогательным электродом - платиновая проволока. Площадь рабочего платинового электрода 3 см<sup>2</sup>, а стеклоуглеродного 0.471 см<sup>2</sup>. Вольтамперные зависимости регистрировали с помощью потенциостата "IPC-pro" ("Вольта", г. Санкт-Петербург).

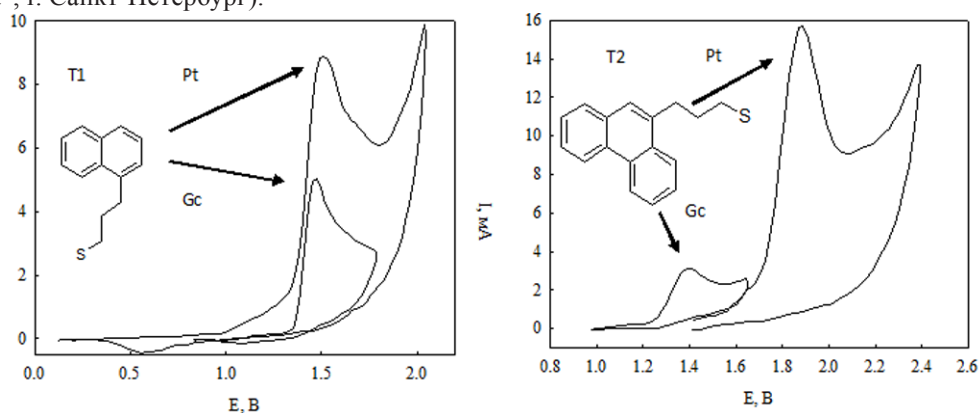


Рис. 1. ЦВА окисления 0.01 моль·л<sup>-1</sup> Т1 (а) и Т2 (б) на платиновом и стеклоуглеродном электродах в ацетонитриле при фоне 0.25М ((*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N)(BF<sub>4</sub>) относительно Ag/AgCl/KCl.

Установлено, что потенциалы пика окисления синтезированного тиола Т1 на платиновом и стеклоуглеродном электродах равны 1.49 В и 1.47 В соответственно. При окислении тиола Т2 на платиновом и стеклоуглеродном электродах потенциалы пика существенно отличаются: 1.89 В и 1.41 В, соответственно, составляя разницу 480 мВ.

Такое различие в поведении тиолов Т1 и Т2 может быть связано с различной ориентацией молекул тиолов на платиновом и стеклоуглеродном электродах и различием в кооперативных взаимодействиях ароматических колец между собой. На стеклоуглеродном электроде тиол Т2 может ориентироваться путем укладки фенантреновых колец параллельно углеродным плоскостям поверхности электрода с образованием «паркетного покрытия», при этом пропан-тиольные группы ориентированы перпендикулярно слою адсорбата и образуют щеточное тиольное покрытие. В случае Т1 нафталиновые кольца и меркапто-пропильные группы укладываются параллельно поверхности электрода, формируя «паркетное покрытие». В то же время на платиновом электроде адсорбция определяется взаимодействием с поверхностью электрода тиольных групп как для Т1, так и для Т2. Однако Т1 может образовать структуру с «паркетной укладкой» меркапто-пропильной группы и нафталиновых колец в одной плоскости, тогда как Т2 формирует плотный слой, в котором тиольные группы связаны с электродом, а фенантреновые кольца ориентированы перпендикулярно поверхности электрода и упорядочены за счет  $\pi$ -стекинг взаимодействий.

Данные соединения перспективны для получения тиол-содержащих углеродных материалов, способных к дальнейшей химической модификации с помощью реакции иммобилизации по тиольной группе.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТЫ

Черний В.Я., Довбий Я.М., Третьякова И.Н., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: v.chernii@gmail.com

Использование фталоцианиновых комплексов в различных областях науки и техники, особенно в фотонике, стимулирует поиск методов модификации этих макроциклических систем с целью получения соединений с улучшенными функциональными и спектральными свойствами. Физические и химические свойства фталоцианиновых систем обуславливаются строением макроцикла, функциональными заместителями на его периферии, координационным числом центрального атома металла, а также природой непосредственно с ним связанных лигандов.

Ранее нами разработаны методы модификации фталоцианинов путем реакций лигандного обмена при центральном атоме металла в макроцикле [1, 2]. Введение внеплоскостных заместителей к центральному атому металла оказывает значительное влияние на  $\pi$ -электронное сопряжение макромолекулы. В частности такие заместители могут изменять электронную структуру фталоцианиновых комплексов, вводить дипольный момент перпендикулярно к плоскости макроцикла, изменять пространственные связи между соседними молекулами и, таким образом, изменять величину межмолекулярного взаимодействия. Каждый из перечисленных эффектов может оказывать влияние на свойства этих систем в целом.

Целью данной работы было создание систем содержащих два хромофора объединенных в одну молекулу через атом металла. Для этого была использована реакция взаимодействия фталоцианинов циркония и гафния (первый хромофор) с производными дегидрацетовой кислоты (второй хромофор). Дегидрацетовая кислота - хелатирующий бидентатный лиганд легко образующий комплексы с переходными металлами.

Красители на основе производных дегидрацетовой кислоты были получены путем ее взаимодействия с альдегидами (кротоновым и коричным). Эти производные, как и дегидрацетовая кислота, достаточно легко реагируют со фталоцианинами циркония и гафния с образованием соответствующих комплексов (Рис. 1).

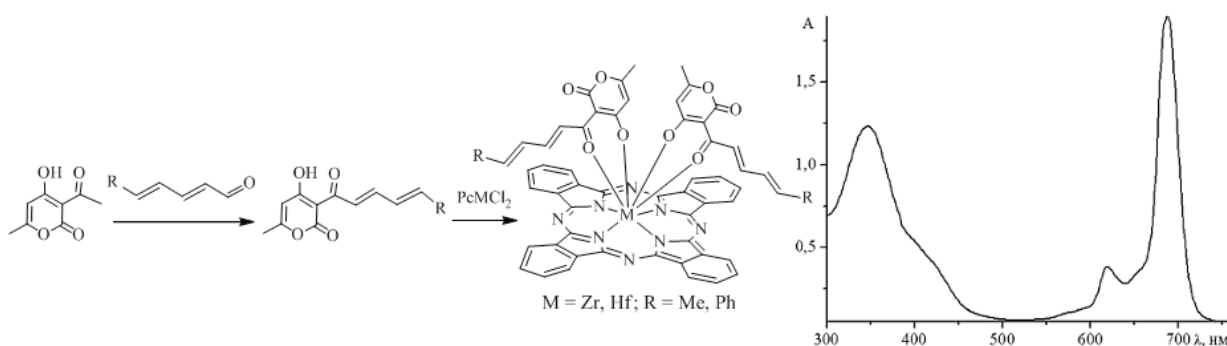


Рис. 1. Схема синтеза смешанолигандных фталоцианиновых комплексов циркония и гафния, содержащих внеплоскостные лиганды на основе производных дегидрацетовой кислоты и их типичный электронный спектр поглощения (ЭСП).

По данным ПМР спектроскопии установлено присоединение двух лигандов в *цис*-положение относительно плоскости макроцикла. Были исследованы спектральные свойства полученных соединений. Красители на основе конденсированных кротонового и коричневого альдегидов с дегидрацетовой кислотой имеют в ЭСП максимумы поглощения в области 350 и 380 нм, соответственно. В спектрах полученных комплексов присутствуют характерные для фталоцианиновых соединений полосы поглощения в области 350 и 690 нм, а также дополнительная полоса поглощения в области 400 нм, которую можно отнести к поглощению конденсированного дегидрацетового хромофора (Рис. 1).

Таким образом, были получены комплексы циркония и гафния, в которых два хромофора (фталоцианиновый и конденсированной дегидрацетовой кислоты) объединены в одну молекулу атомом металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке НТЦУ (грант 5972).

1. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – V. 361. – P. 2569–2581.
2. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porph. Phthalocyan. – 2002. - №6. - P.90-96.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ВНЕПЛОСКОСТНО КООРДИНИРОВАННЫМИ ВИНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Черний В.Я., Третьякова И.Н., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: v.chernii@gmail.com

Фталоцианиновые комплексы металлов, благодаря уникальному электронному строению, проявляют интересные спектроскопические и фотоэлектрические свойства. Известно, что введение заместителей на периферию фталоцианинового макрокольца оказывает существенное влияние на химические и физические свойства комплексов. Также влиять на свойства  $\pi$ -сопряженной системы фталоцианинового цикла можно путем введения к центральному атому металла дополнительных лигандов, которые располагаются вне плоскости  $N_8$ . Получение таких разнолигандных комплексов возможно для атомов металлов с координационными числами больше 4.

Ранее нами сообщалось о синтезе фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с внеплоскостными лигандами различной природы:  $\beta$ -дикарбонильными [1], карбоксилатными [2]. Было исследовано влияние внеплоскостных лигандов на спектроскопические и фотофизические свойства комплексов.

В данной работе представлены синтез (рис. 1, А) и исследование спектроскопических свойств фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с 4-[(*E*)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-алкилпиридиниевыми лигандами. Исходные лиганды получены путем кватернизации атома азота  $\gamma$ -пиколина алкилгалогенидами (метил, этил, бутил) с последующей конденсацией с 3,4-дигидроксибенальдегидом.

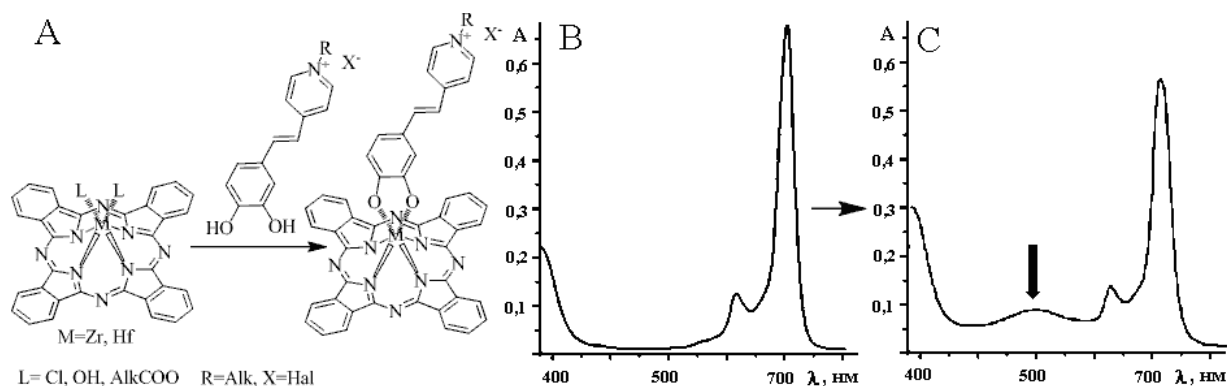


Рис. 1 Схема синтеза фталоцианиновых комплексов Zr и Hf с внеплоскостными лигандами (А), ЭСП исходного фталоцианина циркония дигидроксида (В) и фталоцианинового комплекса циркония с 4-[(*E*)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-этилпиридиний бромидным лигандом (С)

Исследованием спектрально-люминесцентных свойств 4-[(*E*)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-алкилпиридиниевых соединений установлено наличие в ЭСП максимумов поглощения в области 350-370 нм и флуоресценции слабой интенсивности.

Состав и строение фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с 4-[(*E*)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-алкилпиридиниевыми лигандами установлено методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. На рис. 1 приведены типичные ЭСП исходных (В) и полученных (С) комплексов.

Таким образом, получены новые макроциклические системы на основе фталоцианиновых комплексов циркония и гафния, содержащие внеплоскостные 4-[(*E*)-2-(3,4-дигидроксифенил)винил]-1-алкилпиридиниевые лиганды. Показано, что введение таких лигандов приводит к появлению дополнительной малоинтенсивной полосы поглощения в ЭСП (~510-530 нм). Наличие дополнительных полос поглощения в спектрах фталоцианиновых комплексов в видимой области имеет значение для их использования в качестве фотоэлектропреобразователей.

Работа выполнена при финансовой поддержке НТЦУ (грант 5972).

1. L.A. Tomachynski, V.Ya.Chernii, S.V. Volkov // J. Porph. Phthalocyan. – 2001. – V.5, №10. – P. 731–734.
2. I.N. Tretyakova, V.Ya. Chernii, L.A. Tomachynski, S.V. Volkov // Dyes Pigments. –2007. – 75. – P. 67-72.

**СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 2-(2,4-ДИОКСОПЕНТАН-3-ИЛТИО)-N-АРИЛАЦЕТАМИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ФТАЛОЦИАНИНАМИ ЦИРКОНИЯ(IV) И ГАФНИЯ(IV)**

Черний В.Я., Третьякова И.Н., Томачинская Л.А., Волков С.В.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: v.chernii@gmail.com*

$\beta$ -дикетоны и их металлокомплексы в течение длительного времени активно исследуются и используются в различных областях науки, техники и медицины, в частности для обнаружения редкоземельных элементов, их экстракции и концентрирования, для получения тонких пленок методом CVD, в качестве светоизлучающих слоев в органических светодиодах. Разнолигандные комплексы фталоцианинов циркония(IV) и гафния(IV) с  $\beta$ -дикетонатными и карбоксилатными лигандами обладают флуоресцентными, фотоэлектрокаталитическими и электрохромными свойствами [1]. Также было обнаружено, что фталоцианины циркония(IV) и гафния(IV) с объемными внеплоскостными лигандами проявляют способность ингибировать процессы фибриллообразования белков [2]. Таким образом, актуальность синтеза новых  $\beta$ -дикетонатных систем, изучение их строения, а также способности к комплексообразованию обусловлена поиском новых соединений, обладающих полезными свойствами.

Ряд арилтиоацетамидов был получен при взаимодействии тиогликолевой кислоты с ариламинами. Дальнейшее их взаимодействие с 3-хлорацетилацетоном приводит к образованию соответствующих 2-(2,4-диоксопентан-3-илтио)-N-арилацетамидов (Рис. 1, реакция 1).

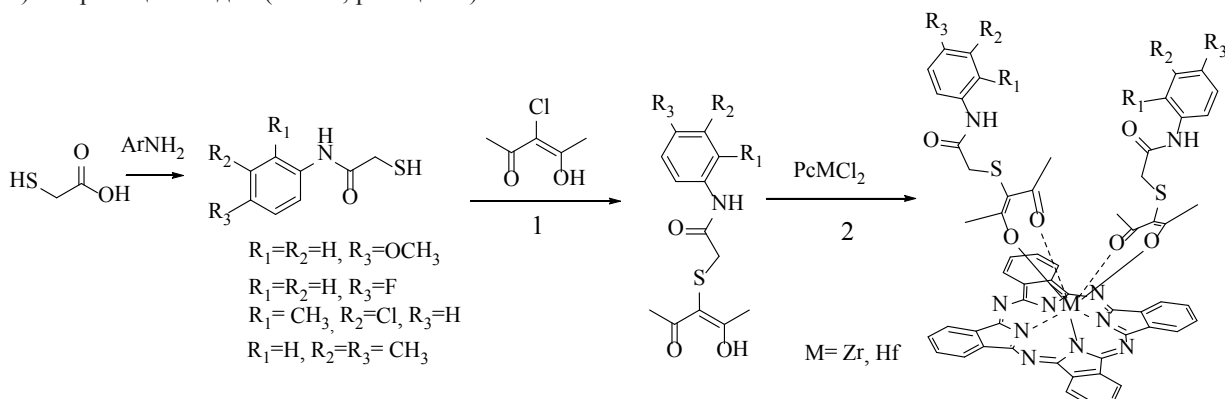


Рис. 1. Схема синтеза 2-(2,4-диоксопентан-3-илтио)-N-арилацетамидов и их комплексов с фталоцианинами.

2-(2,4-диоксопентан-3-илтио)-N-арилацетамиды представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в большинстве органических растворителей. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа и ПМР спектроскопии. По данным ПМР спектроскопии в дейтерохлороформе полученные соединения существуют в енольной форме. По комплексообразующим свойствам эти соединения близки к ацетилацетону, они легко взаимодействуют с дихлоридами фталоцианинов циркония(IV) и гафния(IV) ( $PcMCl_2$ ) с образованием соответствующих внеплоскостнокоординированных комплексов (Рис. 1, реакция 2).

Полученные комплексы представляют собой кристаллические вещества, которые в отличие от исходных дихлоридофталоцианинов, хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, таких как бензол, толуол, хлороформ, спирты и др. Состав синтезированных комплексов подтвержден данными элементного анализа ИК-, ПМР-спектроскопии. Установлено, что в результате реакции два атома хлора замещаются на два 2-(2,4-диоксопентан-3-илтио)-N-арилацетамидных фрагмента.

Особенностью электронных спектров поглощения бис(2-(2,4-диоксопентан-3-илтио)-N-арилацетамидато) цирконий(IV) и –гафний(IV) фталоцианинов, записанных в толуоле, является расщепление Q-полосы в области 690 нм, по сравнению со спектрами исходных  $PcMCl_2$ . Это свидетельствует о понижении симметрии координационного узла. Расположение и морфология сигналов протонов как фталоцианинового макроцикла, так и координированных 2-(2,4-диоксопентан-3-илтио)-N-арилацетамидных лигандов в ПМР спектрах подтверждает предположение о цис-геометрии металлохелатного узла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке НТЦУ (грант 5972)*

1. I.N. Tretyakova, V.Ya. Chernii, L.A. Tomachynski, S.V. Volkov // Dyes Pigments. –2007. – 75. – P. 67-72.
2. V. Kovalska, M. Losytskyu, V. Chernii, K. Volkova., I. Tretyakova, V. Cherepanov, S. Yarmoluk, S. Volkov. // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2012. - 20. - V.1, - P. 330-334.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF  
N-DIMETHYLBENZOYLAMIDOPHOSPHATE BASED LANTHANIDE TETRAKIS-COMPLEXES

Kariaka N.S.<sup>1</sup>, Medvediev V.V.<sup>2</sup>, Dyakonenko V.V.<sup>2</sup>, Smola S.S.<sup>3</sup>, Rusakova N.V.<sup>3</sup>, Trush V.A.<sup>1</sup>, Amirkhanov V.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Science of Ukraine, Khar'kov, Ukraine

<sup>3</sup>A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Odesa, Ukraine

An acute interest to luminescent properties of lanthanide compounds results from their many potential applications. Lanthanide coordination compounds with organic ligands can be used in lasers, light emitting diodes and displays devices, responsive luminescent stains for biomedical analysis, medical diagnostics and cell imaging. In particular, intensive research in  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  compounds with long lifetime luminescence is connected with their usage as labels and biological probes or as electroluminescent materials. Among the most popular and the most intensively investigated lanthanide coordination compounds there are lanthanide  $\beta$ -diketonates. Beside that, the regular studies of  $\beta$ -diketonate structural hetero-analogues based complexes are actively studied during last few decades [1]. Herein we report study of the new carbacylamidophosphate (CAPH) based tetrakis-complexes of general formula  $\text{CsLnL}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm - Er, Yb}$ ;  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONPO}(\text{OCH}_3)_3$ ). The synthesis, crystal structure, spectral studies, in particular luminescence investigations at 298 and 77K, and thermal stability of the complexes are discussed.

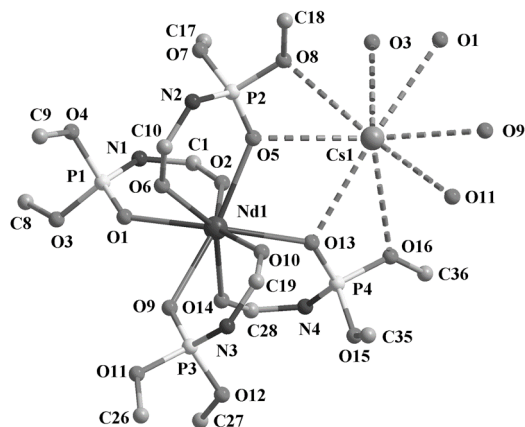


Fig. 1. Fragment of  $\text{CsNdL}_4$  complex structure  
(protons and phenyl rings are omitted)

Polymeric molecular structure for tetrakis-complexes under study is established by means of X-ray analysis (fig.1). In crystal packing the numerous short contacts between neighboring molecule chains exist. Lanthanide ion is eight coordinated. The polyhedra of  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions can be interpreted as a bicapped trigonal prism and a square antiprism respectively.

Intensive photoluminescence for europium and terbium complexes both in solid state and in solution was registered. The solid complexes demonstrate relatively high luminescence lifetime at 293 and 77K that is equal 2.6 and 2.7 ms for  $\text{CsEuL}_4$  and  $\text{CsTbL}_4$  respectively. The lowest ligand triplet state was localized based on the phosphorescence spectra of  $\text{CsLaL}_4$  at 77 K. The established energy gaps between ligand triplet states and lanthanide emissive levels for europium and terbium complexes exceed the limit level of  $1850\text{ cm}^{-1}$  that excludes back energy transfer from lanthanide to ligands and effective ligand-metal energy transfer for them can be expected.

An additional advantage of tetrakis-complexes under consideration is their higher thermal stability compared to respective tris-analogs. This property is of primary importance for application in technology of light emitting diodes, polymeric optical waveguides and amplifiers.

1. Paula Gawryszewska and Piotr Smolenski. Ligands synthethis, characterisation and role in biotechnology. Nova Science Publishers. New York. 2014. P 295.

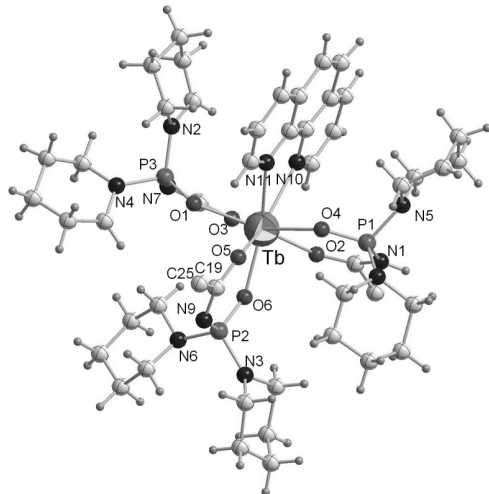
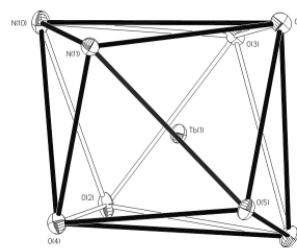
ПОЛІМОРФІЗМ В РЯДУ ГЕТЕРОЛІГАНДНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ З 2,2,2-ТРИХЛОРО-N-(ДИПІПЕРИДИНФОСФОРИЛ)АЦЕТАМІДОМ  $\text{Ln}(\text{Pip})_3\text{Phen}$ Ліціс О.О.<sup>1</sup>, Овчинніков В.А.<sup>1</sup>, Слива Т.Ю.<sup>1</sup>, Дьяконенко В.В.<sup>2</sup>, Коновалова І.С.<sup>2</sup>, Шишкін О.В.<sup>2</sup>, Амірханов В.М.<sup>1</sup><sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна<sup>2</sup>НТК «Інститут монокристалів» НАН України, Харків, Україна

e-mail: allicis@yahoo.com

Гетеролігандні комплекси лантаноїдів з ароматичними лігандами є цікавими об'єктами для спектроскопічних, зокрема люмінесцентних, досліджень завдяки своїй здатності генерувати метал-центровану люмінесценцію. Специфіка випромінювання тривалентних йонів лантаноїдів, зумовлена f-f переходами, полягає у наявності вузьких характеристичних смуг, що дозволяє формувати на їх основі випромінювання потрібного кольору. Органічні ліганди, так звані "антени", які мають значно більший коефіцієнт світлопоглинання, ніж йони РЗЕ, сприяють підвищенню ефективності поглинання енергії збуджуючого випромінювання та, відповідно, інтенсивності емісії металоцентру.

У видимій ділянці спектру спостерігається в основному люмінесценція йонів  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Dy}^{3+}$  (~400-750 нм). Люмінесценція решти йонів лантаноїдів (крім  $\text{Gd}^{3+}$  та  $\text{Lu}^{3+}$ ) характеризується смугами з максимумами, що розташовані як у видимій, так і в ІЧ області спектру. Тому привабливими постають дослідження спектрально-структурних кореляцій у межах всього ряду лантаноїдів.

Данароботабула спрямована на одержання і вивчення структурних характеристик гетеролігандних координаційних сполук складу  $\text{Ln}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce-Nd}, \text{Sm-Lu}, \text{Y}$ ;  $\text{HPip} = 2,2,2$ -трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамід,  $\text{C}_1_3\text{CC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2$ ,  $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролін). Комплекси були охарактеризовані методами рентгенофазового аналізу, ІЧ-,  $^1\text{H}$  та  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, видимої та люмінесцентної спектроскопії. Встановлено, що всі синтезовані сполуки мають однаковий склад, який відповідає формулі  $\text{Ln}(\text{Pip})_3\text{Phen}$ . Для п'яти представників ряду ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) вдалося одержати якісні монокристали, на яких було проведено рентгено-структурні дослідження. Для всіх структур молекули депротонованого карбациламідфосфатного ліганду (Pip)<sup>-</sup> координовані бідентатно через атоми кисню CO та PO груп. Молекула фенантроліну координована хелатно через атоми нітрогену (Рис. 1,2). Координаційне число центральних йонів РЗЕ дорівнює 8.

Рис.1. Молекулярна структура  $\text{Tb}(\text{Pip})_3\text{Phen}$ Рис.2. Геометричний поліедр тербію у кристалічній структурі  $\text{Tb}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  моноклінної сингонії

Рентгеноструктурним дослідженням встановлено існування чотирьох поліморфних модифікацій в межах ряду РЗЕ: дві в триклінній ( $\text{Ln}_1 = \text{La}, \text{Nd}$   $\text{Ln}_2 = \text{Eu}$ ), одна в моноклінній ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ ) та ромбічній ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$ ) сингоніях. Слід відзначити, що монокристали  $\text{Tb}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  представляють собою суміш поліморфів моноклінної та ромбічної модифікацій. В межах однієї поліморфної модифікації комплекси є ізоструктурними.

**SUBSTITUTION DEPENDENT LUMINESCENT PROPERTIES OF CARBACYLAMIDOPHOSPHATE EUROPIUM-LANTANUM COMPLEXES WITH PHENANTHROLINE  $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}(\text{Pip})_3\text{Phen}$**

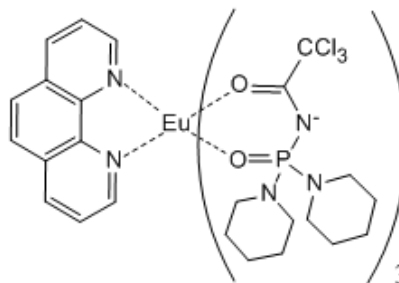
Litsis O.O.<sup>1</sup>, Ovchynnikov V.A.<sup>1</sup>, Dyakonenko V.V.<sup>2</sup>, Scherbatskii V.P.<sup>1</sup>, Nedilko S.G.<sup>1</sup>, Sliva T.Yu.<sup>1</sup>, Amirkhanov V.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Science of Ukraine, Khar'kiv, Ukraine

e-mail: allcis@yahoo.com

The fascinating optical properties of lanthanide ions have promoted the use their complexes in a variety of applications in optoelectronics, analytical sensors, biological systems, nonlinear optics, and white-light production, etc.<sup>1,2</sup> Photosensitised luminescence of Eu(III) complexes upon excitation with near UV light is quite prominent, which emit red light and is strongly influenced by the electronic structure of the organic ligands. It is known that rare earth (RE) complexes owing to  $\beta$ -diketones show high absorption of the  $\beta$ -diketonate ligands followed by efficient excitation energy transfer (ET) to emitting  $\text{RE}^{3+}$  ion (antenna effect).



Herein we report study of the new RE complexes with N, P-substituted structural geroanalogue of the  $\beta$ -diketones having potential chelating OCNPO fragment – representative of carbacylamidophosphates (CAPH). 1,10-phenanthroline (Phen) was used as an assistant antenna ligand to finetune the coordination sphere and emission properties of the lanthanide complexes. The electron-rich rings of Phen indicate that its metal complexes may have the potential to form fluorescent materials. Especially, the fluorescent spectrum of Phen shows a broad band at 300–430 nm centered at 358 nm.

The series of Lanthanum doped by Europium complexes  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Pip})_3\text{Phen}$  ( $x = 0.01$  and  $0.05$ ) have been synthesized by co-crystallization method by doping non-fluorescent  $\text{La}^{3+}$  ions (where HPip - 2,2,2-trichloro-N-(dipiperidinophosphoryl)acetamide, CAPH type ligand). The solid state photophysical properties of the complexes; luminescence and excitation were investigated at 300 and 77 K. The emission spectra were measured on a laser spectral complex, comprising various sources of exciting radiation, spectral instruments and recorders of the luminescent lighting including monochromators and lasers with 337, 473 and 532 nm wavelengths. The xenon lamp was used to register luminescence excitation spectra of coordination compounds at a photoluminescence maximum 612 nm in the range of 220–575 nm.

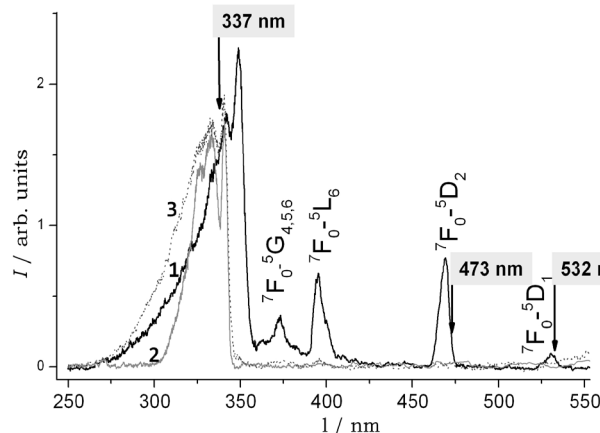


Fig.1. Excitation spectra of  $\text{Eu}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  (1),  $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  (2) and  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  (3) complexes at 77 K ( $\lambda_{\text{mon.}} = 612$  nm).

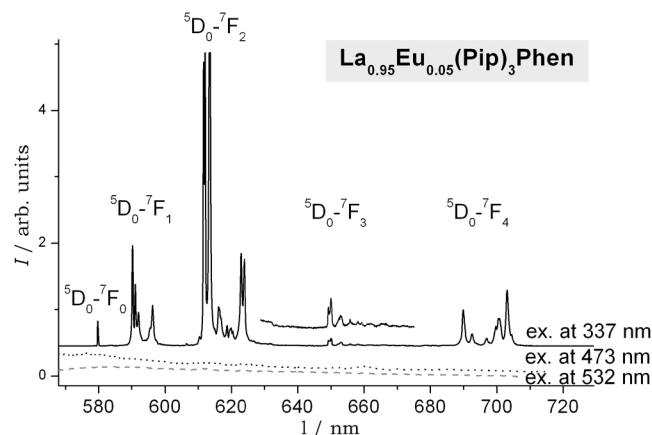


Fig.2. Luminescence spectra of  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  at 77 K with different wavenumber of excitation lasers

Excitation spectra of  $\text{Eu}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  and doped complexes in the solid state at 77 K are presented in Fig. 1. The presence of the most intensive broad bands in UV region of the excitation spectra corresponding to organic ligands absorption for both the Eu and the doped complexes indicate an efficient ligands-to-metal energy transfer. All the remaining much less intense narrow lines in the excitation spectra are related to f–f transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  and are observed only in  $\text{Eu}(\text{Pip})_3\text{Phen}$  spectra, but not in  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Pip})_3\text{Phen}$  spectra (Fig. 1). That's why the luminescence of doped complexes was observed only upon ligand excitation at 337 nm laser (Fig. 2). The emission spectra of all Europium and doped Lanthanum-Europium complexes consist of five  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  transitions ( $J = 0-4$ ) with excellent signal at room and liquid nitrogen temperature.

1. S.V. Eliseeva, J.-C. G.Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 189 (2010).

2. P. Gawryszewska, O.V. Moroz, V.A. Trush, D. Kulesza, V.M. Amirkhanov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **217**, 1 (2011).

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АТОМАМИ ВАНАДИЯ(IV) И ЛИТИЯ

Бажина Е.С., Кискин М.А., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Российская Федерация  
e-mail: evgenia-vo@mail.ru

В данной работе изучено формирование новых соединений, содержащих катионы  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$ , связанные анионами замещённой малоновой кислоты. Строение полученных соединений установлено методом РСА. В ряду полученных соединений при увеличении размера и гидрофобности заместителя в малонатном анионе происходит понижение размерности структуры соединения.

Взаимодействием водного раствора сульфата ванадила  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , диметилмалоновой кислоты ( $\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal} = \text{C}_3\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2$ ) и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , взятых в соотношении 1:2:2, было получено соединение  $[\text{Li}_2(\text{VO})(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$  (**1**), в кристаллах которого наблюдается формирование 3D полимерных сеток, образованных моноядерными бисхелатными дианионными фрагментами  $[\text{VO}(\text{Me}_2\text{mal})_2]^{2-}$ , связанными между собой атомами Li (рис. 1).

Замена диметилмалоновой кислоты на циклобутан-1,1-дикарбоновую ( $\text{H}_2\text{Cbdc} = \text{C}_4\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2$ ) в аналогичной реакции и проведение синтеза в этаноле привели к кристаллизации соединения  $[\text{Li}_4(\text{VO})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  (**2**) с 2D полимерной структурой.

Проведение реакции получения **2** в этанольном растворе с использованием бутилмалоновой кислоты ( $\text{H}_2\text{Bumal} = \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})_2$ ), имеющей, в отличие от  $\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$  и  $\text{H}_2\text{Cbdc}$ , более объёмный заместитель, привело к формированию молекулярного соединения  $[\text{Li}_4(\text{VO})_2(\text{Bumal})_4(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**). Кристаллы **3**, в отличие от вышеописанных соединений **1** и **2**, состоят из centrosymmetричных гексаядерных молекул с металлоостовом  $\text{Li}_4(\text{VO})_2$ . Два дианиона  $[\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  в **3** связаны между собой четырьмя атомами Li за счет внутримолекулярных ионных связей Li–O (рис. 2).

Проведение синтеза соединения **3** в водной среде с добавлением в ходе медленного испарения MeCN позволило выделить соединение  $[\text{Li}_3(\text{VO})_2(\text{Bumal})_4(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \text{EtOH}$  (**4**), также имеющее молекулярную кристаллическую решетку, но отличное от **3** строение. Молекулы **4** образованы двумя дианионами  $[\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , координирующими три атома лития, один из которых связывает бисхелатные ванадийсодержащие металлофрагменты между собой, формируя линейные пентаядерные молекулы с остовом  $\text{Li}_3(\text{VO})_2$ .

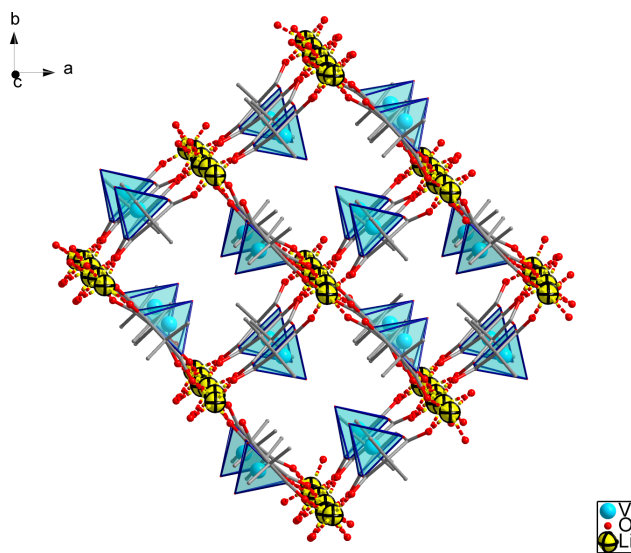


Рис. 1. Фрагмент каркасной структуры соединения **1**. Атомы ванадия показаны в полиэдрах. Атомы водорода не показаны.

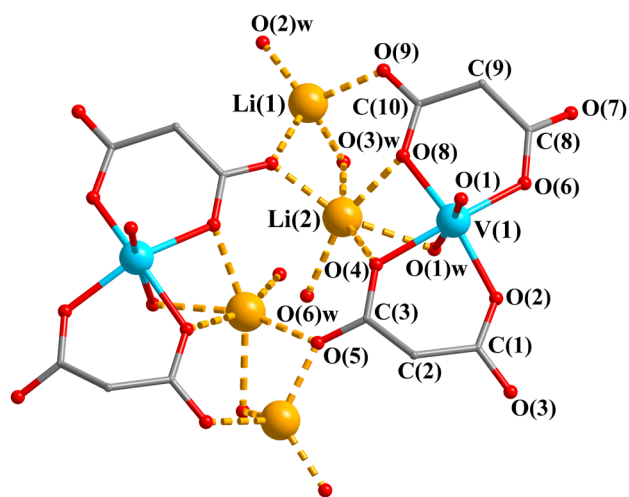


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **3**. Бутильные заместители и атомы водорода не показаны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31292), Президиума Российской академии наук и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3 и НШ-4773.2014.3).

## РОЛЬ ЦИТРАТНОЇ КИСЛОТИ У ФОРМУВАННІ МІКРОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ СИЛКАГЕЛЮ

Громадська Л.І.<sup>1</sup>, Романова І.В.<sup>1</sup>, Кириллов С.О.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна<sup>2</sup> Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна  
e-mail kir@i.kiev.ua

Створення ефективних сорбентів для водоочищення є актуальною проблемою. Силікагель як носій для закріплення багатьох сполук поєднує ряд корисних властивостей — хімічну та механічну стійкість, термічну стабільність, високу реакційну здатність силанольних груп. Завдяки цьому він може бути модифікованим, тобто набути додаткових хімічних властивостей.

У нашій попередній роботі [1] було розроблено метод нанесення наночастинок оксиду заліза на поверхню силікагелю, для цього використано прекурсори на основі комплексних сполук металів з цитратною кислотою. Отримані матеріали були успішно випробувані в якості сорбентів для вилучення фосфат-іонів. Показано, що на відміну від індивідуальних або мішаних оксидів нанесений на поверхню силікагелю нанорозмірний оксид заліза практично повністю перетворюється на фосфат.

Метою цієї роботи було встановлення впливу цитратної кислоти на формування поруватої структури та сорбційні властивості модифікованих силікагелів. Наведені в таблиці дані свідчать про суттєву участь цитратної кислоти у формуванні поруватої структури модифікованого силікагелю — зразок SiO<sub>2</sub>-FeCA (використано цитрат заліза концентрації 0,25 моль/л) та зразок SiO<sub>2</sub>-CA (цитратна кислота концентрації 0,25 моль/л) набули 50 % мікропор у процесі модифікування. Крім мікропор у всіх зразках виявлено значну кількість мезопор з радіусом ~1,25 нм, які зникають після термообробки матеріалів при 400 °С (розклад цитратної кислоти).

Табл. 1. Характеристики поруватості вихідного та модифікованого зразків

Зразок	S <sub>пит</sub> <sup>1</sup> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>зап</sub> <sup>1</sup> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мезо</sub> <sup>2</sup> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мікро</sub> <sup>1,2</sup> , см <sup>3</sup> /г	Доля мікропор, <sup>1,2</sup> %	R <sub>сеп</sub> <sup>1</sup> , нм	R <sub>сеп</sub> <sup>2</sup> , нм
SiO <sub>2</sub>	542	0,4	0,34	0,06	15	1,5	1,7
SiO <sub>2</sub> -FeCA	572	0,4	0,2	0,2	50	1,45	1,9
SiO <sub>2</sub> -CA	547	0,4	0,2	0,2	50	1,5	1,9

<sup>1</sup>- метод BET, <sup>2</sup>- метод ВЈН

Максимальну кількість цитратної кислоти на поверхні силікагелю визначено за ізотермою адсорбції (рис. 1). Вона складає 140 мг на грам сорбенту, що свідчить про покриття приблизно 27 % поверхні силікагелю.

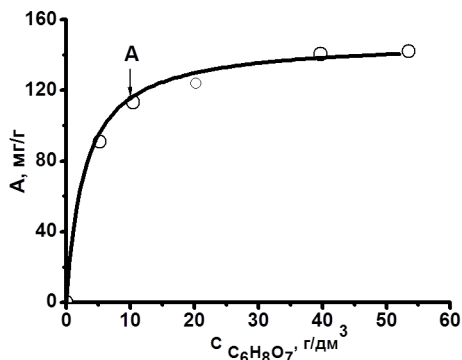


Рис. 1. Ізотерма адсорбції цитратної кислоти активованим силікагелем

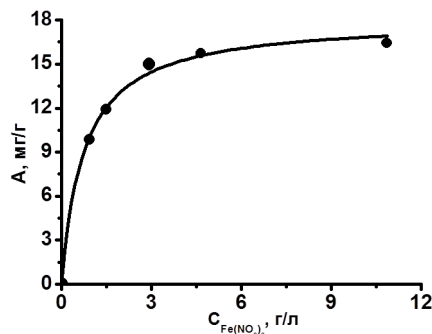


Рис. 2. Ізотерма адсорбції йонів заліза модифікованим силікагелем

Вивчено сорбційні властивості модифікованого силікагелю по відношенню до нітрату заліза (рис.2), концентрація цитратної кислоти на поверхні складала в даному випадку 115 мг/г або 0,6 ммоль (точка А, рис.1). Максимальна кількість сорбованого заліза, згідно ізотермі, дорівнює 17 мг/г, що значно перевищує результати сорбції нітрату заліза у попередніх дослідженнях.

- L.I. Gromadskaya, I.V. Romanova, O.A. Vyshnevskiy and S.A. Kirillov Near-stoichiometric adsorption of phosphate by silica gel supported nanosized hematite // ISRN Inorganic Chemistry, vol. 2013, Article ID 969746, 10 pages, 2013. doi:10.1155/2013/969746.

## КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЗАЛІЗА(II) ІЗОТІОЦІАНАТУ ІЗ ЗАМІЩЕНИМИ ПІРАЗИНАМИ

Гуральський І.О.<sup>1</sup>, Демешко С.<sup>2</sup>, Майєр Ф.<sup>2</sup>, Биков Д.<sup>3</sup>, Калібабчук В.О.<sup>4</sup>, Присяжна О.В.<sup>5</sup>, Фрицький І.О.<sup>1</sup><sup>1</sup> Хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: illia.guralskyi@univ.kiev.ua<sup>2</sup> Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, Germany<sup>3</sup> Max-Planck Institut for Chemical Energy Conversion, Mülheim an der Ruhr, Germany<sup>4</sup> Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, Україна<sup>5</sup> Хімічний факультет, Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ, Україна

Рациональний вибір лігандів для дизайну координаційних сполук є ключовим фактором для модулювання необхідних властивостей матеріалу (електричних, магнітних, оптичних тощо). Сполуки складу  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_x(\text{SCN})_y]^{\text{I}}$  ( $\text{L} = \text{N}$ -донорний ліганд) привертають до себе значну увагу через можливість змінювати спіновий стан заліза в комплексі варіюючи природу органічного ліганду. У ряду випадків для цих комплексів навіть спостерігається ефект спінового переходу<sup>2</sup> (перехід між високо- та низькоспіновою формами комплексу під дією зовнішніх чинників). Одним з найпростіших N-донорних органічних лігандів є піразин<sup>3</sup>, що потенційно може виконувати містково-бідентатну роль. Піразин відомий утворенням комплексів низької розмірності – ланцюжків та листів, а також більш складних архітектурних мотивів, наприклад, псевдо-кубічного 3D каркасу  $\text{Ag}(\text{pz})_3(\text{SbF}_6)^4$ . Відомими є комплекси піразину зі спіновим переходом типу клатратів Хофману із загальним складом  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\text{pz})(\text{CN})_4]$ , де  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$  або  $\text{Pt}$ .

В даній роботі ми розробили синтез комплексів заліза (II) ізотіоціанату із заміщеними піразинами (бромо-, йодо- та аміно-похідні), визначили їх кристалічні структури, вивчили магнітні, Мессбауєрівські та термічні властивості. Було знайдено, що комплекси з бромо- та йодо-похідними мають склад  $[\text{Fe}(\text{Iprz})_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Iprz}$  (**1**) та  $[\text{Fe}(\text{Brpz})_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Brpz}$  (**2**), в той час як аміно-функціоналізований піразин утворює комплекс  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{pz})_4(\text{SCN})_2]$  (**3**). 3D організація молекулярних комплексів відбувається за рахунок різних водневих, галогенових та « $\pi$  – вільна пара» взаємодій. Спіновий стан в комплексах **1-3** було визначено як високоспіновий виходячи з магнітних та Мессбауєрівських вимірювань. Додаткова інформація щодо електронної структури комплексів була отримана за рахунок DFT розрахунків. Результати даної роботи несуть нову інформацію щодо дизайну комплексів Fe(II) із заданим спіновим станом.

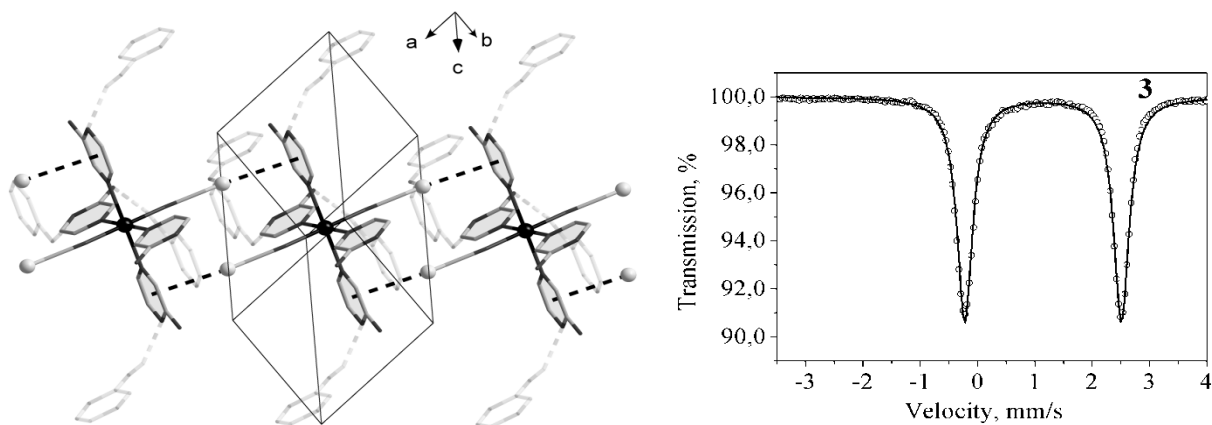


Рис. 1. Фрагмент кристалічної структури комплексу  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{pz})_4(\text{SCN})_2]$  (зліва) та його Мессбауєрівський спектр (справа)

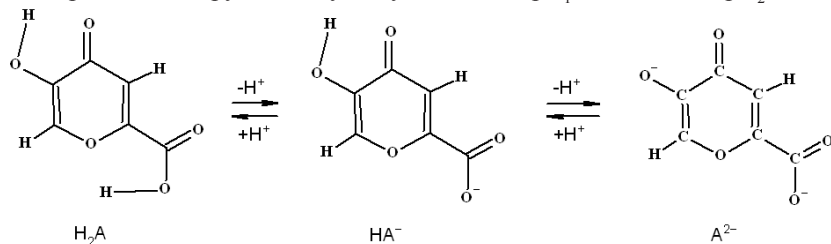
1. J. A. Real, G. De Munno, M. C. Munoz, and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2701–2704.
2. P. Gülich and H. Goodwin, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, eds. P. Gülich and H. A. Goodwin, Springer Berlin Heidelberg, 2004, vol. 233, pp. 1–47.
3. P. J. Steel and C. M. Fitchett, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 990–1006.
4. L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, and A. Sironi, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1995, **34**, 1895–1898.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С КОМОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Джабраилова Л.Х.<sup>1</sup>, Буков Н.Н.<sup>2</sup>, Шамсутдинова М.Х.<sup>1</sup>, Панюшкин В.Т.<sup>2</sup><sup>1</sup>Чеченский государственный университет<sup>2</sup>Кубанский государственный университет

e-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru

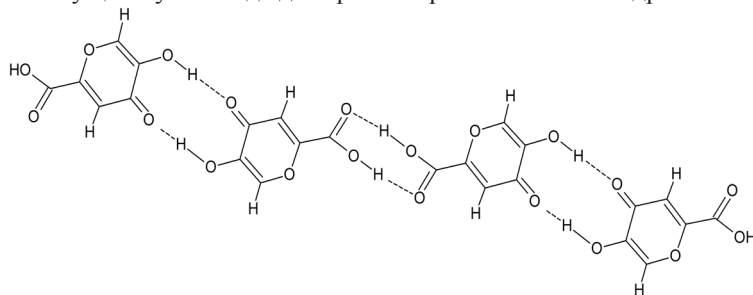
Коменовая (5-окси-γ-пирон-2-карбоновая) кислота (КК) – C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(HO)COOH или C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub> обладает важными биохимическими свойствами: оказывает влияние на функционирование медленных натриевых каналов и может использоваться как компонент для создания препаратов, купирующих болевой синдром, возможно ее применение для антистрессовой терапии и лечения последствий применения опиатов. В тоже время сведений о свойствах КК и её комплексных соединений в литературе крайне мало и они противоречивы. Являясь окси-кето-карбоновой кислотой, КК в водном растворе диссоциирует по двум ступеням, где pK<sub>1</sub>=1,77÷2,34 и pK<sub>2</sub>= 7,70÷7,86.



Вследствие наличия нескольких координационноактивных групп КК образует комплексные соединения различного типа и структуры. Ранее [1] нами были изучены ее соединения со щелочными и щелочноземельными элементами. Представляет интерес синтез координационных соединений с другими «металлами жизни», в частности, с медью(II).

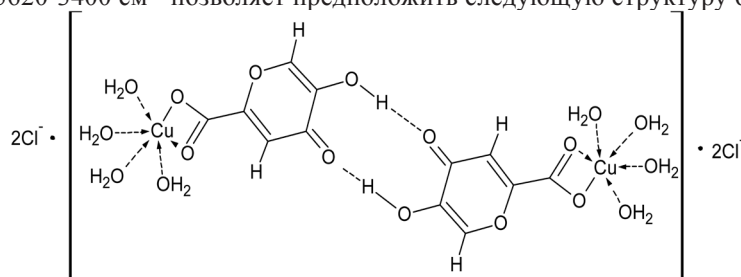
Был синтезирован комплекс [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>HA]Cl·2H<sub>2</sub>O: дериватограмма комплекса КК с ионом меди показывает, что при температуре до 107 °С происходит испарение сорбционной влаги (0,3 %), а при 170 °С двухступенчатое отщепление молекул координационной воды (22,2 %), входящей в состав комплекса. Пиролиз комплекса происходит в диапазоне 325-348 °С и сопровождается экзоэффектом.

В ИК спектре коменовой кислоты наблюдаются характеристичные полосы поглощения в области 3300-2600 (ν<sub>OH</sub>) и 1650 (ν<sub>C=O</sub> карбоксильной группы) см<sup>-1</sup>; 5-оксигруппа (ν<sub>OH</sub>=3320 см<sup>-1</sup>) связана внутримолекулярной водородной связью с кетогруппой (ν<sub>C=O</sub> = 1728 см<sup>-1</sup>); при 2950 и 2600 см<sup>-1</sup> наблюдаются пики поглощения, которые свидетельствуют о том, что КК существует в виде димера по карбоксильной и гидроксильной группам.



В спектре комплекса исчезает полоса поглощения при 2950 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об образовании комплексного соединения только по карбоксильной группе коменовой кислоты.

Можно предполагать, что образуется биядерный комплекс взаимодействием двух ионов меди по карбоксильным группам двух анионов коменовой кислоты, связанным в димер по гидроксильной и кето группам. Присутствие полос поглощения ν<sub>OH</sub> в области 3620-3400 см<sup>-1</sup> позволяет предположить следующую структуру биядерного комплекса:



1. Волынкин В.А., Пирогова А.И., Панюшкин В.Т. // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. №5. С. 922-925.

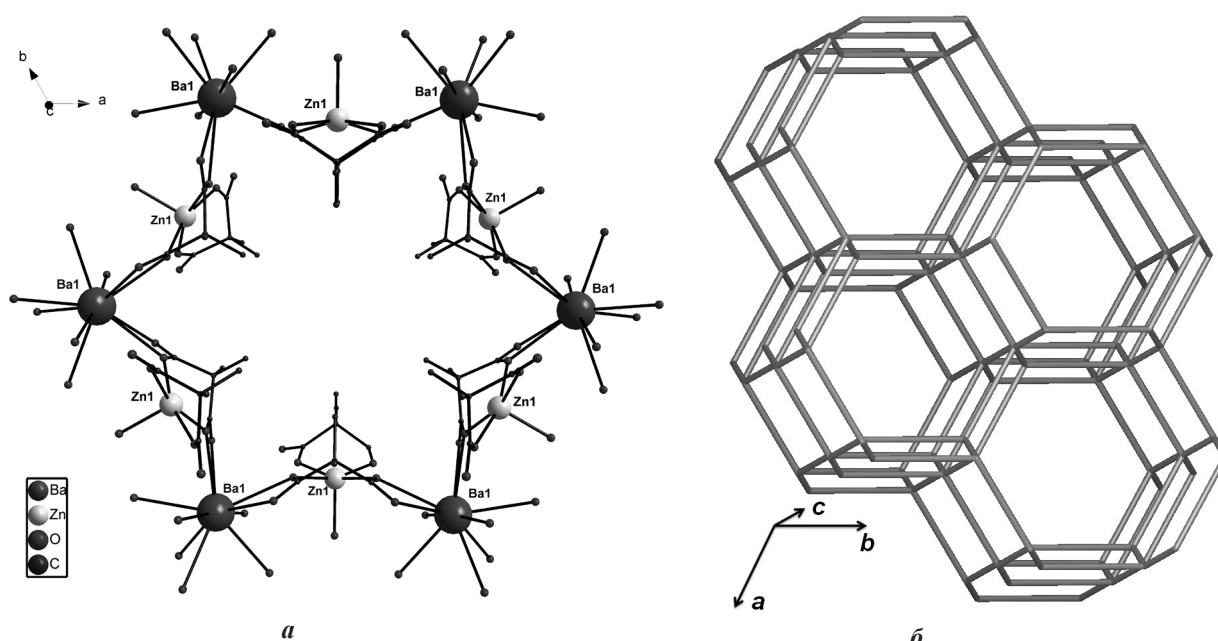
## КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Кискин М.А., Сидоров А.А., Ерёмченко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Российская Федерация  
e-mail: kamphor@mail.ru*

Анион малоновой кислоты может выполнять функцию хелатирующего и/или мостикового лиганда, что открывает возможности для синтеза широкого спектра координационных соединений: от моно- и полиядерных до полимерных систем каркасного строения. Управлять строением целевого продукта можно посредством заместителей при атоме углерода, связывающем карбоксильные группы, например, с помощью увеличения объема заместителя, что создаст стерические затруднения. Ранее был получен ряд комплексов как полимерного, так и островного строения с анионами диметилмалоновой кислоты  $\text{KtM}^{\text{II}}(\text{DMM})_x$  (Kt – катион,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Co}$ ) [1,2]. В настоящей работе представлены результаты по синтезу соединений цинка(II).

Использование в качестве катионов атомов калия в системе  $\text{KtZn}(\text{DMM})_x$  приводит к кристаллизации известного гомометаллического координационного полимера  $[\text{Zn}(\text{DMM})(\text{H}_2\text{O})]_n$  [3]. При замене катиона на тетрабутиламмоний, а кислоты на циклопропан-1,1-дикарбоновую формируется мооядерный комплекс  $(\text{NBu}_4)_4[\text{Zn}(\text{CBDC})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1**). В **1** циклобутан-1,1-дикарбоксилат-дианион образует с каждым атомом цинка(II) два шестичленных хелатных цикла ( $\text{Zn}-\text{O}(\text{DMM})$  1.916(4)-1.943(3) Å), что характерно для малонатных соединений. Замена органического катиона на двухзарядный  $\text{Ba}^{2+}$ , в виде  $\text{BaDMM}$ , приводит к образованию 3D-полимера  $[\text{BaZn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DMM})_2]_n$  (**2**). В **2** дианионы кислоты формируют с атомами цинка(II) мооядерные бисхелатные фрагменты ( $\text{Zn}-\text{O}(\text{DMM})$  2.008(2)-2.034(2) Å). Шесть фрагментов  $\{\text{ZnDMM}_2\}^{2-}$  попарно соединяются атомами бария, которые координируют атомы кислорода DMM лигандов, образуя фрагменты в виде «звезд» (рис. 1,а). Комплекс **2** изоструктурен соединению меди(II)-бария, описанному в [2]. По результатам топологического анализа структура **2** соответствует каркасу с топологией **sod/SOD** и точечным символом  $\{4^2.6^4\}$  (рис. 1,б).

Рис.1 – Фрагмент упаковки (а) и топологическое представление (б) для соединения **2**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31580), Президиума РАН и Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-2917.2014.3 и НШ-4773.2014.3)*

1. E.N. Zorina, N.V. Zauzolkova, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, A.S. Lermontov, M.A. Kiskin, A.S. Bogomyakov, V.S. Mironov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko // *Inorg. Chem. Com.* – 2013. – 396 – с.108 – 118.
2. N. Zauzolkova, Z. Dobrokhotova, A. Lermontov, E. Zorina, A. Emelina, M. Bukov, V. Chernyshev, A. Sidorov, M. Kiskin, A. Bogomyakov, A. Lytvynenko, S. Kolotilov, Y. Velikodnyi, M. Kovba, V. Novotortsev, I. Eremenko // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V.197. – P.668-670.
3. M.-L. Guo, Y.-N. Zhao // *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* – 2006. – V.62. – P.m563 – m565.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРИС-(β-АМИНОЭТИЛАТОВ) КОБАЛЬТА(III) С ВАЛИНАМИ

Качоровская О.П.<sup>1</sup>, Трачевский В.В.<sup>2</sup>, Гребенюк А.Г.<sup>3</sup><sup>1</sup>Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина  
o\_tur@ukr.net,<sup>2</sup>Технический Центр НАН Украины, Киев, Украина  
trachev@imp.kiev.ua,<sup>3</sup>Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина  
grebenyuk\_ag@ukr.net

Трис-(β-аминоэтилаты) кобальта(III)  $\text{CoEtm}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Etm} - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-$ ) с симметрией координационного полиэдра близкой к  $C_2$  ( $\text{mer}-[\text{CoEtm}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ) и  $C_3$  ( $\text{fac}-[\text{CoEtm}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ), пространственное строение которых доказано спектральными методами (ИК, ЭСП и ЯМР) [1, 2] и данными РСТА [3, 4], использованы в качестве исходных реагентов при синтезе разнолигандных бис-(β-аминоэтилато)-α-аминокарбоксилатов Co(III) состава  $\text{CoEtm}_2\text{Amk}$  ( $\text{Amk} - \text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ )

Экспериментально установлено, что взаимодействие  $\text{CoEtm}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с *нор*-валином ( $n\text{-Hval}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) или валином ( $\text{Hval}$ ,  $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) при эквимолярном соотношении между реагентами приводит к образованию разнолигандных внутрикомплексных соединений (ВКС) одинакового состава координационной сферы  $\text{CoEtm}_2\text{Amk} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2-3$ ), при этом число изомерных форм ВКС зависит: от конфигурации исходного комплекса; среды; условий проведения синтеза; заместителя R в молекуле α-аминокислоты. Так, при действии *нор*-валина на изомеры  $\text{CoEtm}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  разнолигандные комплексы кристаллизуются преимущественно в *mer*-форме, в то время как взаимодействие валина с *mer*- и *fac*-  $\text{CoEtm}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в аналогичных условиях приводит к образованию *fac*-  $\text{CoEtm}_2\text{Amk}$ .

Целью нашего исследования явилось теоретическая оценка геометрических параметров и энергии образования изомерных форм комплексов  $\text{CoEtm}_2\text{Amk}$  с симметрией координационного полиэдра близкою к  $C_2$  ( $\text{mer}-\text{CoEtm}_2\text{Amk}$ ) и  $C_3$  ( $\text{fac}-\text{CoEtm}_2\text{Amk}$ ).

В результате проведенных нами расчетов\* установлено, что значения полной энергии в вакууме изолированных комплексов, имеющих симметрию координационного полиэдра  $C_3$ , находятся на шкале энергий выше, чем аналогичные значения для изомеров с симметрией полиэдра  $C_2$ .

Для выяснения состояния разнолигандных комплексов  $\text{CoEtm}_2\text{Amk}$  при разных температурах проведен расчет величин свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  в интервале температур от 1 до 900 К. Результаты расчета показали, что:

- термодинамические параметры изомеров вблизи 0 К очень близки, но при повышении температуры заметно расщепляются для каждой пары изомеров;
- для  $[\text{CoEtm}_2(n\text{-Val})]$  энергетически наиболее выгодной является конфигурация с симметрией координационного полиэдра  $C_2$ ; для  $[\text{CoEtm}_2\text{Val}]$  - с симметрией  $C_3$ ;
- для каждого полученного изомера разнолигандного ВКС существуют, по крайней мере, две формы, связанные с возможным существованием конформеров за счет различной ориентации атомов хелатного узла Amk в пространстве координационной сферы [5].

\*Расчеты выполнены ограниченным методом Хартри-Фока-Рутана с использованием базисного набора SBKJС. Термодинамические характеристики вычислены в гармоничном приближении жесткого ротатора с масштабированным множителем 0,89 при нормальном атмосферном давлении. Для расчета использован программный комплекс GAMESS для MS Windows (версия 6.4).

1. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Журн. неорганической химии. – 1969. – Т. 14, № 6. – С. 1581-1585.
2. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. // Коорд.химия. – 2001. – Т. 27, №3. – С. 193-197.
3. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г. и др. // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 305, № 3. – С. 627-631.
4. В. А. Потаскалов, Л. Г. Рейтер, Н. И. Потаскалова, Н. В. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 431-434.
5. Хоккинс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов. М., Мир. – 1974. – 411 с.

КОМПЛЕКСЫ ХРОМА(III) С МОНОДЕНТАТНО КООРДИНИРОВАННЫМ  $\beta$ -АЛАНИНОМ

Кустовая Д., Чернушенко Е.А.

Днепропетровский национальный университет им О. Гончара, Днепропетровск, Украина  
e-mail: Linechern@mail.ru

Изучение комплексных соединений металлов с биологически активными лигандами имеет большой научный и прикладной интерес. Хром относится к биогенным элементам, который содержится в тканях растений и животных, и необходим для нормального развития и функционирования организма. Важнейшая его биологическая роль состоит в регуляции синтеза жиров, углеводного обмена и уровня глюкозы в крови. Хром входит в состав низкомолекулярного органического комплекса - фактора толерантности к глюкозе, обеспечивающего поддержание нормального уровня глюкозы в крови; вместе с инсулином действует как регулятор уровня сахара в крови, обеспечивая нормальную активность инсулина; принимает участие в регуляции обмена холестерина (входит в состав фермента трипсина); является активатором некоторых ферментов, участвуя в регуляции работы сердечной мышцы и функционировании кровеносных сосудов; способствует выведению из организма токсинов, солей тяжелых металлов, радионуклидов.

Реакцией хрома(III) с  $\beta$ -аланином при молярном соотношении 1:1, 1:2 и 1:3 в нейтральной среде получены комплексы с монодентатно координированной аминокислотой  $[\text{Cr}(\beta\text{-Ala})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\beta\text{-Ala})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Cr}(\beta\text{-Ala})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Формулы выведены на основании элементного анализа, электронной и ИК спектроскопии, данных кондуктометрических измерений. Монодентатная координация метионина посредством кислорода карбоксильной группы, при несвязанной аминогруппе (510, 1370, 1520, 1680, 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$ ) и бидентатная координация лиганда по карбоксильной и аминогруппе (496, 570, 1370, 1612, 3070, 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) подтверждена данными ИК спектроскопии.

Октаэдрическое окружение хрома(III) установлено на основании данных электронной спектроскопии. Для комплексов рассчитаны параметры кристаллического поля.

Соединение	Переход	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Dq	$\beta$	$\beta^0$ , %
$[\text{CrClAla}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	23100	1642	0,65	34,76
	${}^4\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	16420			
$[\text{Cr}(\text{Ala})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	22730	1695	0,54	46,31
	${}^4\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	16950			
$[\text{Cr}(\text{Ala})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	22730	1640	0,61	39,22
	${}^4\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	16400			

С помощью программы WinGamess были проведены расчеты геометрических параметров полученных комплексных соединений, рассчитаны углы и длины связей, а также энергия образования. В основу модели были заложены координация лигандов-аминокислот через кислород карбоксильных групп. При исследовании строения интерес составляет прежде всего наиболее оптимальная конформация и взаимное расположение лигандов, возможные углы, длина связей и водородные связи и их влияние. Критерием наличия или отсутствия водородной связи служила длина связи. Компьютерное моделирование таких систем позволило выделить большое число сильных водородных связей, образующихся за счет кислорода карбоксильных групп и водородом молекул воды и аминогруппы. Длины водородной связи во многих случаях достигает 1,7 А. Эти связи способствуют стабилизации молекул. Доказана возможность существования нескольких изомеров у каждого из полученных комплексов. Таким образом при наличии компьютерного моделирования хорошо решаются вопросы направленного синтеза координационных соединений, объяснения искажения октаэдрического строения и соответственно смещение и расщепление полос в электронных спектрах.

## ВЗАЄМОДІЯ ГАЛОГЕНІДІВ Cu(I) З N,N'-ДИАЛІЛБЕНЗІМІДАЗОЛОНОМ

Морадь В., Павлюк О.

Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна  
e-mail: pavalex@gmail.com

Раніше проведені дослідження показали цікаву поведінку моно- та поліалільних похідних нітрогенвмісних лігандів у реакціях комплексоутворення з галогенідами Cu(I) [1]. Спостерігається відмінність у способі координації подвійного зв'язку алільної групи в залежності від типу атомів галогену, наявних у структурі сполуки, а також важлива топологічна роль лігандів, що залежить від кількості алільних груп у них. Зокрема виявлено каталітичну циклодимеризацію катіону N-алілхінолінію в присутності псевдогалогенідів Cu(I) [2]. В такому контексті цікаво було дослідити комплексоутворення N,N'-диалілбензімідазолону з галогенідами купруму(I).

Відповідний гетероцикл синтезовано конденсацією дигідрохлориду о-фенілендіаміну з карбамідом. Алільовання отриманого бензімідазолону здійснювали алілом бромистим в етанолі у присутності калій гідроксиду. В умовах зміннострумного електрохімічного синтезу [3] отримано комплекс складу  $[C_{13}H_{14}N_2OCu_2Cl_{1,54}Br_{0,46}]$  (1) та досліджено його кристалічну структуру: просторова група  $P\bar{1}$ ,  $a = 8,358(3)$ ,  $b = 9,683(3)$ ,  $c = 9,753(3)$ ,  $\alpha = 85,04(3)$ ,  $\beta = 75,96(3)$ ,  $\gamma = 70,39(3)$ ,  $V = 721,1(4)$ ,  $Z = 2$ , дифрактометр Xcalibur, Sapphire2-CCD, MoK $_{\alpha}$ -випромінювання, T = 100 K, R(F) = 0,0377, R $_{\omega}$ (F) = 0,1157.

Координаційне оточення двох кристалографічно-незалежних атомів металу у структурі 1 є не еквівалентним. До основи тригонально-пірамідального координаційного многогранника атома Cu(1) входять два атоми X (обидві позиції уточнено як статистичні суміші Cl та Br, частка атомів галогенів в різних позиціях практично не відрізняється) на відстані 2,329(6) та 2,366(10) Å та подвійний зв'язок C=C алільної групи органічного ліганду (відстань Cu–m становить 1,96(1) Å, де m середина C=C зв'язку, кут C–Cu–C – 38,4(1)°, довжина C=C зв'язку 1,368(4) Å, кут між площиною основи та C=C – 20,3°), а апікальна позиція зайнята атомом кисню (Cu–O – 2,257(2) Å).

Координаційне оточення другого атома металу сформоване двома атомами X (відстань Cu–X складає 2,265(3) – 2,361(10) Å) та подвійним зв'язком C=C алільної групи (Cu–m – 1,98(1) Å, кут C–Cu–C становить 38,0(1)°, відстань C=C – 1,367(4) Å, кут між площиною основи та C=C зв'язком – 26,6°), в вершині – атом X (Cu–X – 2,677(11) Å). Координаційний многогранник для обидвох атомів металу – тригональна піраміда (вихід атома Cu з площини основи X(1)X(2)m складає 0,34 та 0,36 Å, відповідно).

Завдяки містковій функції атомів галогену чотири метал-поліедри об'єднуються у тетрамерні одиниці складу  $\{Cu_8X_8L_4\}$ . Молекули N,N'-диалілбензімідазолону, завдяки координуванню атомами кисню та C=C зв'язком однієї алільної групи з атомами купруму одного з тетраметрів, та C=C зв'язком іншої алільної групи з атомами металу із сусіднього будівельного блоку, з'єднують топологічні одиниці у полімерні «ступінчасті» ланцюги розташовані вздовж напрямку [010]. В структурі сполуки відіграють важливу роль водневі контакти C–H... O та C–H... X, які додатково стабілізують конформацію ланцюгів  $\{Cu_8X_8L_4\}_n$  та з'єднують їх у тривимірний каркас.

В подібних експериментальних умовах, виходячи з купрум(II) броміду та N,N'-диалілбензімідазолону, отримано ізоструктурних комплекс складу  $[C_{13}H_{14}N_2OCu_2Br_2]$  (2).

*Автори висловлюють подяку д-ру Кінжибалу В.В. (Вроцлавський університет, Польща) за проведення дифрактометричного експерименту.*

1. Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. / Centr. Eur. J. Chem. 2013. V. 11, № 12. P. 1875.
2. Pavlyuk O., Lis T., Mys'kiv M.G. / Z. Anorg. Allgem. Chem. 2005. V. 631, I.10. P. 1893.
3. Михалічко Б.М., Миськів М.Г. / Патент. № 25459 А. - № 95073217. Опубл. 30.10.98. Бюл. №6.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДА

Палашина А.Н.<sup>1</sup>, Магомадова М.А.<sup>2</sup>, Бисиева Х.З.<sup>2</sup>, Шамсутдинова М.Х.<sup>2</sup>, Колоколов Ф.А.<sup>1</sup>, Панюшкин В.Т.<sup>1</sup><sup>1</sup>Кубанский государственный университет<sup>2</sup>Чеченский государственный университет

e-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru

Нами была изучена люминесценция комплексных соединений ряда ароматических карбоновых кислот (бензойная (H-Benz), 2,4-диметоксибензойная (HDmOB), 3,4-диметоксибензойная (HDmmB), (2-изопропил-3-метилфенокси)уксусная кислота (HPheO), 2-(метиламино)бензойная кислота (HMaB) (2-аминокарбонилфенокси)уксусная (HAmPheO), антрацен-9-карбоновая (HAnt), [(2-метилхиолин-8-ил)окси]уксусная (HHiNO) кислоты) с лантанидами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , которые интенсивно люминесцируют и имеют переходы в видимой части спектра. При координации органических лигандов с ионом лантаноида последние способны интенсивно люминесцировать в результате перехода в возбужденное состояние за счет передачи энергии от органической части молекулы. Так как время жизни возбужденного синглетного состояния ( $S_1$ ) лиганда мало, процесс передачи через синглетные состояния считается неэффективным. При протекании интеркомбинационной конверсии (из  $S_1$  состояния в триплетное  $T_1$ ) время люминесценции существенно возрастает, поэтому энергия переносится на ион  $\text{Ln}^{3+}$  главным образом через триплетное состояние лиганда. Таким образом, определяющими факторами являются вероятность перехода молекулы лиганда в триплетное состояние и его положение относительно излучающего уровня лантаноида.

Определение энергии триплетных уровней анионных форм лиганда проводили на основании спектров фосфоресценции комплексов  $\text{Gd}^{3+}$  (табл. 2).

Для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантаноидов необходимо, чтобы разница между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида находилась в диапазоне  $1800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Из всех лигандов, изученных в работе, триплетный уровень антрацен-9-карбоновой кислоты оказался ниже, чем резонансные уровни ионов лантаноидов, излучающих в видимом диапазоне. Это связано с тем, что повышение цепи сопряжения приводит к понижению энергии  $\pi\text{--}\pi^*$  перехода, а, следовательно, и энергии триплетного состояния. Это подтверждается экспериментальными данными: спектры люминесценции синтезированных комплексов аналогичны спектру люминесценции комплекса  $\text{Gd}^{3+}$ , что говорит о неэффективной передаче энергии возбуждения иону лантаноида.

В случае феноксиуксусных кислот положение триплетных уровней лигандов соответствует эффективной передаче энергии возбуждения на ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , однако, как показал эксперимент, люминесценция комплексов  $\text{HPheOx}$  не наблюдается. Этот факт объясняется «барьерным эффектом» [11], т.е. отсутствием цепи сопряжения между поглощающим энергию возбуждения хромофором и связанным с ионом лантаноида донорным атомом (мостика  $\text{-O-CH}_2$ ).

В случае же комплексов  $\text{HAmPheO}$  наблюдается люминесценция всех ионов лантаноидов, при этом фосфоресценция органического лиганда отсутствует, что говорит о хорошей передаче энергии от лиганда иону лантаноида. Этот факт объясняется дополнительным связыванием иона лантаноида через амидную группу и сохранением цепи сопряжения между хромофором и донорным атомом азота. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для комплексных соединений  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , и  $\text{Dy}^{3+}$ .

Подобным же образом можно объяснить и наличие люминесценции в случае  $\text{Eu}(\text{HiNO})_3$  – передача энергии возбуждения через карбоксильную группу блокируется мостиком  $\text{-O-CH}_2$ -, но она возможна через атом азота пиридинового кольца.

С целью установления влияния заместителя в бензольном кольце в лиганде на люминесценцию комплексов лантаноидов нами были исследованы диметоксибензоаты. Установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы с  $\text{Tb}^{3+}$ , что связано с оптимальным положением возбужденного триплетного уровня лигандов. Для эффективной люминесценции координационных соединений  $\text{Tb}^{3+}$  необходима разница в энергиях не менее  $207\text{ см}^{-1}$  между возбужденным триплетным уровнем лиганда и термом  ${}^5D_4$  иона лантаноида. Также эффективной люминесценцией обладают комплексы европия(III). Люминесценция комплексных соединений  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  оказалась наиболее слабой.

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ХЛОРИДУ  $Zn$  З САЛІЦИЛАЛЬГІДРАЗОНОМ 2-ХЛОРБЕНЗЕНОВОЇ КИСЛОТИ

Роман Л.Ю., Чундак С.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Україна  
e-mail: lukachinec@ukr.net

Координаційні сполуки отримано із гарячих водно-етанольних розчинів хлориду Цинку ( $ZnCl_2$ ) та саліцилальгідрозону 2-хлорбенzenової кислоти ( $C_{14}H_{11}N_2ClO_2$ ) у мольному співвідношенні  $Me:L = 1:1$  і  $Me:L = 1:2$ . Контролюючи умови проведення реакції комплексоутворення досліджуваного органічного ліганду з  $ZnCl_2$  (рН реакційного середовища, температуру, час нагрівання розчину, мольне співвідношення) отримано 4 координаційні сполуки наступного складу:  $[Zn(H_2L)(HL)Cl]H_2O$  (I),  $[Zn(HL)_2]2H_2O$  (II),  $[Zn(HL)Cl]H_2O$  (III),  $[ZnLH_2O]H_2O$  (IV). Зауважимо, що  $H_2L$  – недисоційована (нейтральна) молекула саліцилальгідрозону 2-хлорбенzenової кислоти; HL – монодепротонована молекула вказаного саліцилальгідрозону; L – двічі депротонована молекула визначуваного  $C_{14}H_{11}N_2ClO_2$ .

Вивчення складу та будови координаційних сполук хлориду Цинку з  $C_{14}H_{11}N_2ClO_2$  проведено за результатами елементного аналізу, дослідження електропровідності розчинів синтезованих комплексів,  $^1H$  ЯМР та ІЧ-спектроскопічного аналізу та квантово-хімічних розрахунків з використанням програмного пакету «HyperChem-8.0.8.» у наближенні PM3.

Встановлено, що досліджувані координаційні сполуки хлориду Цинку з  $C_{14}H_{11}N_2ClO_2$  є неелектролітами. В утворенні стійких нейтральних комплексів  $[Zn(H_2L)(HL)Cl]H_2O$  і  $[Zn(HL)_2]2H_2O$  беруть участь дві молекули органічного ліганду, при цьому координаційне число  $Zn$  рівне 6, а в сполуках  $[Zn(HL)Cl]H_2O$  та  $[ZnLH_2O]H_2O$  – одна молекула ліганду (к. ч.  $Zn$  рівне 4) (Рис.1). Виявлено, що контролюючи рН реакційного середовища саліцилальгідрозон 2-хлорбенzenової кислоти з іоном  $Zn^{2+}$  утворює координаційні сполуки як у амідогідразоновій формі (сполуки I-III, їх синтез проведено у слабокислому середовищі при рН=4-5), так і у гідрозон- $\alpha$ -оксиазоновій, тобто двічі депротонованій формі (комплекс IV, синтез якого проведено у слабо лужному середовищі при рН=8-9). Показано, що визначуваний саліцилальгідрозон 2-хлорбенzenової кислоти може вести себе як три-, так і бідентатний ліганд, виступаючи при цьому у ролі одно- чи двохосновної кислоти (сполука  $[Zn(H_2L)(HL)Cl]H_2O$ ). Гетерокоординаційне хелатне оточення Цинку відбувається за рахунок атомів  $O(OH)$ ,  $N(C=N)$ ,  $O(C=O)$  ліганду. Вакантне місце центрального атому доповнюють молекули води, чи кислотного залишку відповідно (тобто іони  $Cl^-$ ) тим самим утворюючи октаедричну (координаційні сполуки I, II) чи тетраедричну (сполуки III, IV) геометрію координаційного поліедру.

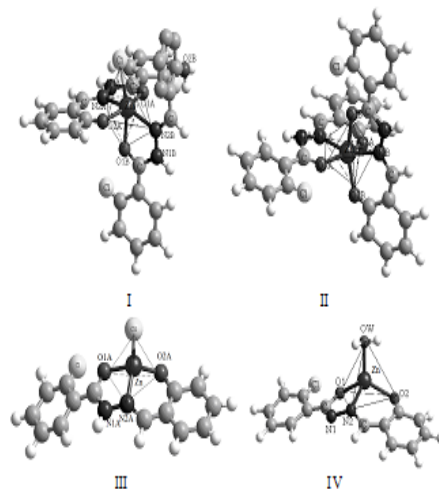


Рис. 1. Оптимізовані структури координаційних поліедрів сполук I–IV

За результатами квантово-хімічних розрахунків виявлено, що не залежно від таутомерної форми ліганду, у складі координаційних сполук Цинку переважає іонно-ковалентна складова координаційних зв'язків між центральним іоном та лігандом. У всіх досліджуваних координаційних сполуках ефективний заряд центрального іону металу має значення близько нуля.

Врахування ентропії систем показало, що молекули досліджуваного органічного ліганду  $C_{14}H_{11}N_2ClO_2$  координуються до центрального іону  $Zn^{2+}$  як плоскі молекули із перпендикулярним розташуванням один відносно одного (або до молекули кислотного залишку чи води відповідно).

Встановлено антибактеріальні властивості синтезованих координаційних сполук. Виявлено залежність біологічної активності від складу та структури досліджуваних комплексів.

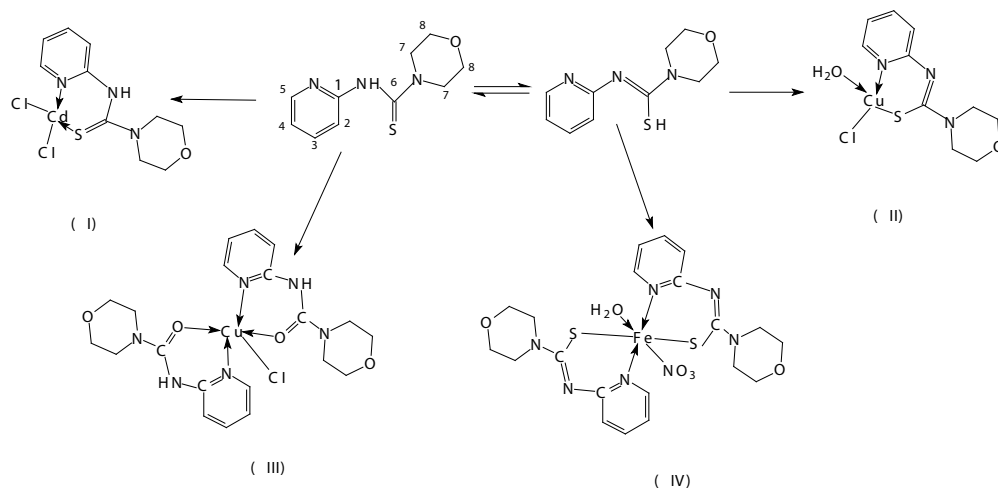
**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(II), Cd(II) и Fe(III) С N-(ПИРИДИН-2-ИЛ) МОРФОЛИН-4-КАРБОТИОАМИДОМ.**

Рыбачук Л.Н., Репич Г.Г., Пехньо В.И.

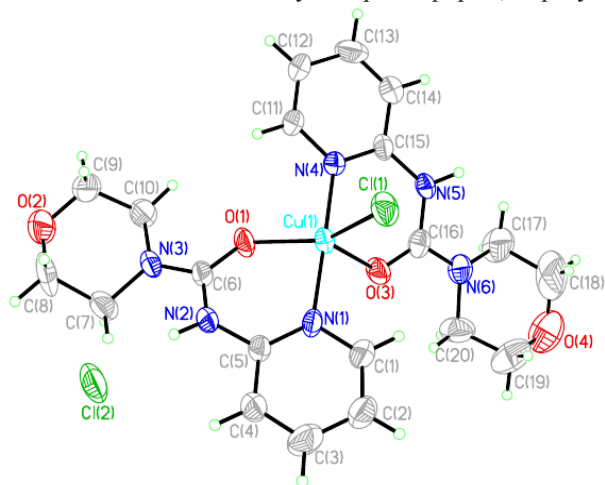
*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

Исследования лигандных систем на основе тиомочевины и пиридина, а также комплексных соединений проводятся достаточно интенсивно и вызваны их ценными свойствами. Антиоксидантная и противовирусная активность позволяет эффективно использовать их в качестве нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ, а также ингибиторов ферментов. Кроме этого, производные пиридина применяются в качестве противоопухолевых агентов и ингибиторов 11-бета-гидроксистероиддегидрогеназы при лечении диабета (тип II), характеризуются тиреостатическими свойствами. Поэтому изучение комплексообразования металлов с подобными лигандными системами актуально не только в синтетическом плане, но и в аспекте практического применения.

В работе приведены результаты синтеза и спектральные характеристики комплексных соединений  $[Cd(HL)Cl_2]$  (I),  $[CuL(H_2O)Cl]$  (II),  $[Cu(HL)Cl]Cl$  (III),  $[FeL(H_2O)NO_3]$  (IV), где L – N-(пиридин-2-ил) морфолин-4-карботиоамид. Состав и строение синтезируемых соединений установлен методами РСА, ЯМР  $^1H$ , ИК-спектроскопии и элементного анализа, что позволяет сделать вывод о координации лиганда к центральному атому металла бидентатно-циклически в тионной (I), или тиольной таутомерной форме (II, IV) атомом серы тиоуреидной группы и пиридиновым атомом азота с образованием шестичленного металлоцикла.



Образование комплекса (III) происходит за счет окисления тиомочевины в мочевину. Строение определено методом РСА. Кристаллическая структура (III) состоит из комплексного катиона  $[Cu(C_{10}H_{13}N_3O_2)Cl]^+$  и хлорид-аниона. Координационный полиэдр атома купрума представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. В аксиальных положениях находятся N(1) N(4) пиридиновые атомы азота двух молекул лиганда, а экваториальная плоскость сформирована O(1) O(2) мочевинными атомами кислорода и хлорид-ионом Cl(1). Лиганд находится в кетонной таутомерной форме, образуя катионный комплекс.



Bond	d, Å	Angle	deg.
Cu(1)-N(1)	1.978(8)	N(1)-Cu(1)-O(1)	88.3(3)
Cu(1)-O(1)	1.982(7)	N(1)-Cu(1)-N(4)	175.7(3)
Cu(1)-N(4)	1.989(8)	O(1)-Cu(1)-N(4)	89.3(3)
Cu(1)-O(3)	2.097(7)	N(1)-Cu(1)-O(3)	91.9(3)
Cu(1)-Cl(1)	2.281(3)	O(1)-Cu(1)-O(3)	109.6(3)
O(1)-C(6)	1.252(11)	N(4)-Cu(1)-O(3)	85.7(3)
C(6)-N(2)	1.366(12)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	94.0(2)
O(3)-C(16)	1.246(12)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	143.1(2)
C(16)-N(5)	1.377(13)	N(4)-Cu(1)-Cl(1)	90.0(2)
		O(3)-Cu(1)-Cl(1)	107.0(2)

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ ТА ЦИНКУ З 2-ГІДРОКСИ-ІМІНОПРОПІОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Томин С.В., Фрицький І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: stefania.tomyn@gmail.com

2-гідроксиімінокарбонові кислоти є оксимними аналогами амінокислот, координативні сполуки на їх основі привертають значний інтерес можливим застосуванням в медицині, фармакології та біології. Наприклад вони використовуються як агенти при лікуванні аритмії, слабоумства, хвороби Альцгеймера та деяких видів раку.

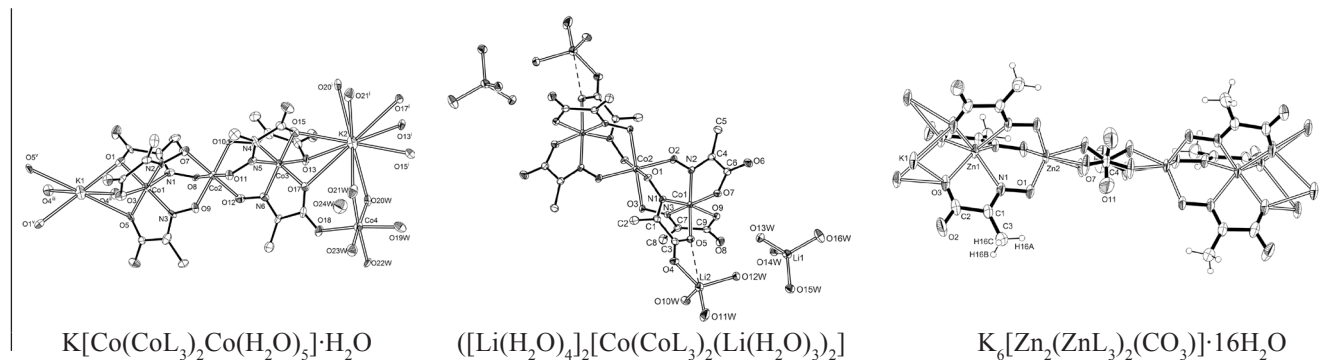
Координація найпростішим представником цього класу – 2-гідроксиімінопропіоновою кислотою ( $H_2L$ ) – йонів нікелю та міді добре досліджена. В той час як взаємодія цієї кислоти у розчинах з  $Co^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  та будова продуктів реакції не була описана.

За допомогою методу потенціометричного титрування в інертній атмосфері нами було доведено утворення моноядерного комплексу складу  $Co(II)-H_2L$ . Однак особливістю даної системи є висока концентрація в межах  $pH=6-9$  часточок типу  $CoL_2H$ , які додатково стабілізуються за рахунок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між протонуваним та депротонуваним атомами кисню цис-координуваних оксимних груп. Показано, що стійкість комплексу  $CoL_2$  в порівнянні з комплексом  $Co^{2+}$  з аланіном є вищою, різниця в порядках для відповідних констант стійкості становить  $10^6$ , що підтверджує той факт, що заміна аміногрупи в молекулі амінокислоти на оксимну підвищує хелатуючу здатність сполуки.

В кристалічному стані нами було отримано два різні продукти взаємодії  $Co^{2+}$  з  $H_2L$  в лужному середовищі на повітрі, а їх будова досліджена за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Це поліядерні гомометалічні комплекси, в яких металічні центри присутні в змішаному валентному стані і які можна розглядати як хороший приклад змішановалентних кластерів.

Так при використанні гідроксиду літію утворюється триядерний комплекс складу  $([Li(H_2O)_4]_2[Co(CoL_3)_2(Li(H_2O)_3)_2])$ , в якому йони кобальту є різнозарядженими. На основі аналізу величин довжин зв'язків доведено, що два термінальні йони – це низькоспіновий  $Co^{3+}$ , а центральний – високоспіновий  $Co^{2+}$ . При використанні гідроксиду калію утворюється тетраядерний комплекс складу  $K[Co(CoL_3)_2Co(H_2O)_5] \cdot H_2O$ , в якому три  $Co^{3+}$  координуються шістьма молекулами ліганду та знаходяться на одній лінії. З різниці в довжинах зв'язків та принципу електронейтральності часточки зроблено висновок, що четвертий йон кобальту, який координується до карбонільного кисню одного з лігандів і доповнює свою к. сф. молекулами води – це  $Co^{2+}$ .

Також показано, що при взаємодії 2-гідроксиімінопропіонової кислоти з  $Zn^{2+}$  утворюються тетраядерні часточки складу  $K_6[Zn_2(ZnL_3)_2(CO_3)] \cdot 16H_2O$ , в яких два біядерні аніонні комплекси з'єднані між собою карбонат-аніоном. Утворення  $CO_3^{2-}$  відбувається при нуклеофільній атаці розчиненого у воді  $CO_2$  повітря проміжним комплексом, що містить гідроксильну групу.



ЯМР  $^{31}\text{P}$  ДЕЯКИХ ФОРМ ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСІВТрохименко О.М.<sup>1</sup>, Трачевський В.В.<sup>2</sup><sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua<sup>2</sup> Технічний центр НАН України, Київ, Україна  
e-mail: trachev@imp.kiev.ua

Широке застосування гетерополікомплексів (ГПК) в каталізі, аналітичній практиці і медицині зумовлює актуальність проведення осяжних досліджень особливостей комплексоутворення як насичених, так і ненасичених гетерополіаніонів з іонами металів. Відомо, що ненасичений моновакантний ГПК  $\text{PM}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ , похідний від насиченого  $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , де  $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}(\text{VI})$ , є комплексоутворювачем по відношенню до великої кількості катіонів з утворенням комплексів складу 1:1 чи 1:2, застосовують для визначення центральних та периферійних атомів, відновників та окисників тощо. Інформаційна значимість результатів відомих фізико-хімічних досліджень недостатня для визначення домінуючих форм ГПК в різних реакційних середовищах.

Спектри ЯМР  $^{31}\text{P}$  реєстрували на частоті 162 МГц за допомогою спектрометра AVANCE 400 при температурі  $293 \pm 1$  К, час затримки між  $90^\circ$  імпульсами для якісних та кількісних вимірювань становив 6 с та 60 с відповідно.

Вихідними реагентами слугували молібдат натрію  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і дигідрогенфосфат калію  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Кислотно-основні характеристики середовища регулювали за допомогою водних розчинів соляної кислоти чи гідроксиду калію.

У роботі досліджено зміни стану фосфоровмісних ГПК структури Кеггіна і Доусона з периферійними атомами  $\text{Mo}(\text{VI}, \text{V})$ ,  $\text{W}(\text{VI}, \text{V})$ ,  $\text{V}(\text{V}, \text{IV})$  залежно від загальної концентрації фосфору, концентраційного надміру периферійних атомів, кислотності середовища, природи відновника чи окисника, наявності добавок органічних розчинників та їх хімічної природи.

Зокрема показано, що в системі фосфат–молібдат при зміні параметрів середовища утворюється низка молібдофосфатних ГПК з атомним співвідношенням 2:5; 1:9; 1:11 та 1:12. Комплекси мають різне значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання у видимій частині спектру та здатні протонуватися без зміни співвідношення компонентів у їхньому складі. При мольному надмірі  $\text{Mo}(\text{VI})$  більше 15 та рН 1 в системі переважає насичений 12-молібдофосфат, що знаходиться у рівновазі з ненасиченим 11-молібдофосфатом. Встановлено, що у водних розчинах збільшенням надміру  $\text{Mo}(\text{VI})$  та регулюванням кислотності середовища неможливо перевести весь ортофосфат у 12-молібдофосфат, тобто аналітичну форму, що характеризується максимальним значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання.

Молібденвмісні комплекси характеризувалися параметрами ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\delta$  близькими до  $-4$  м. д., вольфрамвмісні комплекси характеризувалися параметрами ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\delta$  близькими до  $-(12 \div 14)$  м. д. У спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  лінії молібденвмісних комплексів зміщені приблизно на 10 м. д. в слабке поле порівняно з лініями вольфрамвмісних комплексів. Лінії в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  змішаних вольфрамо-молібденових комплексів займають проміжне положення залежно від співвідношення молібден : вольфрам. У разі змішаних вольфрамо-молібденових комплексів для одного і того ж мольного співвідношення молібден : вольфрам спостерігали утворення геометричних ізомерів.

Металорганічні похідні ненасичених лакунарних структур Кеггіна і Доусона виявилися набагато стійкішими до гідролізу порівняно з відповідними комплексами металів з ненасиченими лакунарними структурами. Малорозчинні у воді тетраалкіламонійні солі органічних похідних від ненасичених лакунарних структур Кеггіна і Доусона виявилися добре розчинними в ацетонітрилі.

Органічні розчинники виявляють два ефекти щодо впливу на стан ГПК: кожний з них супроводжується зростанням оптичної густини розчинів приблизно удвічі. Перший ефект спостерігається у розчинах, що містять до 20 об. % розчинника (кількісне зв'язування Фосфору у 12-молібдофосфат). Другий ефект проявляється при більших концентраціях розчинників і залежить від їх природи. Ацетон, ацетонітрил, діоксан зміщують сигнал у слабке поле до значень характерних для димерного 9-молібдофосфату. Низькомолекулярні монокарбонові кислоти зміщують сигнал у сильне поле ( $\beta$ -ізомер 12-молібдофосфату). Очевидно, зміна складу водно-органічного розчинника обумовлює пересольватацію та структурне перетворення ГПК.

МЕТАЛООРГАНІЧНІ КОМПЛЕКСИ, ПОХІДНІ ВІД НЕНАСИЧЕНИХ ЛАКУНАРНИХ СТРУКТУР  
КЕГГІНА І ДОУСОНА

Трачевський В.В.<sup>1</sup>, Трохименко О.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Технічний центр НАН України, Київ, Україна  
e-mail: trachev@imp.kiev.ua

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua

Взаємодія гетерополі- і ізополіаніонів з органічними молекулами і можливість синтезу стабільних органічних і металорганічних похідних являє значний інтерес у зв'язку з їхніми великими молекулярними масами і подібністю металокисневої структури поліаніонів до металокисневої структури оксидних сполук. Поверхня деяких поліаніонів імітує поверхню гетерогенних оксидів металів. З'ясування механізму гетерогенного каталізу оксидами металів і можливість створення нових типів каталізаторів у літературі пов'язується з вивченням органічних похідних поліаніонів. Іншою галуззю застосування таких комплексів є використання їх як високоселективних барвників для електронної мікроскопії.

При втраті одного октаедра комплекси зі структурою Кеггіна ( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) чи Доусона ( $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ) перетворюються в ненасичені лакунарні структури ( $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$  чи відповідно  $\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ ), що при взаємодії з катіонами металів, для яких характерна октаедрична конфігурація, поводять себе як пентадентатні ліганди з утворенням комплексів зі співвідношенням 1:1. Шосте координаційне місце біля катіону металу займає залежно від умов середовища аква-, гідроксо-, оксо- чи інший ліганд присутній у відповідній системі.

У роботі синтезовано та досліджено методами ЯМР  $^{31}\text{P}$  і електронної спектроскопії станум-органічні, плюмбум-органічні і арсен-органічні похідні структур Кеггіна і Доусона з центральним атомом фосфору та периферійними атомами молібдену(VI) і вольфраму(VI).

Спектри ЯМР  $^{31}\text{P}$  реєстрували на частоті 162 МГц за допомогою спектрометра AVANCE 400 при температурі  $293 \pm 1$  К, час затримки між  $90^\circ$  імпульсами для якісних та кількісних вимірювань становив 6 с та 60 с відповідно. Електронні спектри отримували за допомогою спектрофотометра Specord UV Vis.

Комплекси синтезовано і виділено прямою взаємодією  $\text{RMCl}_3$  чи  $\text{RMCl}_2$  і відповідного лакунарного аніону чи його складових компонентів у певному молярному співвідношенні (фосфат–молібдат або фосфат–вольфрамат) у водних, водно-органічних і органічних розчинах та виділено з водних чи водно-органічних розчинів у вигляді тетраалкіламонійних солей. Як М використано Sn(IV), Pb(IV), Ti(IV), As(III), як R, зокрема,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $n-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-$  тощо.

Металорганічні похідні ненасичених лакунарних структур Кеггіна і Доусона виявилися набагато стійкішими до гідролізу порівняно з відповідними комплексами металів із ненасиченими лакунарними структурами. Малорозчинні у воді тетраалкіламонійні солі органічних похідних від ненасичених лакунарних структур Кеггіна і Доусона виявилися добре розчинними в ацетонітрилі.

Молібденвмісні комплекси характеризувалися параметрами ЯМР  $^{31}\text{P}$  з  $\delta$  близькими до  $-4$  м. д., вольфрамвмісні комплекси характеризувалися спектрами ЯМР  $^{31}\text{P}$  з  $\delta$  близькими до  $-(12 \div 14)$  м. д. У спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  лінії молібденвмісних комплексів зміщені приблизно на 10 м. д. в слабке поле порівняно з лініями вольфрамвмісних комплексів. Лінії в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  вольфрамо-молібденових комплексів займають проміжне положення залежно від співвідношення молібден : вольфрам. В ряду змішаних вольфрамо-молібденових комплексів для одного і того ж мольного співвідношення молібден : вольфрам спостерігали утворення геометричних ізомерів.

Усі досліджені вольфрамвмісні аніони у розчинах в електронних спектрах характеризуються смугою переносу заряду біля 260 нм ( $\epsilon_{\text{max}} \sim 5 \cdot 10^4$  моль  $\cdot$  дм $^3$   $\cdot$  см $^{-1}$ ). Як і очікувалося, відповідна смуга молібденвмісних аніонів у розчинах зміщена у напрямку видимої частини електронного спектру.

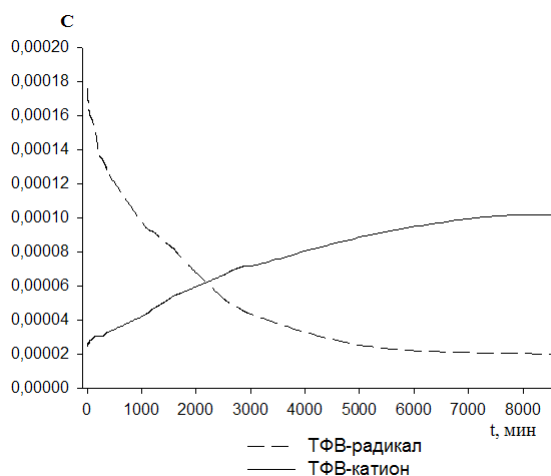
Зроблено висновок, що у разі металоорганічних похідних структур  $\text{XMe}_{11}$  і  $\text{X}_2\text{Me}_{17}$  октаедричне вакантне місце в гетерополіаніоні займає металоорганічна чи металоїдоорганічна групи аналогічно відповідним більш дослідженим метал-лігандним похідним. Усі досліджені металоорганічні похідні виявилися надзвичайно стійкими у водних розчинах до гідролізу. Внаслідок чого утворення в досліджуваних умовах металорганічних похідних комплексів зі співвідношенням Me : P менше 11 : 1 не спостерігали.

МЕХАНІЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$  С ТФВ-РАДИКАЛОМТретьяк С.Ю.<sup>1</sup>, Хохотва Е.В.<sup>2</sup>, Голиченко А.А.<sup>1</sup>, Штеменко А.В.<sup>1</sup><sup>1</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, Украина<sup>2</sup>Днепрпетровский национальный университет им. О. Гончара, Днепрпетровск, Украина

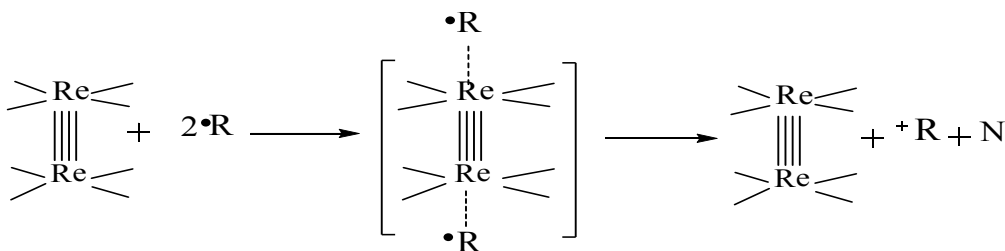
e-mail: tretyak.svetlana@ukr.net

При взаимодействии соединений металлов со свободными радикалами возможны 2 основных механизма взаимодействия: 1) нейтрализация радикала за счёт непосредственного переноса электрона на металл с изменением его степени окисления (внешнесферный механизм); 2) реакция с образованием промежуточного комплекса в результате координации радикала к металлу-комплексобразователю с последующим образованием нерадикальных частиц (внутрисферный механизм). При внешнесферном механизме взаимодействие между окислителем и восстановителем в ходе переноса электрона незначительно и практически не затрагивает их координационной оболочки. При внутрисферном механизме во время переноса электрона окислитель и восстановитель обычно прочно связаны, причем мостик, образованный по крайней мере одним лигандом, является общим для координационных оболочек окислителя и восстановителя и служит своеобразным каналом, по которому может происходить передача электрона. Такой механизм предусматривает ряд последовательных стадий, при этом скорость процесса не всегда определяется именно стадией окисления-восстановления.

Окислительно-восстановительные реакции между свободными радикалами и ионами металлов переменной валентности могут протекать через стадию образования промежуточного комплекса, в котором затем происходит перенос одного электрона, а может останавливаться на стадии образования комплекса с переносом заряда. Для установления механизма взаимодействия  $\text{cis-Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$  с ТФВ-радикалом были изучены кинетические параметры реакции. На рисунке показано изменение концентрации радикала и образующегося катиона:



Анализируя полученные данные, установлено, что катиона образуется приблизительно в 2 раза меньше, чем расходуется свободного радикала, что, согласно литературным данным, означает образование промежуточного комплекса за счёт координации ТФВ к комплексному соединению рения(III) с дальнейшим получением нерадикальных частиц (N) и сохранением конфигурации кластера  $\text{Re}_2^{6+}$ , который содержит четверную связь рений-рений.



Следовательно, реакция взаимодействия кластеров рения(III) со свободными радикалами является многостадийным процессом, относящийся в основном, к внутрисферному механизму, который сопровождается протеканием ряда параллельных реакций.

## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С 3d-МЕТАЛЛАМИ

Трунова Е.К.<sup>1</sup>, Шовковкая А.В.<sup>1</sup>, Гудима А.О.<sup>1</sup>, Макотрик Т.А.<sup>1</sup>, Осадчая Е.В.<sup>1</sup>, Русакова М.Ю.<sup>2</sup>

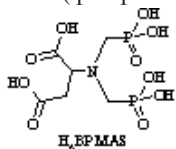
<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Биотехнологический научно-учебный центр Одесского национального университета

им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Координационные соединения 3d-металлов на основе комплексонов аминокарбоксифосфонового ряда относятся к перспективным биологически активным соединениям, что обусловлено их высокой устойчивостью, хорошей растворимостью в воде, и как следствие легкой их усвояемостью живыми организмами. Сочетание в молекулах смешанных комплексонов двух кислотных групп различной природы (PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> и COOH) при одном основном атоме азота обуславливает возможность получения большого набора металлокомплексов с большей устойчивостью по сравнению с аминокарбоксилатными или фосфорсодержащими комплексонатами, что связано с повышением эффективной дентатности лигандов и возможностью образования несколько пяти- и шестичленных хелатных циклов с центральным атомом. Нами был синтезирован неописанный в литературе новый комплексон - бис(фосфометил)аминоянтарная кислота (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>10</sub>P<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>BPMS), чистоту которой контролировали по спектрам ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P): <sup>31</sup>P (D<sub>2</sub>O) δ (м.д.): 8.86, t, <sup>2</sup>JHP = 12.4 Гц; <sup>13</sup>C(D<sub>2</sub>O) δ (м. ч.): 45.25 (ps-t = dd, <sup>4</sup>JCP = 3.5 Гц, <sup>4</sup>JCP = 4.4 Гц) CH<sub>2</sub>COO; 53.89 (dd, <sup>1</sup>JCP = 139.0 Гц, <sup>3</sup>JCP = 4.4 Гц) 63.81 (d, <sup>3</sup>JCP = 7.5 Гц) H, 168.82 (s) CH<sub>2</sub>COO; 172.55 (s) CHCOO. Наличие донорных групп различной природы и асимметричность молекулы H<sub>6</sub>BPMS обеспечивает широкий набор координационных возможностей, удовлетворяющих пространственным потребностям иона-комплексообразователя.



По результатам рН-потенциометрии установлены константы диссоциации бис(фосфометил)аминоянтарной кислоты. По данным ЯМР(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C)-титрования проведён конформационный анализ строения H<sub>6</sub>BPMS. Показано, что комплексон в широком кислотном диапазоне существует в виде монопротонированного аниона HBPMS<sup>5-</sup>, имеющего “свёрнутую” конформацию с образованием максимально возможного количества хелатных Н-циклов, в которой протон удерживает 4 донорные группы, образуя компактную координационно-активную область. Эта область определяет HBPMS<sup>5-</sup>- конформер как наиболее реакционноспособным для образования комплексов.

Исследованы комплексы эквимольного состава M:H<sub>6</sub>BPMS = 1:1 (M= Cu(II), Co(II), Ni(II)), которые в растворе и твердом состоянии имеют октаэдрическое координационное окружение центрального атома. В растворах установлено образование комплексов состава [M(H<sub>n</sub>BPMS)(OH)<sub>m</sub>] (n = 4÷0, m=1÷0), рассчитаны их константы устойчивости и определены области существования комплексов в зависимости от рН. В твердом состоянии бис(фосфометил)аминосукцинаты 3-d металлов являются кристаллогидратами. Термолиз соединений проходит в несколько стадий и сопровождается эндоэффектами, которые обусловлены дегидратацией (90–120°C) и разрушением молекулы лиганда (>200°C). На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что катионы координируют amino-, фосфоновые, α- и β-карбоксильные группы. Поскольку к одному иону металла H<sub>6</sub>BPMS может проявлять максимальную дентатность равную 4, то оставшиеся свободные функциональные группы лиганда способствуют образованию комплексов димерного или полимерного строения с мостиковой функцией кислотных групп. Таким образом, H<sub>6</sub>BPMS образует с 3-d металлами по-разному протонированные комплексы. Устойчивость депротонированных комплексов значительно выше, чем протонированных, что обусловлено образованием дополнительных связей центрального атома с донорными группами лиганда с реализацией трёх хелатных циклов: глицинового (1) и двух аминокарбоксильных (2, 3).

Проведено исследование влияния бис(фосфометил)аминоянтарной кислоты и её комплексов с кобальтом(II) и никелем(II) на рост грамм-положительных бактерий рода *Pseudomonas*, используемых для биотехнологических способов защиты растений. Наибольшее значение стимулирующей активности установлено для *Pseudomonas fluorescens*, которое было большим по сравнению с контролем на 29% для 1мкМ раствора H<sub>6</sub>BPMS, на 50% – для 1мкМ Na<sub>2</sub>[CoH<sub>2</sub>BPMS] и на 35% – для 10мкМ Na<sub>2</sub>[NiH<sub>2</sub>BPMS]. Подобная тенденция интенсивности роста бактериальных культур установлена и для *Pseudomonas aureofaciens*, однако с менее выраженной зависимостью стимулирующего эффекта от концентрации соединений. Показано, что добавления комплекса Na<sub>2</sub>[CoH<sub>2</sub>BPMS] в питательную среду при выращивании микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* приводит к образованию гетероауксина – индол-3-уксусной кислоты, стимулирующей рост растений.

## ВПЛИВ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ГОМО- І ГЕТЕРОЛІГАНДНИХ ПІВАЛАТНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ НА ЇХНІ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В РІДИННОФАЗНОМУ ОКИСНЕННІ ЦИКЛОГЕКСЕНУ ТА РОЗКЛАДАННІ ЙОГО ГІДРОПЕРОКСИДУ

Чіхичін Д.Г.<sup>1</sup>, Коцера В.А.<sup>1</sup>, Левченко О.О.<sup>1</sup>, Перова Е.В.<sup>2</sup>, Ананьєв І.В.<sup>2</sup>,  
Нефьодов С.Є.<sup>2</sup>, Еременко І.Л.<sup>2</sup>, Камалов Г.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: gerbert\_kamalov@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Російська Федерація  
e-mail: sneff@igic.ras.ru

У продовження наших робіт, присвячених каталітичним властивостям поліядерних карбоксилатів 3d металів в рідиннофазному окисненні сполук з активованими СН-зв'язками, в доповіді розглянуто особливості окиснення циклогексену (ЦГ) киснем повітря (далі, повітрям) і розкладання його гідропероксиду (ГПЦГ) у присутності ряду гомо-і гетеролігандних півалатних комплексів кобальту(II) з нуклеарністю (n) від 1 до 4: [Co(Piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (I), [Co(Piv)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (II), Co<sub>2</sub>(μ-dmpz)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>(Piv)<sub>2</sub> (III), [Co<sub>2</sub>(μ-Piv)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>4</sub> (MeCN)<sub>2</sub>](otf)<sub>2</sub> (IV), Co<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(μ-Piv)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>4</sub>(otf)<sub>2</sub>(thf) (V), Co<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(μ-Piv)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>4</sub>(σ-otf)(thf) (VI), Co<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(OPPh)<sub>2</sub> (VII), CoCr<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-Piv)<sub>6</sub>·3PPy (VIII), Co<sub>3</sub>(μ-Piv)<sub>6</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IX), Co<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>Piv<sub>4</sub> (X), Co<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>Piv<sub>4</sub>(EtOH)<sub>6</sub> (XI) та Co<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>Piv<sub>4</sub>(PrOH)<sub>6</sub> (XII). Виявлено, що основними продуктами окиснення ЦГ (V<sub>пов</sub>=300 мл/мін, C<sub>кат</sub>=2·10<sup>-4</sup> моль/л, 313К) є ГПЦГ, ЦГон і ЦГол. Селективність (S) по ЕЦГ ≤4%, а швидкості його накопичення (W<sub>ЕЦГ</sub>), як правило, на порядок нижче величин W<sub>ГПЦГ</sub>. Комплекси V і VI практично не прискорюють реакцію, тоді як у присутності решти комплексів конверсія ЦГ (Z<sub>ЦГ</sub>) за три години складає від 7% до 90%. Незалежно від будови і складу комплексів II-IV і X-XII, W<sub>ГПЦГ</sub> складає, в середньому, 1,1·10<sup>-4</sup> моль/л·с, а для I – практично в два рази менше. Незалежно від складу комплексів (за винятком V) та індукційного періоду утворення ЦГ<sub>он</sub> (IP) середня швидкість його накопичення складає 2,5·10<sup>-5</sup> моль/л·с. У випадку III, після IP в 2,5 години, починає накопичуватися ЦГол і Z<sub>ЦГ</sub> зростає до 40%, в той час як у присутності більшості комплексів остання значно нижче і ЦГол в оксидаті є відсутнім. Після IP швидкість накопичення ГПЦГ (W<sub>ГПЦГ</sub>) помітно збільшується (ΔW<sub>ГПЦГ</sub>=W<sub>ГПЦГ</sub>-W<sub>ГПЦГ</sub>) лише у присутності біядерних комплексів (ΔW<sub>ГПЦГ</sub><0), в той час як в інших випадках ΔW<sub>ГПЦГ</sub> ≈ 0. Допускаючи, що ЦГ бере участь в утворенні всіх продуктів реакції, швидкість окиснення ЦГ (W<sub>ЦГ</sub>) може бути представлена як сума швидкостей накопичення відповідних продуктів W<sub>ЦГ</sub>=ΣW<sub>i</sub>. Звідси, логічно видається тісний лінійний зв'язок (R<sup>2</sup>>0,97) між величинами W<sub>ЦГ</sub> та Z<sub>ЦГ</sub> для всього ряду вивчених комплексів, а також й антибатність між S<sub>ГПЦГ</sub> і Z<sub>ЦГ</sub>, в той час як для Z<sub>ЦГон</sub> можна говорити лише про якісну тенденцію її зростання в міру збільшення Z<sub>ЦГ</sub>. Однак, навіть з такої тенденції явно «випадають» комплекси VI і IX, у присутності яких з помітною швидкістю накопичується ЦГол. Схожа картина спостерігається при зіставленні величин S<sub>ГПЦГ</sub> і S<sub>ЦГол</sub> з W<sub>ЦГ</sub>. З лінійної залежності W<sub>ЦГ</sub>-S<sub>ГПЦГ</sub> (R<sup>2</sup>=0,94) «випадає» біядерний півалат II, у присутності якого величини W<sub>ЦГ</sub> і ΔW<sub>ГПЦГ</sub> одні з найбільших, а S<sub>ГПЦГ</sub> – максимальна. Разом з тим, виявляється тісна (R<sup>2</sup>=0,99) лінійність між S<sub>ГПЦГ</sub> і S<sub>ЦГон</sub>, явним виключенням з якої є всі ті ж комплекси VI і IX. Висловлено припущення, що в присутності останніх реалізуються альтернативні маршрути. Виявлено, що величина ΣW<sub>ГПЦГ</sub> монотонно збільшується з ростом «пізньої» (після IP, W<sub>ГПЦГ</sub>) W<sub>ГПЦГ</sub>. При цьому залежність «ранньої» (до IP, W<sub>ГПЦГ</sub>) швидкості проходить через максимум, що відповідає трьохядерному комплексу IX. Таким чином вдається виявити два «сімейства» комплексів (Co<sub>1</sub>, Co<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub> і Co<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>), у першому з яких величини ΣW<sub>ГПЦГ</sub> і W<sub>ГПЦГ</sub> лінійно (R<sup>2</sup>>0,95) збільшуються, а в другому – зменшуються із зростанням W<sub>ГПЦГ</sub>. Зроблено висновок, що зростання n комплексів, як правило, приводить до збільшення швидкості та глибини окиснення ЦГ, а також S по продуктам подальших перетворень ГПЦГ. При цьому зростає й атомна каталітична активність (AKA=W/n), що вказує на можливість реалізації перехідних станів, що включають два і більше атомів металу.

Розкладання ГПЦГ проводили в аргоні, в хлорбензольних розчинах отриманих оксидатів, із яких попередньо видаляли «відпрацьований» каталізатор (Cat) і додавали вихідний комплекс. У відсутності останніх ГПЦГ практично не розкладається аж до 50°C. Величини Z<sub>ГПЦГ</sub> за 30 хв, в залежності від C<sub>кат</sub> і його складу, становили від 15% до 96%, а із зростанням C<sub>кат</sub> на порядок, Z<sub>ГПЦГ</sub> збільшується в 4-8 разів. Примітно, що комплекси IV і VI, малоактивні в окисненні ЦГ, вельми активні в розкладанні ГПЦГ. Складність кінетики процесу обумовлена не тільки альтернативними маршрутами розкладання ГПЦГ, але й взаємодією (в т.ч. пасивацією) вихідного комплексу з компонентами оксидату. Швидкість розкладання (W<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup>) монотонно збільшується з зростанням n. Разом з тим, активність біядерних IV-VI порівнянна з такою для моноядерних I і Co(OOCPh)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>. Однак, для величин W<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup>/n відзначається їх істотна близькість, обумовлена, очевидно, одноцентровою координацією (активацією) ГПЦГ. Подібне спостерігається й при зіставленні величин W<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup> з порядками реакції по каталізатору (n<sub>кат</sub>), усереднені значення яких лінійні (R<sup>2</sup>=0,99) між собою. Аналогічно окисненню ЦГ, виявляється взаємозв'язок між величинами W<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup> і Z<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup> – залежно від концентрації і складу вихідних комплексів, останні утворюють два сімейства з різною «чутливістю» Z<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup> до початкової W<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup>. Схоже спостерігається й при зіставленні величин Z<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup> і W<sub>ГПЦГ</sub><sup>p</sup>/n. Встановлено, що розглянуті чинники подібні таким, що визначають каталітичні властивості вивчених комплексів в розкладанні пероксиду гідрогену.

Дана робота виконана в межах проектів INTAS (00-0172 і 03-51-453), стільних конкурсів „Національна академія наук України-Російській Фонд фундаментальних досліджень» (№ 32-08 і № 21-10) та «Державний Фонд фундаментальних досліджень України- Російській Фонд фундаментальних досліджень» (№ Ф53.3/008).

## АСОЦІЙОВАНІ СПЛУКИ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ ПЛЮМБУМУ, КАДМІЮ З КАТІОННИМИ БАРВНИКАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Шаповалов С.А.<sup>1</sup>, Свіщова Я.О.<sup>2</sup><sup>1</sup>Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, Україна<sup>2</sup>Харківський національний аграрний університет ім. В. В. Докучаєва, Харків, Україна

e-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

Утворення асоційованих систем іонами різних класів барвників з безбарвними і забарвленими протиіонами нами вивчалось раніше [1, 2]. Систематичні дослідження асоціації металокомплексних іонів з барвниками розпочато вперше останнім часом. Слід зазначити, що перспективність детального фізико-хімічного дослідження подібних досить складних систем перебуває в лоні зацікавленості до них з боку аналітичної хімії. У тому числі — розробки досить чутливих способів кількісного визначення вмісту сполук металів як хімічних токсикантів у водних середовищах або у ґрунтах. В даному повідомленні висвітлюються результати дослідження систем «катіон Плюмбуму + арсеназо II + пінаціанол», «катіон Кадмію + арсеназо II + пінаціанол», де в якості барвника використаний однозарядний катіон ціаніна, а арсеназо II виконує функцію металоіндикатору. Зазначимо, що подібним барвником може виступати також водорозчинний хінальдиновий червоний.

Нами встановлено, що навіть незначні (еквімолярні) добавки арсеназо II у водний розчин пінаціанола спричинюють неаддитивні зміни оптичної густини розчину (порівн. спектри 1, 2 зі спектром 3 на рис.). Цей факт свідчить про утворення асоціату між барвником та металоіндикатором подібно системам барвників типу «катіон + аніон» [1]. Проте додатки водорозчинної солі металу (застосовані концентрації від  $4,0 \cdot 10^{-7}$  до  $9,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л по Кадмію або від  $2,0 \cdot 10^{-7}$  до  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л по Плюмбуму), у свою чергу, призводять до суттєвих (~50 %) гіпохромних зсувів смуг поглинання (спектр 4) при незмінних концентраціях пінаціанола та арсеназо II, що вказує на існування взаємодій між катіоном металу (або металокомплексом «метал + арсеназо II») та багатоатомною частинкою барвника.

Розрахунковими напівемпіричними методами АМ1, РМ3 визначена ймовірна будова асоційованих сполук «пінаціанол + арсеназо II». Ці методи визначили, що в асоціаті хромофорна система пінаціанола розташована копланарно  $\pi$ -електронній системі арсеназо II. Таке розташування частинок обумовлює посилення дисперсійних і  $\pi$ -електронних взаємодій як рушійних сил різномірної асоціації барвників [1, 3]. Свідченням їх прояву є також помітна деформація плоскої вихідної  $\pi$ -електронної системи барвника.

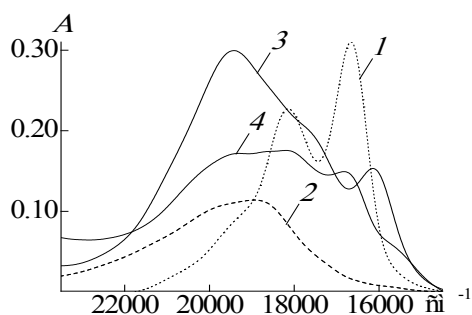


Рис. Світлопоглинання в системі «пінаціанол–арсеназо II–Кадмій». Концентрації, моль/л, пінаціанол:  $7 \cdot 10^{-7}$  (1, 3, 4), 0 (2); арсеназо II:  $7 \cdot 10^{-7}$  (2), (1, 3, 4), 0 (1); Кадмій:  $9,7 \cdot 10^{-3}$  (4), 0 (1...3).

При детальному аналізі взаємодій у потрійній системі важливо виділити дві складові. Перша – це давно відоме утворення катіоном металу комплексної частинки з металоіндикатором. Друга – руйнування комплексу і утворення нової частинки, а саме асоціату між пінаціанолом та арсеназо II. Досить складні спектральні зміни вказують на те, що це руйнування виникає лише при певних концентраційних співвідношеннях «барвник – металоіндикатор» і «барвник – метал». Механізм утворення і руйнування сполук ще потребує вивчення, проте вже стає зрозумілим, що подібні системи в змозі бути досить «чутливими» до кількісного вмісту іону металу у водному розчині.

1. Shapovalov S.A. The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Dissimilar association. – Kharkiv, 2014. – 250 p.
2. Декларац. патент 52114 А, Україна, МПК G 01 N 21/78. Спосіб спектрофотометричного визначення вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах / С.А. Шаповалов, Я.О. Свіщова (Україна).
3. Шаповалов С.А. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 783 – 793.

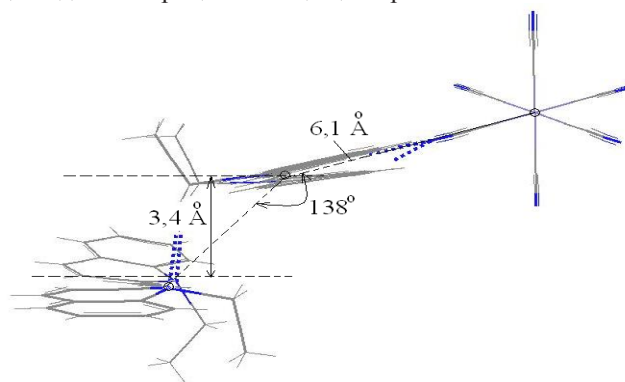
## ВЗАЄМОДІЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ ФЕРУМУ, КУПРУМУ З КАТІОННИМИ БАРВНИКАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Шаповалов С.А.

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, Україна  
e-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

Відомо, що взаємодії інтенсивно забарвлених іонів барвників з органічними протиіонами можуть призводити до утворення в розчинах асоціатів [1, 2]. Ці сполуки детально вивчаються останнім часом, особливо у зв'язку з розглядом процесів селф-асоціації, агрегації або інтеркаляції барвників у складних за хімічним складом об'єктах [1]. Для більш детального дослідження катіон-аніонної асоціації у воді використовується ряд «стандартних» барвників і незабарвлених органічних іонів. До їх числа можна віднести ціанінові барвники: хінальдиновий синій, або пінаціанол (ПНЦ) та його структурні аналоги, хінальдиновий червоний, астрафлосин. Накопичення експериментальних даних про рівноважні характеристики асоціатів сприяє не тільки розвитку теорії міжмолекулярних взаємодій, але й прогнозуванню термодинамічних і спектральних властивостей сполук, які утворюються в розчинах. З цієї причини взаємодії барвників з металокомплексними іонами мають особливий науковий інтерес. Проте асоціація з участю таких частинок тільки починає вивчатися.

У даному повідомленні, із залученням результатів спектрофотометричних вимірювань і квантовохімічних розрахунків, нами проаналізовано катіон-аніонні взаємодії, які призводять до утворення асоціатів між комплексними аніонами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{An}^{i-}$ ) або комплексними іонами одновалентного Купруму і ціаніновим барвником пінаціанолом (ПНЦ<sup>+</sup>). Також обговорені енергетичні характеристики, ймовірна будова асоціатів типу «ПНЦ<sup>+</sup> +  $\text{An}^{i-}$ » (див. рис.) і вплив на асоціати іонних поверхнево-активних речовин. Зауважимо, що катіон ПНЦ<sup>+</sup> зарекомендував себе як «стандартний» катіон у дослідженні процесів асоціації барвників.

Розташування іонів в асоціаті «3ПНЦ<sup>+</sup> +  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ » [3].

Нами експериментально встановлено, що, у міру додавання зростаючих кількостей  $\text{An}^{i-}$  до незмінного вмісту пінаціанолу у розчині, смуги катіону зменшують світлопоглинання. Крім того, з'являється нова короткохвильова смуга з  $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$  ( $21050 \text{ cm}^{-1}$ ). Характер спектральних змін у системах « $\text{An}^{i-}$  + ПНЦ<sup>+</sup>», вочевидь, пов'язаний з можливістю утворення сполук різної стехіометрії. На це вказує, поряд з виникненням у спектрах короткохвильової смуги, також зменшення  $A$  в довгохвильовій області ( $15625\text{--}15270 \text{ cm}^{-1}$ ) й експериментально встановлений факт появи в розчині твердої фази при більш високих концентраціях протиіонів ( $\geq 6,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л ПНЦ<sup>+</sup> та  $\geq (1\text{--}3) \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{An}^{i-}$ ). Звертає на себе увагу, що спектральні зміни, які спостерігаються в системах «металокомплекс Феруму + катіон пінаціанолу», «металокомплекс Купруму + катіон пінаціанолу» подібні таким, що раніше зафіксовані для систем «катіон барвника + аніон тетрафенілборату», [10], «катіон барвника + аніон барвника» [1, 2]. Подібні зміни інтерпретуються як утворення між протиіонами різнорідних асоціатів [1].

Нами з'ясовані енергетичні стани низки ферум- або купрумвміщуючих асоціатів типу « $\text{An}^{i-}$  + ПНЦ<sup>+</sup>» різного стехіометричного складу. Виходячи з розрахованих значень ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ$  іонів ПНЦ<sup>+</sup>, визначена різниця між алгебраїчною сумою  $\sum \Delta_f H^\circ(n\text{St}^+, \text{An}^{i-})$  компонентів ( $\Delta_f H^\circ_{\text{сум}}$ ) і розрахованою величиною  $\Delta_f H^\circ$  асоціатів. Значення  $\Delta_f H^\circ - \Delta_f H^\circ_{\text{сум}}$  свідчать про різну «вигідність» утворення сполук типу ПНЦ<sup>+</sup>· $\text{An}^{i-}$ , (ПНЦ<sup>+</sup>)<sub>2</sub>· $\text{An}^{i-}$  і (ПНЦ<sup>+</sup>)<sub>3</sub>· $\text{An}^{i-}$ : вигідніше утворення таких асоціатів для тих металокомплексів, що мають більш високий електричний заряд. Якщо порівнювати  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  з  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , різниця величин  $\Delta_f H^\circ - \Delta_f H^\circ_{\text{сум}}$  сягає значень  $400 \text{ кДж/моль}$ ; для металокомплексів Купруму подібна різниця також суттєва ( $260\text{--}275 \text{ кДж/моль}$ ).

1. Shapovalov S.A. The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Self-association. – Kharkiv, 2012. – 218 p.
2. Shapovalov S.A. // Russ. Chem. Bull., Internat. Ed. – 2011. – Vol. 60, No. 1. – P. 89 – 98.
3. Ларин В.И., Шаповалов С.А. // Укр. химич. журн. – 2011. – Т. 77, № 8. – С. 79 – 84.

**DESIGN OF COORDINATION POLYMERS BASED ON 1,1'-FERROCENYL BIS(R-PHOSPHINIC) ACID: MAGNETIC AND ADSORPTION PROPERTIES**

Shekurov R.<sup>1</sup>, Miluykov V.<sup>1</sup>, Kataeva O.<sup>1</sup>, Islamov D.<sup>1</sup>, Krivolapov D.<sup>1</sup>, Sinyashin O.<sup>1</sup>, Gerasimova T.<sup>1</sup>, Katsyuba S.<sup>1</sup>, Kovalenko V.<sup>1</sup>, Krupskaya Yu.<sup>2</sup>, Kataev V.<sup>2</sup>, Büchner B.<sup>2</sup>, Senkovska I.<sup>3</sup> and Kaskel S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>A.E.Arbusov Institute of organic and physical chemistry Russian academy of sciences, Kazan, Russia  
e-mail: shekurovruslan@gmail.com

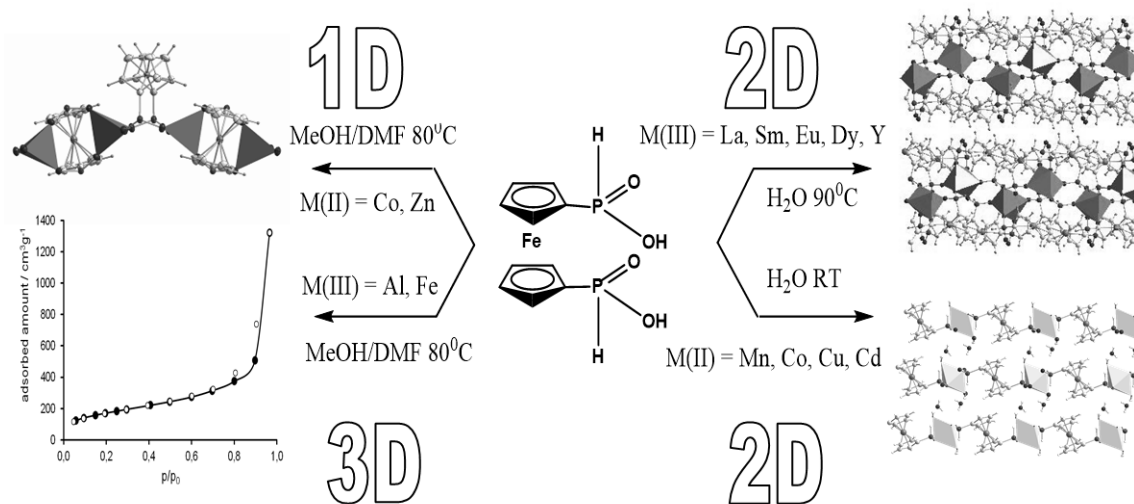
<sup>2</sup>IFW Dresden; Dresden, Germany

<sup>3</sup>Dresden University of Technology, Dresden, Germany

Porous coordination polymers (PCPs), discovered in the second part of last century, have a great interest due to their potential practical applications in different areas as the sorption materials, gas-storage or molecular magnets. The most studied classes of PCPs are presented by transition metals complexes with carboxylate anions. Although the PCPs based on phosphorus acids can provide more structural diversity in comparison with carboxylates, they are poor studied.

Ferrocenylphosphinic acids  $\text{Fc}[\text{P}(\text{O})\text{R}(\text{OH})]_n$  ( $\mathbf{1}$ ,  $n=1$ ,  $\mathbf{2}$ ,  $n=2$ ) have a particular interest due to diversity of coordination ability by variation of R. Thus in contrast to ferrocenylcarboxylic acids  $\text{Fc}[\text{C}(\text{O})(\text{OH})]_n$  ( $n = 1, 2$ ) the free rotation around P-C-bond are expected.

We have found that reaction of 1,1'-ferrocenylbis(H-phosphinic) acid with salts of d-, f-metals results in formation



of coordination polymers of different dimensionality in different reaction conditions. New 2D and 3D polymers exhibit antiferromagnetic interactions between metal centers with J value depending on dimensionality and conformations of MOPOMOPO fragments. The selective water adsorption was observed for 2D PCPs.

The financial support of DFG (KN393/20) and RFBR (14-03-91343) are gratefully acknowledged.

Acknowledgements - This work was financially supported by grant of President of the Russian Federation (MK-5149.2014.3)

## СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ Zn(II) С ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ

Шестакова М.В.<sup>1</sup>, Чеботарев А.Н.<sup>2</sup><sup>1</sup>Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина<sup>2</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

e-mail: alexch@ukr.net

Препаративным путем синтезированы комплексные тетрафторобораты Zn(II) с о-, м- и п-фенилендиаминами общей формулы  $ZnL_n(BF_4)_2$ , где L – о-фенилендиамин(о-ФДА), м-фенилендиамин (м-ФДА), п-фенилендиамин (п-ФДА). Состав, строение и некоторые свойства выделенных координационных соединений изучены с помощью методов химического, атомно-абсорбционного, ИК-спектроскопического и кондуктометрического анализов.

Полученные комплексные тетрафторобораты представляют собой бесцветные продукты, устойчивые на воздухе, практически нерастворимые в воде и ограниченно растворимые в органических растворителях различной природы. Индивидуальность соединений подтверждена данными рентгенофазового анализа.

В соответствии с результатами элементного и атомно-абсорбционного анализов независимо от природы реакционной среды и способа синтеза для м- и п-изомеров реализуются соединения  $ZnL_4(BF_4)_2$ . В случае о-ФДА при синтезе без растворителя при соотношении компонентов Zn:о-ФДА = 1:6 был выделен комплекс состава  $[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$ . При соотношении Zn:о-ФДА = 1:4 с использованием в качестве компонента реакционной среды метанола привело к включению в координационную сферу двух молекул воды  $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ .

Результаты измерений молярной электропроводности растворов синтезированных соединений в диметилформамиде свидетельствуют, что все комплексы являются трехионными электролитами общего состава  $[ZnL_4](BF_4)_2$ , в случае о-ФДА –  $[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$  и  $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ .

В ИК спектрах комплексных тетрафтороборатов наибольшие изменения фиксируются в области проявления валентных колебаний  $NH_2$  групп органических лигандов. При этом величины смещения полос валентных колебаний  $\nu_{as}(NH)$  в низкочастотную область свидетельствуют об образовании координационной связи металл-азот. Изменение полос поглощения лиганда о-ФДА в ИК спектрах соответствующих комплексов отвечает его бидентатному характеру.

В ИК спектре комплекса  $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$  появляются полосы поглощения, характерные для координированных молекул воды. К тому же в области  $300-450\text{ см}^{-1}$  четко фиксируются полосы, соответствующие  $\nu(M-O(H_2O))$ .

Образование координационных связей  $M \leftarrow N$  во всех полученных комплексах подтверждается наличием в длинноволновой области спектров полос поглощения  $\nu(M-N)$  ( $230-270\text{ см}^{-1}$ ).

В ИК спектрах всех синтезированных тетрафтороборатных комплексов фенилендиаминов идентифицированы также полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний тетрафтороборат-иона. Характер полос поглощения аниона  $BF_4^-$  в изученных соединениях свидетельствует о сохранении типа симметрии  $T_d$ , присущего тетраэдрической конфигурации данного аниона, а, следовательно, и о его внешнесферной координации.

Установленный состав координационной сферы комплексов позволяет сделать вывод о тетраэдрической структуре соединений в случае м-, п-ФДА и комплекса  $[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$ , а также октаэдрической – для комплекса  $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ , что характерно для данного металла-комплексобразователя с координационными числами 4 и 6.

Таким образом, в ходе проведенного исследования синтезированы новые тетрафтороборатные комплексы цинка (II) с изомерными фенилендиаминами. Проведена их идентификация, установлены состав и строение синтезированных соединений.

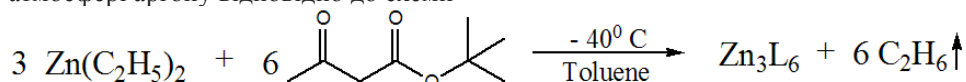
## СИНТЕЗ ТА БУДОВА КОМПЛЕКСУ ЦИНКУ З ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail olej@meta.ua

$\beta$ -Дикарбонільні комплекси Цинку знаходять застосування для інгібування високотемпературного аутоокиснення композицій полімерів (в суміші з органічними антиоксидантами), для каталізу деяких органічних реакцій, а також для одержання плівок ZnO методом МOCVD. При цьому, на противагу  $\beta$ -дикетонатам, комплекси кетоестерів з Цинком вивчені мало, так описано лише біс-(етилацетоацетато)цинк (II) як термостабілізуючу присадку для вініл-галідних полімерів.

Комплекс Цинку з третбутилацетоацетатом синтезували із застосуванням металоорганічного прекурсорю – диетилцинку, в атмосфері аргону відповідно до схеми



Одержана сполука, розчинна в гексані, толуолі та інших органічних розчинниках, її досліджено методами  $^1\text{H}$  ЯМР-, ІЧ-спектроскопії та PCA.

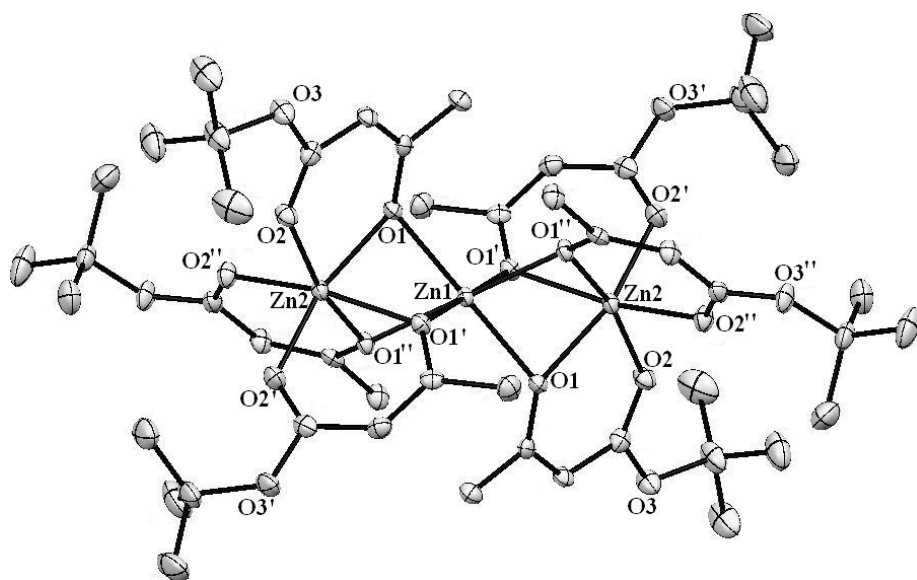
$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{H}$ : 4,82 (с, 1H, C(CH)C(O)O), 1,93 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 1,48 (с, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ),

ІЧ (KBr): 1630  $\text{cm}^{-1}$ , 1606  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$ , в спряженій електронній системі хелатного циклу.

Монокристали сполуки, придатні для PCA, одержали після тривалого відстоювання толуольного розчину, очищеного продукту синтезу. Рентгеноструктурне дослідження проводилося при  $-173^\circ\text{C}$ .

Сполука кристалізується у моноклінній сингонії (просторова група  $\text{P2}(1)/n$ ).

$a=9.7816(2)$  Å,  $b=16.9347(4)$  Å,  $c=17.5319(4)$  Å,  $\alpha=90.00^\circ$ ,  $\beta=101.0960(10)^\circ$ ,  $\gamma=90.00^\circ$ .



Структура комплексу Цинку з трет-бутилацетоацетатом

Кути	( $^\circ$ )
O1-Zn1-O1'	78,67(5)
O1-Zn1-O1''	78,28(5)
O1'-Zn1-O1''	79,82(5)
O2-Zn2-O2'	96,37(5)
O2-Zn2-O2''	90,60(5)
O2'-Zn2-O2''	90,47(6)
O2-Zn2-O1''	164,90(5)
O2'-Zn2-O1''	98,72(5)
O2''-Zn2-O1''	88,56(5)
O2-Zn2-O1	87,52(5)
O2'-Zn2-O1	164,66(5)
O2''-Zn2-O1	104,36(5)
O1''-Zn2-O1	78,09(5)
O2-Zn2-O1'	102,04(5)
O2'-Zn2-O1'	86,90(5)
O2''-Zn2-O1'	167,30(5)
O1''-Zn2-O1'	79,57(5)
O1-Zn2-O1'	77,77(5)

Зв'язки	Довжини (Å)
O1-Zn1	2,0915(12)
O1-Zn2	2,1108(12)
O2-Zn2	2,0130(13)
O1'-Zn1	2,0946(12)
O1'-Zn2	2,1161(13)
O2'-Zn2	2,0349(13)
O1''-Zn2	2,0947(12)
O1''-Zn1	2,1054(12)
O2''-Zn2	2,0366(13)

Всі атоми Цинку знаходяться у викривлено-октаедричному оточенні 6 атомів Оксигену. Молекули центросиметричні, атом Zn1 знаходиться в центрі симетрії, оточений атомами Оксигену карбонільних фрагментів кожної з шести молекул лігандів та не бере участі в утворенні хелатних циклів. Атоми Zn2 є симетрично еквівалентними. Кожен з цих атомів утворює по 3 хелатних цикли з 3 молекулами лігандів. До триядерної будови комплексів, призводить містка координація атомів Оксигену карбонільних груп лігандів, при тому, що всі атоми Оксигену складноестерних груп, задіяні у хелатуванні, координуються лише до одного йону металу.

## НАУЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПЕРСПЕКТИВЫ «ГРАФЕНОВОЙ РЕВОЛЮЦИИ»

Огенко В.М.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: ogenko@ionc.kiev.ua*

Присуждение Нобелевской премии по физике в 2010 году А. Гейму и К. Новоселову за открытие и выделение свободного одноатомного слоя углерода и объяснение выдающихся электронных свойств графена стимулировало последующее развитие его широкомасштабных исследований. В докладе будет детально охарактеризовано сочетание уникальных физических, химических, механических, структурных (большая удельная поверхность  $2600\text{ м}^2/\text{г}$ ), теплопроводных ( $5000\text{ Вт/м К}$ ), оптических (прозрачность до 97%), электрических (огромная подвижность зарядов, достигающая  $60000\text{ см}^2/\text{в сек}$  и более), термических характеристик и свойств графена, что позволяет рассматривать его как один из наиболее перспективных базовых наноматериалов грядущей «графеновой революции» в различных областях науки и техники.

Рассмотрен ряд приоритетных работ в технологии получения окисненного графита и производных соединений на его основе, приведена номенклатура и терминология интеркалированных компаундов графита (IUPAC Recommendations 1994), где впервые обоснованы рекомендации по использованию термина графен (Pure & Appl. Chem. V. 66. No. 9. P. 1893-1901, 1994). Детально рассмотрены основные технологии и успехи в масштабном синтезе графеновых материалов: неравновесная сегрегация углерода на никеле при охлаждении из расплава; электрохимические, механохимические, пиролитические, лазерная абляция, дуговые, плазменные, автоклавные, химического осаждения с газовой фазы, эпитаксиальный рост, матричный синтез; химическое и электрохимическое «расстегивание» углеродных трубок, а также при травлении в плазме или трением в процессе полировки по стеклу; реагентное и безреагентное восстановление оксида графена, эпитаксии графена на поверхности карбида кремния и другие. Приведена классификация ряда  $sp^2$  углеродных материалов.

Показано, что использование методов КР, РФЭС, спектроскопии энергетических потерь электронов, АСМ и ПЭМ обеспечивают необходимый научный потенциал для всестороннего исследования электронного и геометрического строения синтезируемых веществ и понимания протекающих процессов на атомно-молекулярном уровне. Приведены уникальные результаты микроскопии высокого разрешения по выявлению расположения замещающих атомов азота в решетке графена и фиксирования степени переноса заряда при образовании внутримолекулярной водородной связи. Особое внимание уделено рассмотрению достижений метал-плазмоники в развитии поверхностно усиленной Раман- спектроскопии для детектирования следовых количеств веществ, реализованных в видимом и ближнем ИК спектральном диапазоне. Даны примеры использования уникальных свойств этих материалов для создания детекторов отдельных молекул, ультрабыстрых фотодетекторов, перестраиваемых устройства спинтроники, ультрабыстрых полевых транзисторов, метаматериалов с необычными электромагнитными свойствами.

Обсуждаются перспективы дальнейшего прорыва в развитии информационных технологий, химических, биологических сенсорах и спектроскопии при освоении терагерцового, дальнего и среднего ИК диапазона частот (от  $10\text{ см}^{-1}$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ ), где находится плазмонный резонанс коллективных колебаний электронов графена. Характерно, что в двумерном полуметаллическом графене можно электрически перестраивать плазмонный резонанс, а при наложении магнитного поля изменять время жизни плазмонов. На основе графенов будут созданы уникальные фильтры, модуляторы, поляризаторы, и фотодетекторы.

Рассмотрены композитные системы с использованием модифицированных графенов для решения практических проблем в катализе, электрокатализе и фотокатализе, создании фильтров и мембран топливных элементов, активных масс источников тока, полевых эмиттеров электронов, суперконденсаторов, ячеек солнечных фотопреобразователей, селективных ионных мембран для очистки воды от тяжелых металлов, ингибиторов коррозии, нанометровых твердых смазок, экранов электромагнитного излучения и др.

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ КОМПЛЕКСОВ D-МЕТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ**

Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: truba@onu.edu.ua*

Каталитическая активность нанесенных металлокомплексных соединений в редокс-реакциях, в частности в реакциях с участием газообразных токсичных веществ ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), зависит от состава комплексов [1, 2]. При этом носители, выступающие в качестве макролигандов и характеризующиеся разнообразием физико-химических свойств, обуславливают специфическое влияние на процессы поверхностного комплексообразования.

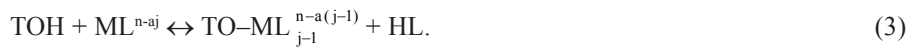
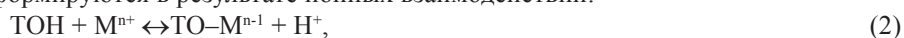
1. Формирование металлокомплексов на носителях происходит по аналогии с растворами:



где  $T = \text{Si}, \text{Al}$ ;  $M = \text{Cu(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Pd(II)}$  и др.

Влияние носителя на состав поверхностного комплекса определяется его способностью понижать активность адсорбированной воды и соотношением  $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{L}}$ .

2. Поверхностные комплексы формируются в результате ионных взаимодействий:



Активность таких металлокомплексов в редокс-реакциях с участием  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  зависит от прочности связи и перераспределения зарядов во фрагменте  $\text{TO-M}$ . Поскольку поверхность носителей характеризуется энергетической неоднородностью, то важно определить взаимосвязь между прочностью связывания металлокомплексов с поверхностью и их каталитической активностью. Для этих целей удачным оказалось совместное применение методов химического анализа и кинетического метода исследования соответствующих редокс-реакций.

3. Формирование поверхностных комплексов путем ковалентного связывания с иммобилизованными лигандами. Изучены комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа  $\text{ML}_2/\text{Si}$  ( $M - \text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}$ ), проявляющие каталитические свойства только в реакции разложения озона. Сопоставлена каталитическая и антиозонантная активность различных комплексов d-металлов, образующихся по реакциям (1) – (3).

4. Образование биметаллсодержащих комплексов, например  $\text{Pd(II)-Cu(II)}$  и  $\text{Cu(II)-Hg(II)}$ , усложняется конкуренцией ионов металлов за адсорбционные центры поверхности. В реакции окисления монооксида углерода наибольшую активность проявляют те палладий-медные комплексы, в которых медь(II) закреплена на поверхности по реакциям (2), (3), а палладий(II) связан с медью(II) через молекулу воды или какой-либо другой лиганд.

5. В случае носителей, характеризующихся сложной структурой, например цеолиты или слоистые силикаты, необходимо учитывать разнообразие мест локализации ионов металлов, и, следовательно, изменение их координационного окружения.

6. Для полифазовых природных носителей установлено существенное влияние соотношения фаз на каталитическую активность поверхностных комплексов.

7. Природа носителя влияет на механизмы протолитических реакций, а, следовательно, на процессы поверхностного комплексообразования.

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.

## INORGANIC TWO-DIMENSIONAL NANOSHEETS FOR FUTURE NANO-ELECTRONICS

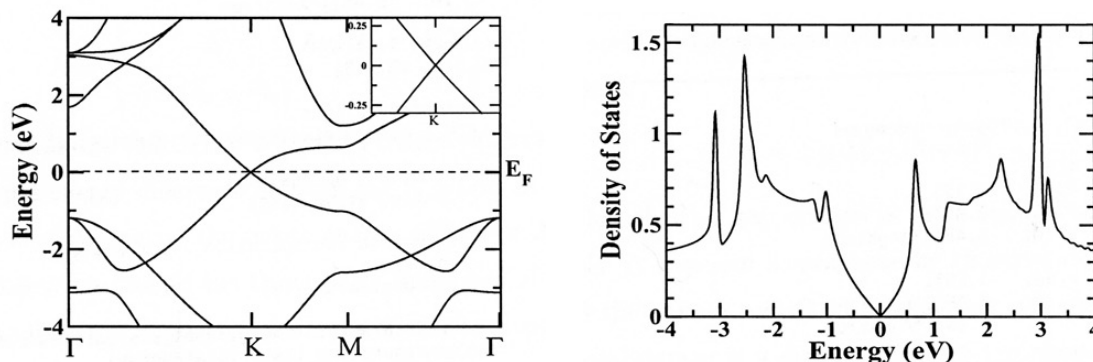
Kruglyak Yu.A.

Odessa State Environmental University, Odessa, Ukraine

e-mail: quantumnet@yandex.ua

Inorganic 2D nanosheets (silicene, germanene, metal oxides and disulfides, boron nitride, ferroelectrics, mixed-phased and nanolaminate materials), which possess atomic/molecular thickness and infinite planar dimensions, are regarded as the thinnest functional nanomaterials. The recent development of methods for manipulating graphene has provided new possibilities and applications for 2D systems; many amazing functionalities such as high electron mobility and quantum Hall effects have been discovered. However, ideal graphene, silicene, and germanene are semi-metal conductors, and electronic technology also requires insulators, which are essential for many devices such as memories, capacitors, and gate dielectrics. Along with graphene, inorganic nanosheets have thus increasingly attracted fundamental research interest because they have the potential to be used as dielectric alternatives in next-generation nanoelectronics. This report reviews the progress made in the properties of metallic graphene, silicene, germanene and dielectric nanosheets, highlighting emerging functionalities in electronic applications. It will also be presented a perspective on the advantages offered by this class of materials for future nanoelectronics.

Computation of silicene and germanene as well as of some 2D metal oxides and disulfides were performed using DFT approaches. Band structure and DOS were computed with and without an external electric field applied



Band structure (left) and density of states (right) of silicene for optimized geometry.

in a direction perpendicular to the plane of a sheet. As it was expected the band gap in the graphene series (silicene and germanene) can be opened up due to an external E-field by breaking the inversion symmetry or tuned up in metal oxides and disulfides in a controllable way. The band gap varies linearly with the value of low electric field and can be tuned over a wide range. The presence of buckling in geometry of nanosheets plays an important role in breaking the inversion symmetry. Significant switching effect by an applied gate voltage is observed. Thus, biased single-layer silicene and germanene as well as graphene can effectively work even at room temperature as field effect transistors (FET). Computations also reveal one prominent advantage of silicene and germanene over a graphene, namely: it is possible to open a bandgap in silicene and germanene monolayers while it is impossible in purely planar graphene layer. It looks like these results might stimulate the experimental fabrication of FET out of ideal silicene and germanene monolayers.

1. Ю.О.Кругляк, Н.Ю.Кругляк. Зонна структура MgO в моделі GGA-PBE з урахуванням поправки Хабарда U, *Вісник АН ВО України*, 1(72), 46 – 54 (2011).
2. Ю.А.Кругляк, Н.Е.Кругляк. Квантовомеханический расчет одноэлектронного полевого транзистора на молекуле бензола, *Sensor Electronics Microsys. Techn.* **8**, 3, 60 – 70 (2011).
3. Ю.А.Кругляк, Н.Е.Кругляк. Методические аспекты расчета зонной структуры графена с учетом  $\sigma$ -остова, *Вісник Одеського держ. екологічного ун-та*, 13, 207 – 218 (2012).
4. Ю.О.Кругляк, Н.Ю.Кругляк, М.В.Стріха. Уроки наноелектроніки: виникнення струму, формулювання закону Ома і моди провідності в концепції «знизу – вгору», *Sensor Electronics Microsys. Techn.* **9**, 4, 5 – 29 (2012).
5. Yu.A.Kruglyak, P.A.Kondratenko, Yu.M.Lopatkin. Nanoelectronics: current generation, new formulation of the Ohm's law and conduction modes by "bottom - up" approach, *J. Nano- Electron Phys.*, **5**, 1, 01023/15 (2013).
6. Ю.А.Кругляк. Уроки наноелектроніки. 4. Термоелектрические явления в концепции «снизу – вверх», *Физич. образов.*, **19**, 4, 50 – 61 (1913).
7. Yu.A.Kruglyak. Non-Equilibrium Green's Function Method in Matrix Representation and Model Transport Problems of Nanoelectronics, *Proc. Intern. Conf. Nanomaterials NAP-2013*, **2**, 4, 04NAESP01/6 (2013).

**ПРОБЛЕМА ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ИЗБЫТКАХ ВОДЯНОГО ПАРА**

Товажнянский Л.Л.<sup>1</sup>, Слабун И.А.<sup>1</sup>, Лобойко А.Я.<sup>1</sup>, Гринь Г.И.<sup>1</sup>,  
Губарени Е.В.<sup>2</sup>, Маршала В.А.<sup>1</sup>, Ноздрачев Н.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина  
e-mail: i.a.slabun@gmail.com

<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

В Украине эксплуатируется 18 агрегатов производства аммиака суммарной установленной мощностью 6,2 млн. т NH<sub>3</sub>/год. Его производство в Украине в 2013 г. составило 4,24 млн. т. Сырьем во всех агрегатах является природный газ. Последний для получения азотоводородной смеси подвергается двухступенчатой каталитической конверсии метана (углеводородов) и двухступенчатой (средне- и низкотемпературной) каталитической конверсии оксида углерода.

Учитывая многотоннажность производства аммиака, весьма актуальным является поиск путей снижения энергозатрат на его производство. Такими являются, наряду с другими, снижение избытка водяного пара на стадии конверсии СО по сравнению со стехиометрией реакции



а также переход на альтернативное природному газу сырье: газ паровоздушной газификации угля; феррогаз. Последние два вида сырья содержат повышенное содержание оксида углерода: около 30 и (70-80) % об. соответственно. Кроме меньшей стоимости, по сравнению с природным газом, использование этих видов сырья в производстве аммиака исключает очень энергозатратную стадию конверсии углеводородов.

Снижение избытка водяного пара [соотношения объема пара к объему сухого газа  $n = \Pi : \Gamma = (V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{С.Г.}})$ ] на стадии конверсии СО, независимо от вида сырья, может быть причиной выделения сажи на поверхности катализаторов средне- или низкотемпературных конверсий СО.

**Задачи исследований.** Установить областитермодинамическивозможногосажеобразованиянастадииконверсии оксида углерода для составов газов на входе на эту ступень производства аммиака для различной сырьевой базы: природный газ, газ паровоздушной газификации угля; феррогаз. Установить наличие или отсутствия сажеобразования на медьсодержащих низкотемпературных катализаторах конверсии СО промышленного производства марок К-СО и СНК-2, на которых проведены кинетические исследования реакции (1), в т. ч. и при низких соотношениях пара к сухому газу,  $n = (0,22 - 0,57) : 1$ . Регламентное  $n = (0,43 - 0,54) : 1$ .

**Результаты исследований.** Область термодинамически возможного сажеобразования в процессе конверсии СО определяется равновесием совместно протекающих реакций (1) и (2) [из 4-х возможных реакций в этом процессе]



и зависит от конкретного состава газа на входе на данную ступень конверсии СО, а именно, от СО : СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О : СО. Чем выше давление и ниже температура процесса, для данного состава газа, тем более вероятно сажеобразование. Уменьшение  $n$  способствует вероятности выделения углерода. Промышленные средне- и низкотемпературные конвертеры оксида углерода эксплуатируемых агрегатов работают при параметрах термодинамически возможного сажеобразования.

Термической гравиметрией, дифференциальным термическим анализом, термо-программируемым окислением кислородом и термо-программируемой десорбцией СО<sub>2</sub> с образцов свежих и непрерывно отработавших в режиме конверсии (от 27 до 40 часов) катализаторов К-СО и СНК-2 установлено, что на поверхности низкотемпературных катализаторов в процессе конверсии СО при  $n \geq 0,22 : 1$  образование сажи не происходит.

Таким образом, для снижения соотношения пара к сухому газу на входе на низкотемпературную ступень конверсии СО (вплоть до  $n \geq 0,22 : 1$ ) нет ограничений с точки зрения сажеобразования на поверхности катализатора.

**СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ СПЛУК ЄВРОПІУ  
У СОЛЬОВИХ РОЗТОПАХ**

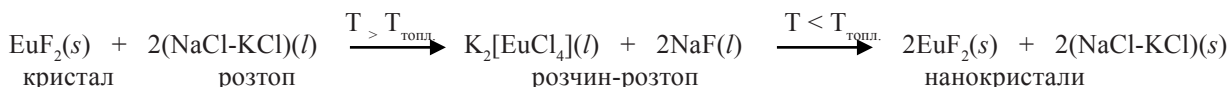
Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Нечипоренко Г.В., Павлінчук С.О., Мешкова С.Б., Стоянова І.В.

*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Синтез у сольових розтопах є вельми ефективним способом одержання матеріалів різноманітного функціонального призначення [1,2]. Серед них слід відзначити нанорозмірні оксидні матеріали, що одержують з легкоотпих нітратних розтопів [3].

Особливе місце у цьому плані посідають сполуки європію(II) через можливості одержати наноструктури (квантові точки), що здатні до яскравого блакитно-синього випромінювання завдяки 5d-4f електронним переходам. Найбільш дослідженими серед систем розчинів-розтопів є наноструктуровані системи типу  $\text{EuF}_2\text{-NaCl-KCl}$ .

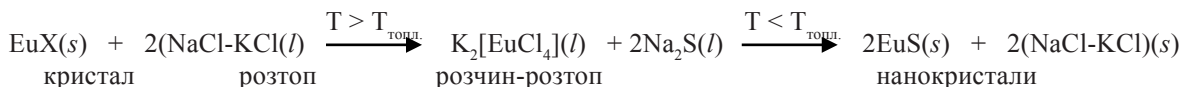
Схему утворення наноструктур у такій системі можна записати наступним чином:



Наночастки  $\text{EuF}_2$  стабілізуються завдяки утворенню захисної оболонки з йонів  $[\text{EuCl}_4]^{2-}$ , яка після кристалізації розтопу забезпечує їхню люмінесценцію.

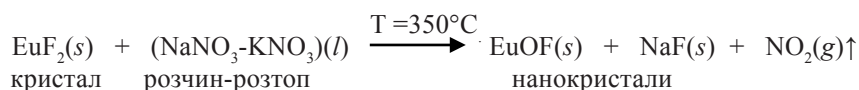
Концентрація й розміри наночастинок визначається розчинністю  $\text{EuF}_2$  у сольовому розтопі (~3% мас.) й швидкістю охолодження й кристалізації розчину–розтопу.

Аналогічним чином утворюються наноструктури халькогенідів європію(II) складу  $\text{EuX}$  (X – S, Se) зі значно нижчою розчинністю; схему процесу можна записати так [4]:



Хоча  $\text{EuS}$ , як й  $\text{EuF}_2$  у крупнокристалічному стані не виявляють люмінесценції, вона є притаманною наноструктурам у відповідних сольових розчинах–розтопах завдяки оболонці наночастинок, а також, можливо й прояву розмірного фактора.

Альтернативним способом є одержання наноструктур  $\text{Eu(III)}$  шляхом окиснення сполук  $\text{Eu(II)}$ , зокрема,  $\text{EuF}_2$  у нітратному розчині–розтопі за схемою:



Утворювані нанокристали у застиглому нітратному розтопі виявляють помітну червону люмінесценцію завдяки 4f-4f електронним переходам в іоні  $\text{Eu}^{3+}$ . Цікаво, що заміна інертного середовища на повітря певним часом впливає на зазначений процес. Наявність сполук  $\text{Eu(III)}$  підтверджують дані електронної спектроскопії дифузного відбиття у ближньому ІЧ-діапазоні спектру (характерні смуги поглинання).

1. Делімарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. –К.: Наукова думка, 1988. –192с.
2. Беляев И.Н., Лупейко Г.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов // Ионные расплавы и твердые электролиты. – К.: Наукова думка, 1987. – Вып.2.– С. 2–12.
3. Волков С.В., Малёваный С.М., Панов Э.В. Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония // Журн. неорган. химии.–2002. –Т. 47, №11. –С. 1749–1754.
4. Зинченко В.Ф., Павлінчук С.А., Мешкова С.Б., Топилова З.М. Синтез и люминесценция структур  $\text{EuX}$  (X – S, Se) в солевых системах // Расплавы.– 2013.–№6. – С. 35-41.

**NANOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE MATRIX AND CHEMICALLY MODIFIED CARBON NANOTUBES: EFFECT OF SURFACE CHEMISTRY ON MECHANICAL PERFORMANCE**

Karabanova L.V.<sup>1</sup>, Whitby R.L.D.<sup>2</sup>, Bershtein V.A.<sup>3</sup>, Yakushev P.N.<sup>3</sup>, Lloyd A.W.<sup>2</sup>, Mikhalovsky S.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine  
e-mail: lyudmyla\_karaban@ukr.net*

<sup>2</sup>*University of Brighton, Moulsecoomb Brighton, United Kingdom*

<sup>3</sup>*Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St.Petersburg, Russian Federation*

The most effective approach to improve dispersivity of MWCNTs and interfacial interactions in MWCNT-polymer nanocomposites is the chemical functionalization of the outer walls of CNTs that allows covalent attachment of polymer to the nanotubes. The thermosetting Polyurethane-MWCNT nanocomposites with 0.01 - 0.25 wt. % of nanofiller were prepared and studied using chemical analysis, SEM, TEM, DMA, stress-strain testing and laser-interferometric creep rate spectroscopy technique. Via acid oxidation and reduction chemical procedures hydroxyl, carboxyl, phenol functional groups to be used as cross-linking sites to the matrix were generated on the MWCNT surface. Good nanotubes dispersion in the PU matrix were observed by SEM and TEM for the nanocomposites with ultralow contents of functionalized MWCNTs (0.01 and 0.1%) whereas both individually separated nanotubes and their small agglomerates were presented in the matrix at 0.25 % nanotubes (Figure 1).

The strong dependence of nanocomposite's glass transition and dynamic mechanical performance on variations in the nanotube surface chemistry was demonstrated: the large impact of MWCNTs was observed only at direct covalent bonding between PU matrix and nanotube lattice. The pronounced dynamic heterogeneity within the PU glass transition was registered by DMA analysis and by creep rate spectroscopy [1].

The mechanical properties testing indicated that small amount MWCNTs (0.01%) could significantly improve the mechanical performance of the matrix. The tensile strength was increased from 2.0 MPa to 4.0 Mpa (Figure 2). The best results were obtained for nanocomposites containing MWCNTs which covalently bounded to the matrix: the Young's Modulus increased by 2 – 4 times depending on concentration of nanotubes. The nanocomposites containing covalently bonded MWCNT with the matrix, exhibit interphase layers connecting polymer to the surface of MWCNTs which have additional junctions with the surface of nanofiller and are stronger in comparison with the free polymer which is not influenced by the MWCNTs surface [2].

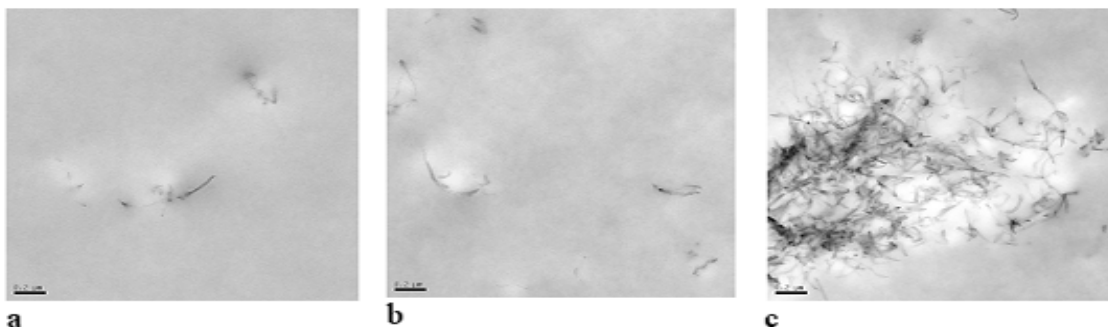


Figure 1. TEM images of PU containing (a) 0.01, (b) 0.1 and (c) 0.25 wt % of MWCNT-ox.

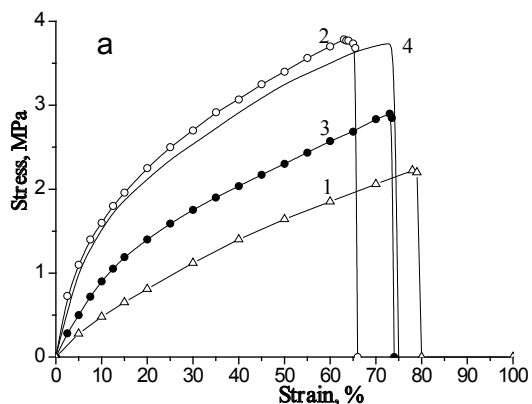


Figure 2. The Stress-Strain curves for the native PU (1) and for the nanocomposites containing 0.01( 2), 0.10 (3) and 0.25 (4) wt % of MWCNT-ox, covalently bonded to the matrix

1. Karabanova, L. V.; Whitby, R. L. D.; Bershtein, V. A.; Korobeinyk, A. V.; Yakushev, P. N.; Bondaruk, O. M.; Lloyd, A. W.; Mikhalovsky, S. V. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 573-583.

2. Karabanova, L. V.; Whitby, R. L. D.; Korobeinyk, A. V.; Bondaruk, O. M.; Lloyd, A. W.; Mikhalovsky, S. V. *Comp. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 865-872

**Acknowledgement** The work was supported by the project N 6.22.7.21 of the STSTP "Nanotechnology and Nanomaterials"

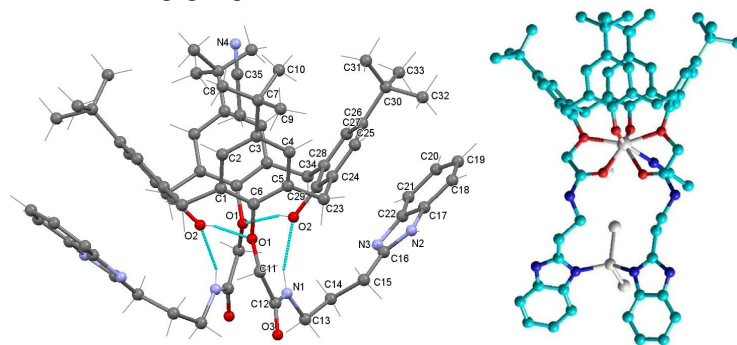
## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КАЛИКС[4]АРЕНЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Русакова Н.В., Снурникова О.В., Алескеева Е.А.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: lanthachem@ukr.net

Среди огромного массива органических соединений все возрастающее внимание, как в фундаментальном, так и прикладном плане, привлекают каликс[*n*]арены. Интерес к ним обусловлен пространственным строением макроциклической платформы, позволяющей ориентировать центры связывания требуемым образом, конформационным многообразием, возможностью модификации фенольных групп, ароматических колец и мостиковых фрагментов различными функциональными группами. Уникальность каликс[4]ареновой платформы состоит в том, что на ее основе возможно селективное получение моно, ди-, три- и тетра-производных, как симметрично, так и несимметрично замещенных, при чем последовательное введение различных заместителей в некоторых случаях может привести к возникновению осевой хиральности, что объясняется наличием системы внутримолекулярных водородных связей по нижнему ободу молекулы, которая приводит к значительному различию констант диссоциации гидроксильных групп и способствует стабилизации анионов, образующихся под действием оснований в процессе модификации. Таким образом, полнотопность каликс[*n*]ареновых структур может использоваться для получения как гомо- и гетероядерных комплексов, так и различных супрамолекулярных ансамблей на их основе [1].

При выборе оптимальных условий синтеза полиядерных комплексов металлов, на основе модифицированных каликс[4]аренов необходимо учитывать, во-первых, природу и пространственное расположение хелатирующих заместителей, во-вторых, природу металла-комплексобразователя. Например, известно, что одной из характерных особенностей каликс[4]аренов является способность образовывать внутримолекулярные водородные связи, которые существенно влияют на конформационные, кислотно-основные, спектральные и комплексообразующие свойства. Поэтому при дизайне гетероядерных соединений на основе каликс[4]аренов представляется целесообразным определить локализацию хелатирующих групп в пространстве, учитывая наличие циклических внутримолекулярных водородных связей. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов каликс[4]арена, функционализированного двумя бензимидазоллил-2-пропилкарбамоилметокси-заместителями показал, что молекула каликс[4]арена находится в конформации «конус», которая стабилизируется внутримолекулярными водородными связями по нижнему ободу. В результате этого, все донорные группы каликс[4]арена образуют единый координационный узел, являющийся основой для формирования металлокомплексных блоков.



Учитывая особенности строения макроциклической платформы и природы донорных групп заместителей были разработаны методики поэтапного получения гетероядерных соединений с каликс[4]аренами, замещенными по нижнему/верхнему ободам. Выяснено, что синтез f-s-, f-d-комплексов целесообразно проводить на основе f-«блоков».

Установлено, что в системах ион лантанида - каликс[4]арен - d(s,p)-металл происходит образование полиядерных комплексов с реализацией мостиковой функции макроциклического лиганда. Способ координации второго металла определяется наличием донорных атомов хромофорных фрагментов заместителей, а также природой металла. Например, эффекты, создаваемые ионами цинка в Ln-Zn-системах связаны как с определенным способом организации структуры, в частности, с изменением геометрии дополнительного координационного узла лиганда, так и с перекрыванием спектров испускания донора (Zn-лигандный фрагмент) и спектров поглощения акцептора (ион лантанида), что указывает на реализацию индуктивно-резонансного механизма переноса энергии и сенсibiliзирует 4f-люминесценцию ионов Ln(III) как в видимой, так и ближней ИК-областях. В то же время в гетероядерных медьсодержащих комплексах наблюдается тушение молекулярной флуоресценции и 4f-люминесцентного сигналов. Таким образом, можно заключить, что полнотопность модифицированных каликса[4]аренов является предпосылкой для образования гетероядерных комплексов заданной структуры, тогда как процессы сенсibiliзации или тушения 4f-люминесценции ионов лантанидов в большей степени зависят от пары «лантанид-металл». Это делает данные лиганды одними из самых перспективных для изучения процессов передачи энергии в гетероядерных системах.

**ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ**

Дзязько Ю.С.<sup>1</sup>, Пономарева Л.Н.<sup>1</sup>, Вольфович Ю.М.<sup>2</sup>, Сосенкин В.Е.<sup>2</sup>, Никольская Н.Ф.<sup>2</sup>, Гомза Ю.П.<sup>3</sup>, Несин С.Д.<sup>3</sup>, Трачевский В.В.<sup>4</sup>, Щербатюк Н.Н.<sup>5</sup>, Беляков В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: dzyazko@ionc.kiev.ua

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина

<sup>4</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

<sup>5</sup>Институт ботаники им. Н.Н. Холодного НАН Украины

Синтезированы три типа органо-неорганических ионитов на основе стиролдивинилбензолной и полиакриловой матриц, содержащих сильнокислотные и слабокислотные функциональные группы соответственно. В качестве неорганической составляющей использовали гидрофосфат циркония, инкорпорированный в полимер в виде (1) только наночастиц, (2) наночастиц и их агрегатов, (3) только агрегатов (рис. 1). Полученные материалы изучены с использованием методов эталонной контактной порометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, ЯМР <sup>35</sup>P спектроскопии, трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии. Исследована эволюция пористости и функциональных свойств ионитов (набухаемости, обменной емкости, электропроводности, селективности к ионам d-металлов) по мере заполнения их неорганической составляющей. Установлена взаимосвязь между состоянием наночастиц неорганической составляющей в полимере, пористой структурой последнего и свойствами полученных материалов. Агрегаты наночастиц сдавливают нанопоры полимера, содержащие функциональные группы (рис. 2), в результате чего часть нанопор остается незаполненной водой. Группы, располагающиеся в этих порах, исключаются из ионного обмена – таким образом, емкость ионитов зависит, в основном, от неорганической составляющей, а высокая скорость обмена обусловлена малым размером частиц, составляющим несколько микрон. Набухаемость ионитов и, следовательно, их обменная емкость определяются, с одной стороны, изменением расстояния между функциональными группами вследствие растягивания стенок пор под давлением агрегатов (увеличение набухаемости, уменьшение емкости) и, с другой стороны, заменой полимера на ненабухающую неорганику (уменьшение набухаемости, возрастание емкости). Наночастицы (4-20 нм) располагаются в мезопорах ионита, содержащих функциональные группы: это приводит к увеличению обменной емкости и электропроводности в 3 раза по сравнению с полимерными ионитами, а также к улучшению селективности. Органо-неорганические иониты извлекают преимущественно катионы токсичных металлов из растворов, содержащих ионы жесткости и органические примеси, и могут быть применены как для традиционного ионного обмена [1], так и в качестве межмембранного наполнителя в электромембранных процессах [2]. Исследованы также закономерности трансформации пористой структуры полимеров в неводных средах, на основании полученных результатов разработан способ получения ионитов для обессоливания неводных растворов. Разработанные подходы могут быть применены и к синтезу органо-неорганических протонпроводящих мембран для альтернативной энергетики, электродиализного и баромембранного разделения, ионитов для каталитических процессов.

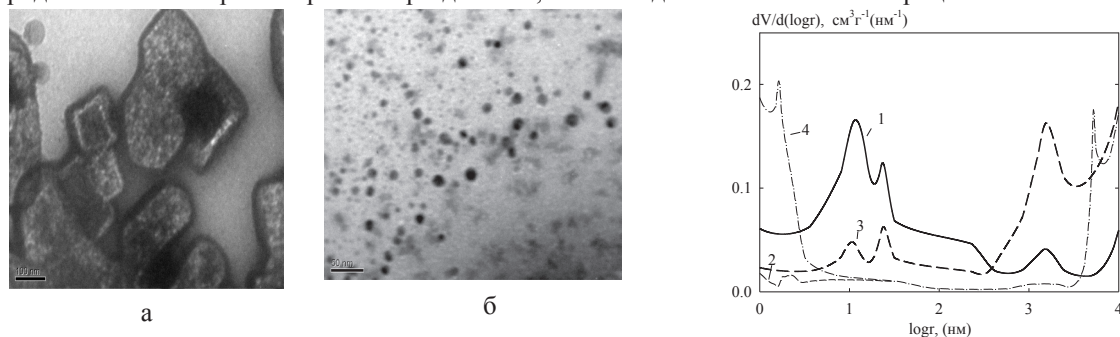


Рис. 1. Агрегаты наночастиц (а) и неагрегированные (б) наночастицы гидрофосфата циркония.

Рис. 2. Дифференциальные порограммы для полимерного (1), неорганического (2) и органо-неорганических (3, 4) ионитов, содержащих наночастицы (3) и агрегаты наночастиц (4) гидрофосфата циркония.

1. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers // Separ. Sci. Technol. – V. 48, N 14. – P. 2140-2149.

2. Dzyazko Y.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. // Desalination – 2014. – V. 342. – P. 52-60.

## ВПЛИВ ПОРОВОЇ СТРУКТУРИ ТА СКЛАДУ ПРЕКУРСОРІВ НА ДИСПЕРСНІСТЬ, ФАЗОВИЙ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД НАНОПОРОШКУ Ni/NiO

Дуліна І.О., Лобунець Т.Ф., Клочков Л.О., Рагуля А.В.

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, Україна  
e-mail: i\_risha@online.ua*

Порошки нікелю широко застосовуються в якості електродних матеріалів для багатошарових керамічних конденсаторів. Тенденція стоншення керамічних та електродних шарів до 100 – 200 нм з метою збільшення діелектричної ємності керамічного конденсатора викликає необхідність зменшення розміру частинок порошку до 10 – 20 нм. У той же час високі вимоги щодо електричних властивостей конденсатора призводять до необхідності зниження кількості домішок у порошок. Повна або часткова заміна металічного нікелю на оксид дозволяє отримувати тонші електродні шари за рахунок зменшення об'єму порошку під час відпалу у відновній атмосфері. Одночасно з цим, можна суттєво зменшити кількість титанату барію у електродному шарі, який, з одного боку слугує для вирівнювання швидкостей спікання керамічних та електродних шарів у конденсаторі, а з іншого – зменшує діелектричну ємність конденсатора. В зв'язку з цим розробка методики синтезу нанопорошку Ni/NiO з низьким вмістом домішок є актуальною проблемою.

Нанопорошки Ni/NiO різних дисперсності та фазового складу отримували методом термічного розкладання аміачних комплексів ацетату нікелю на повітрі. Вміст  $\text{NH}_3$  у вихідному комплексі становив 3,6 – 14,4 моль/моль  $\text{Ni}^{2+}$ , температура випалювання 300 – 500 °C та час витримки 10 – 180 хв.

Незалежно від складу вихідного комплексу, термічне розкладання аміакатів ацетату нікелю за температур 300 – 500 °C відбувається з утворенням проміжних кристалічних амінно-гідроксидних та аморфних амінно-карбонатних та –гідроксокарбонатних комплексів нікелю. Розкладання цих комплексів за температур 325 – 500 °C супроводжується утворенням агломератів наночастинок щільної порової структури, які складаються з кристалітів Ni та NiO. Загальний процес розкладання прекурсорів відбувається у три стадії: 1) переважного утворення металічної фази; 2) дорозкладання залишків прекурсорів з утворенням оксидної фази; 3) довідновлення NiO до Ni залишками аміаку на поверхні пор. Тривалість та можливість перебігу кожної зі стадій розкладання визначається складом, температурою та часом випалювання вихідного комплексу, які, в свою чергу напряму визначають зміну порової структури продукту.

Температура випалювання, у першу чергу, визначає можливість перебігу кожної зі стадій розкладання. За недостатньої температури випалювання (300–325°C) процес розкладання прекурсорів значно ускладнений низькою швидкістю дифузії води та оцтової кислоти із порового простору твердофазних продуктів реакції. Це, з одного боку, призводить до неможливості перебігу 2-ї та 3-ї стадій розкладання за цих температур, а, з іншого, – дещо змінює склад прекурсорів внаслідок переходу значної частини монодентатних карбонат-йонів у безпосередню координацію з йонами  $\text{Ni}^{2+}$ . Підвищення температури випалювання до 350 – 450 °C, призводить до легшого перебігу процесів дифузії газів з продуктів та супроводжується утворенням щільної порової структури порошків з середнім розміром пор 3 – 4 нм, яка відповідає інтенсивному перебігу процесів розкладання прекурсорів. За таких температур розкладання склад прекурсорів напряму визначається вмістом аміаку у вихідному комплексі. Зміна співвідношення кількості гідроксидумісних та карбонатумісних прекурсорів відображається на поровій структурі порошків. Так процеси розкладання амінно-гідроксидних комплексів нікелю супроводжуються утворенням мезопор з середнім розміром 3,7 нм, натомість амінно-карбонатні комплекси розкладаються з утворенням пористості 3,3 нм. Зміна пористої структури порошків суттєво впливає на середній розмір агломератів наночастинок та вміст вільного та зв'язаного карбону у продукті. Збільшення середнього розміру мезопор з 3,3 до 3,7 нм за рахунок збільшення вмісту аміаку у вихідному комплексі дозволяє суттєво зменшити середній розмір агломератів наночастинок з 400 – 800 нм до 50 – 100 нм. Варто зазначити, що початкові стадії розкладання відбуваються за рахунок руйнування гідроксидумісних прекурсорів нікелю і супроводжуються зменшенням середнього розміру агломератів. Початок руйнування карбонатумісних прекурсорів відбувається за дещо більших температур, ніж гідроксидумісних (максимум швидкості розкладання згідно ДТГ 365°C замість 347°C відповідно). Залежно від температури випалювання та вмісту аміаку у вихідному комплексі, цей процес може супроводжуватися або збільшенням розміру агломератів за рахунок одночасного перебігу процесу довідновлення NiO до Ni залишками аміаку на поверхні пор, або утворенням деякої кількості вільного карбону на поверхні агломератів.

Оптимальний час випалювання залежить від вмісту аміаку у вихідному комплексі та температури, та складає 30 хв за температури 400 °C та вмісту  $\text{NH}_3$  6,5 – 10 моль/моль  $\text{Ni}^{2+}$  та 60 хв за 350 °C та вмісту  $\text{NH}_3$  8 – 9,5 моль/моль  $\text{Ni}^{2+}$ . Збільшення та зменшення вмісту  $\text{NH}_3$  відносно оптимального збільшує час випалювання незалежно від температури. Дисперсність Ni визначається лише температурою випалювання та складає 40 – 60 та 40 – 70 нм за 350 та 500 °C відповідно. Збільшення температури випалювання з 350 до 500 °C призводить до суттєвого збільшення розміру частинок NiO з 5 нм до 20 – 25 нм, а збільшення вмісту аміаку з 3,6 до 14,4 моль  $\text{NH}_3$ /моль  $\text{Ni}^{2+}$  за температури 400 °C зменшує розмір частинок оксиду з 8 – 10 до 5 нм відповідно, за 350 °C – розмір частинок NiO не залежить від вмісту  $\text{NH}_3$  у вихідному комплексі та становить 5 нм.

NANOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE/POLY(2-HYDROXY ETHYL METHACRYLATE) POLYMER MATRIX AND NANOFILLER DENSIL

Karabanova L.V.<sup>1</sup>, Gomza Yu. P.<sup>1</sup>, Nesin S.D.<sup>1</sup>, Bondaruk O.M.<sup>1</sup>, Voronin E.F.<sup>2</sup>, Nosach L.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine  
e-mail: lyudmyla\_karaban@ukr.net

<sup>2</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv 03164, Ukraine

The nanocomposites based on polyurethane (PU) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) polymer matrix and nanofiller densil with particle size of 20-27 nm were created. The nanofiller with amount of 1-15 wt.% was introduced into the systems during the process of PU synthesis. The thermodynamic miscibility, structure peculiarities and physico-mechanical properties have been investigated.

The thermodynamic affinity of polymer components of matrix to the nanofiller was evaluated based on the experimental dates of vapor solvent sorption by the nanocomposites samples. It was shown that the free energy of interaction of polymer components and the nanofiller particles depends on the composition of the polymer matrix. For the nanocomposites, where the matrix was semi-IPN with 17% of PHEMA and 83 % of PU, it was negative in the all range of nanofiller content, indicating the thermodynamic compatibility between matrix and nanofiller densyl. When the amount of PHEMA in the matrix increases to 37% the thermodynamic compatibility varies with the content of nanofiller.

The structural characteristics of the nanocomposites were obtained by small-angle X-ray scattering. It was shown that the native polymer matrix has two hierarchical levels of heterogeneity. The first one is the concentration fluctuations with size of 7,5 - 12,5 Å, and the second level of heterogeneity characterized by the release of the microinclusions almost pure polyurethane and PHEMA domains. The introduction of nanofiller fundamentally changes the nature of the scattered intensity (Fig.1). The diffraction maximum (polyurethane) almost completely disappears and also a maximum of semi-IPN, located at wave vector value  $q^* = 0.25$  vanishes. In the case of polyurethane matrix, nanofiller at its minimum content (1%) is uniformly distributed in the bulk material, while increasing content of densil leads to aggregation of nanofiller in the form of mass-fractal structures. Entering the second polymer component into the matrix leads to an increase in the threshold of a uniform distribution of filler in the case of semi-IPNs with PHEMA content 17% from 1% to 3%, and in the case of semi-IPNs with PHEMA content 37% - from 1% to 5%. Raising the threshold of homogenization of nanoparticles distribution is the result of reorganization of filled polyurethane during process of its swelling in the monomer HEMA and further photopolymerization of the second component.

The physico-mechanical properties of the nanocomposites were investigated by Instron testing mashine. It was shown that Stress at break and Young's modulus of the nanocomposites significantly exceed the parameters of the matrix, nonmonotonously change with the content of nanofiller (Fig.2).

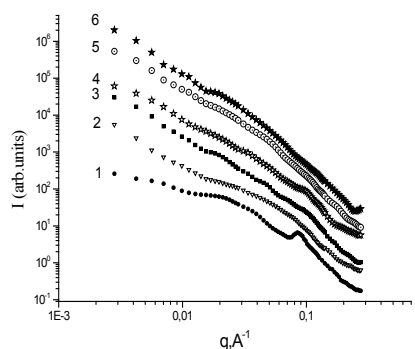


Figure 1. The scattering intensity  $I$  vs. scattering vector  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) obtained for native polymer matrix with PHEMA/PU =17/83 (1), for the nanocomposites with matrix PHEMA/PU =17/83, contained 1% (2), 3% (3), 5% (4), 10% (5) 15% (6) of nanofiller densil

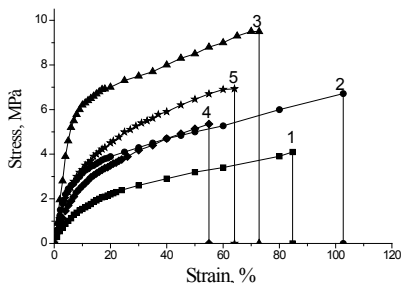


Figure 2. The Stress-Strain curves for native polymer matrix with PHEMA/PU =17/83 (1), for the nanocomposites with matrix PHEMA/PU =17/83, contained 3% (2), 5% (3), 10% (4), 15% (5) of nanofiller densil

## NEED FOR CLASSIFICATION OF CARBON MATERIALS BASED ON AGGREGATE STATE OF PRECURSORS

Khavryuchenko O.V.

*Chemistry Department, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine  
e-mail: alexkhavr@gmail.com*

Chemistry of carbon materials (CMs) seems terribly tangled up for those who try to enter this domain for the first time. Moreover, this feeling remains after several years of work, which is not surprising. There are almost one thousand types of pure carbon materials known at this moment, and even more types of modified or doped ones – and actually this field of science suffers from the lack of classification more than any other part of materials chemistry.

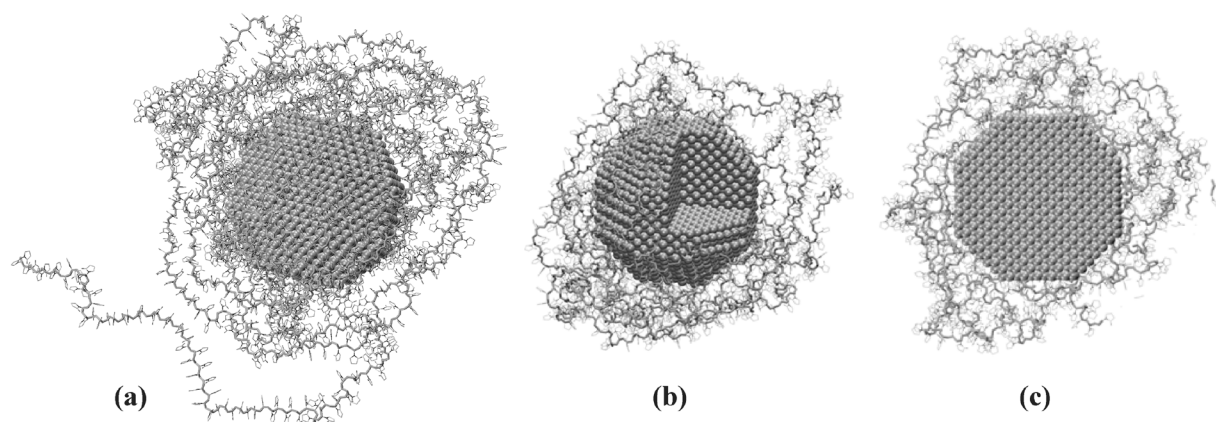
Surely, works on classification of carbon materials were reported numerously, however, from our point of view, they still do not cover all variety of CMs and do not give expected scientific insight on the structure-properties relationships. Therefore, in this essay we present a short review on the current state-of-art in classification of CMs and our suggestions on its improvement, hoping to start wide discussion in the carbon community.

Summarizing, we propose a classification of CMs by the aggregate state of precursor. There are two main features that CMs in each group share, namely rate of relaxation during synthesis and prearrangement of the structural motives in the carbon particle due to macro- and microstructure of the precursor material. In the case of gas-phase derived materials the rate of relaxation is much lower than that of the particle growth (due to high temperature or shock wave compression), in the solid-state derived ones relaxation is hindered by internal stresses, while in liquid phase relaxation is facilitated at least near the surface. Therefore, different amount of potential energy is conserved in the carbon particles of different nature (it is very important to note that chemistry of CMs is not reduced to the chemistry of the surface functional groups, so potential energy of the particle might play crucial role in its reactivity). Also, carbonized particle nucleation-growth rates ratio is very different for the groups of CMs, affecting the structure of the materials significantly. Prearrangement of the domains in the carbon particles due to the structure of precursor has an impact both on its local properties (e.g. due to conservation of non-conventional functional groups) and macroscopic properties, such as graphitization ability and bulk density.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF SILVER NANOPARTICLES COATED WITH  
POLY-VINYLPYRROLIDONEKyrychenko A.V.,<sup>1</sup> Korsun O.M.,<sup>1</sup> Gubin I.I.,<sup>2</sup> Kovalenko S.M.<sup>2</sup> and Kalugin O.N.<sup>1</sup><sup>1</sup>V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine<sup>2</sup>National University of Pharmacy, Kharkiv, 61002, Ukraine

e-mail: a.v.kyrychenko@karazin.ua

Silver nanoparticles (AgNPs) possess unique physico-chemical properties which are different to those of matter of the same chemical composition on a larger scale. These features open up the opportunity for their use in many promising chemical and biomedical applications [1]. In this study we have developed and tested an united-atom model for molecular dynamics (MD) simulations of AgNP coated by long-chain *poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)* (PVP) molecule with the number of polymer units  $n$  varied from 860 to 1440. The MD model was able to reproduce assembling and coating of a randomly distributed single polymer chain of PVP around a spherical silver core of 4–6 nm diameter (Figure 1a). To model the nanoparticle core, nonbonded Lennard-Jones parameters for Ag-Ag interactions were adopted from [2], originally designed for MD simulations of face-centered cubic silver crystals and interfaces. The several MD force fields for PVP were developed, parameterized and tested using *ab-initio* structure calculations.



**Figure 1.** (a) The initial configuration of PVP polymer randomly distributed around the silver core in water solution (Water molecules are not shown for clarity). (b) The equilibrium structure of AgNP coated by PVP estimated by MD simulations. A small section of AgNP was cut off to show the inner structure of the nanoparticle. (c) A front view of the slice of the PVP-coated AgNP.

We validated our MD model of AgNP by a series of MD simulations reproducing the formation of the stable AgNP structure coated by PVP in water solution (Figure 1b-c). Our simulations reveal that the stable nanoparticle is formed when the polymer chain length reaches the number of units equals to 1200-1400. In addition, the MD simulations of the formation of AgNP in explicit solvent were compared with the simulations carried out in implicit water using the Generalized Born (GB) formalism, leading to different nanoparticle structures. Finally, promises and limitations of the both simulation techniques for computational engineering of nanomaterials are critically discussed.

The authors acknowledge the Grant 0113U002426 of Ministry of Education and Science of Ukraine.

1. S. Eckhardt, P. S. Brunetto, J. Gagnon, M. Priebe, B. Giese, K. M. Fromm. *Chemical Reviews*. 113 (2013) 4708.
2. H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, R. R. Naik. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 17281

## ТВЕРДОФАЗНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ У ВОДНЕВІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ

Байрачний Б.І., Желавський С.Г., Майзеліс А.О., Токарева І.А.

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна  
e-mail: bb-i@ukr.net*

Використання водню у якості палива є одним з найбільш перспективних рішень проблеми акумулювання енергії. Крім того, питома теплота згоряння водню у три рази вища, ніж у нафти, а цей процес є екологічно безпечним, оскільки єдиним продуктом є вода. Електрохімічний спосіб одержання водню забезпечує високу чистоту продукту та можливість одержання цінних побічних продуктів – кисню та важкої води; технологічний процес є простим, гнучким, екологічно безпечним.

Збільшення об'ємів виробництва водню залежить від інтенсифікації електролізу та удосконалення технологічного процесу його отримання та транспорту в системах відведення [1].

Реальну перспективу в рішенні цих проблем має використання в електросинтезі водню твердофазних катіонпровідних електролітів, які забезпечують суттєве удосконалення конструктивних елементів електролізерів та збільшення їх продуктивності. Основною функцією протонпровідного електроліту є переніс у катодну область протонів, що утворюються на аноді у результаті розкладання води. Крім того, твердофазний електроліт відіграє роль газороздільника та забезпечує утримання води у прианодному просторі завдяки гідрофобності.

Застосування рідкісних металів та їх сполук не забезпечує зростання виробництва мембранного твердофазного електросинтезу водню через високу їх вартість та складність виготовлення електродних матеріалів.

В роботі розглянуто використання оксиднометалевих (на основі оксидів титану, міді, олова та кобальту) твердофазних протонпровідних електролітів замість водно-лужного електроліту з гідроксиду натрію. Зниження опору оксидних систем можливе шляхом оптимізації складу електрохімічно осаджених шарів оксидів [2].

На основі досліджень електродних реакцій, електропровідності катіонпровідних оксидів та їх сумішей встановлені закономірності електролізу води у твердофазних електролітах та їх межі з електрокаталітичними електропровідними матеріалами на основі сполук олова, міді та свинцю.

Електропровідність твердого електроліту з діоксиду титану в значній мірі залежить від домішок оксидів міді, олова та кобальту. В залежності від умов електросинтезу оксидного електроліту  $TiO_2$  та введених домішок вона може коливатись від 0,1 до 10 См/см.

Для ефективного проведення електросинтезу водню в реакторах розроблені спеціальні оксидноніобієві електроди порівняння, які дозволяють проводити постійний контроль електричних параметрів електродних реакцій.

Використання електрокаталітичних матеріалів на основі сполук титану, олова та твердофазного протонпровідного електроліту дозволяє суттєво зменшити матеріальні та енергетичні втрати на виробництво водню.

1. Мазанко А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М.: Химия, 1989. – 240 с.

2. Кошель М.Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики: Підручник / М.Д. Кошель. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 430 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ СИНТЕЗИРОВАННОГО СУЛЬФИДА МЕДИ(II) ДЛЯ СОРБЦИИ КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Булгакова А.В., Брылева Е.Ю., Чебанов В.А.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина  
e-mail: bulgakova.alena.vladimirovna@gmail.com

Сорбция из растворов электролитов твердыми веществами зависит от граничных электрических характеристик твердой поверхности. Наиболее важная характеристика поверхности раздела фаз сорбент/водный раствор электрической природы – точка нулевого заряда (ТНЗ). Ее можно определить методом потенциометрического титрования Паркса. Точка пересечения трех кривых потенциометрического титрования при различных ионных силах фонового электролита соответствует точке, в которой заряд поверхности перестает зависеть от ионной силы. Значение рН, соответствующее этой точке, является  $pH_{ТНЗ}$ .

Для определения  $pH_{ТНЗ}$  и проведения сорбции был использован сульфид меди(II), осажденный из 0.1 М раствора нитрата меди(II) тиомочевинной в четырехкратном избытке с добавлением водного раствора аммиака до рН 12. Осаждение проводили в микроволновом поле при температуре 150°C в течение 30 минут на микроволновой установке MARS (GEM Corporation Matthews, USA). По результатам рентгенографических исследований фиксируется образование гексагональной фазы CuS, присутствует примесная фаза Cu<sub>2</sub>S. Размер частиц составляет 0.5-2 мкм.

Было изучено влияние температуры и рН на сорбцию кадмия из водных растворов частицами сульфида меди(II). Сорбцию проводили 0.1 г сорбента из 50 мл раствора нитрата кадмия с концентрацией кадмия 10-100 мг/л в течение 24 часов в термостате при температуре 25 и 35°C. рН 5, 6 и 7 создавали с помощью растворов HNO<sub>3</sub> и NaOH. После сорбции суспензию отфильтровывали и определяли равновесную концентрацию кадмия на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой TRACE SCAN Advantage фирмы Thermo Jarrell Ash (США).

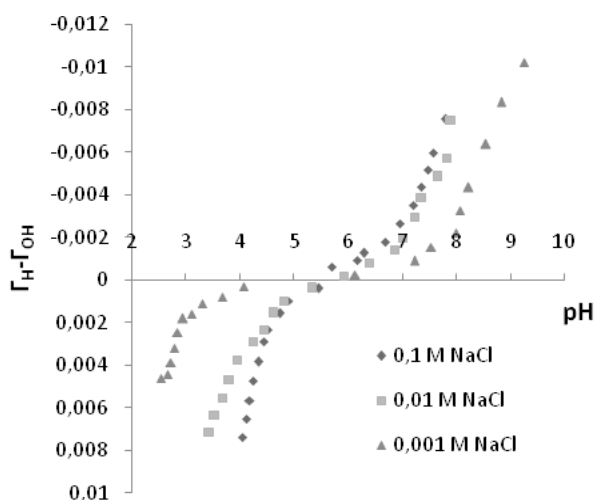


Рис. 1. Зависимость разности поверхностного избытка концентрации H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> от рН при 35°C.

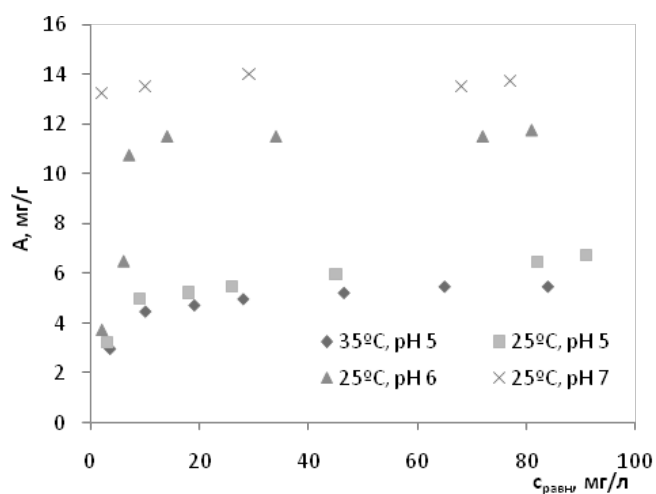


Рис. 2. Влияние температуры раствора и рН на сорбцию кадмия поверхностью сульфида меди(II).

Зависимость разности поверхностного избытка концентрации H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> от рН при 35°C представлена на рис.1. Значение  $pH_{ТНЗ}$  составляет 5.7. При понижении температуры до 25°C наблюдается сдвиг  $pH_{ТНЗ}$  вправо до значения 6.5. Предполагается, что увеличение температуры способствует десорбции протонов поверхностных групп.

Зависимость сорбции кадмия поверхностью сульфида меди(II) от температуры раствора и рН представлена на рис. 2. С повышением температуры сорбция кадмия уменьшается, что можно связать с изменением поверхностного заряда сульфида меди(II) в сторону положительных значений, следовательно, уменьшением электростатического вклада в сорбцию катионов кадмия. С повышением рН сорбция кадмия увеличивается. Более низкая сорбционная емкость сульфида меди(II) при рН ниже  $pH_{ТНЗ}$  связана с увеличением растворимости сорбента в кислой среде, что препятствует сорбции, а также с тем, что поверхность сорбента в данных условиях заряжена положительно, поэтому исключается электростатическое взаимодействие с катионами кадмия.

Рассчитанные по изотерме Ленгмюра значения сорбционной емкости сульфида меди(II) по ионам кадмия составляют 7.03, 11.43, 13.65 мг/г при рН 5, 6, 7 соответственно. При температуре сорбции 35°C сорбционная емкость ниже и составляет 5.61 мг/г при рН 5.

## ТИТАН- И ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Быканова В.В., Сахненко Н.Д., Ведь М.В.

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, Украина  
e-mail: foggymorning1@rambler.ru

Проблема очистки сточных вод от органических примесей предприятий металлургической, коксохимической, деревообрабатывающей, лакокрасочной промышленности и других производств, связанных с использованием различных углеводов, остается актуальной и требует совершенствования систем очистки. Значительный прогресс в обезвреживании промышленных стоков был достигнут с внедрением каталитических методов. Вместе с тем, исследования по использованию УФ-излучения совместно с контактными массами свидетельствуют о значительных перспективах данного направления, обусловленных высокой степенью очистки, стандартными условиями проведения процесса (температура и давление).

Очевидно, что предпочтительным с точки зрения технологического процесса является использование в жидкофазных реакциях пленочных фотокатализаторов. Выбор материала носителя и активного компонента представляется достаточно сложной задачей, поскольку необходимо обеспечить хорошую адгезию рабочего слоя, отсутствие деградации структурных элементов при эксплуатации и высокий ресурс. Указанные предпосылки определили цель работы – синтез функциональных покрытий на основе оксидных систем  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  на пористом керамическом носителе (шамоте) методами химического осаждения и пропитки, а также покрытий на индивидуальных и смешанных оксидами  $\text{Ti/Ti}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Zr/ZrO}_2$  и  $\text{Ti/Ti}_x\text{O}_y \cdot \text{ZrO}_2$  методом анодного окисления сплава ВТ1-0.

Изучение морфологии и состава пленок  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, а) комплексом современных методов свидетельствует о получении материалов с пористостью 47–66%, содержанием активного компонента в зерне носителя 2,5–130 мг/см<sup>3</sup>. Пленки  $\text{ZrO}_2$  (рис. 1, б) характеризуются несколько меньшими показателями пористости (49–56%) и значительно большее высоким содержанием активного компонента

(440–670 мг/см<sup>3</sup>). Покрытия состава  $\text{Ti/Ti}_x\text{O}_y \cdot \text{ZrO}_2$  (рис. 1, в) содержат 0,17–2,1% масс. циркония в зависимости от состава электролита. Следует отметить, что пленки и покрытия обладают хорошими адгезионными свойствами.

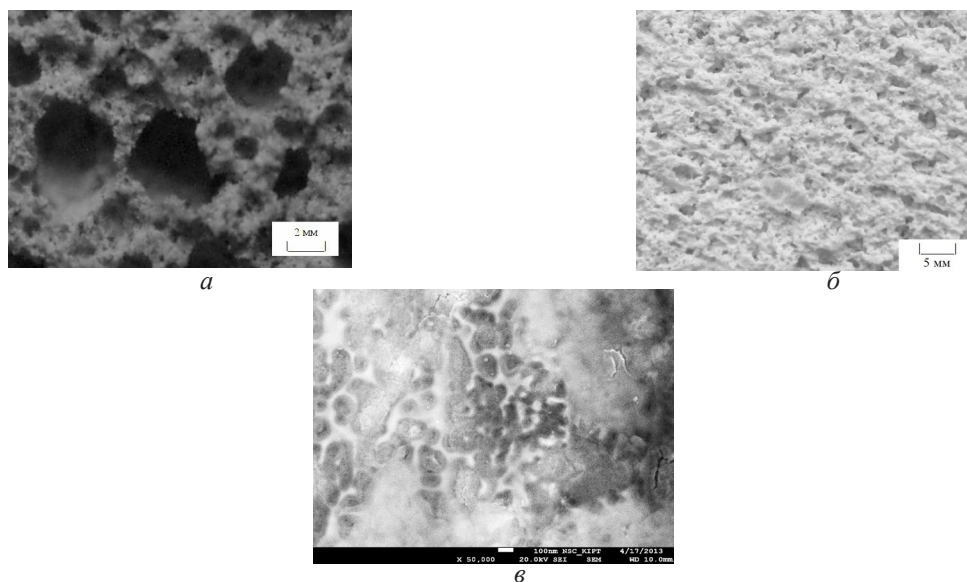


Рис. 1 – Морфология поверхности пленок  $\text{TiO}_2$ /шамот (а),  $\text{ZrO}_2$ /шамот (б),  $\text{Ti/Ti}_x\text{O}_y \cdot \text{ZrO}_2$  (в)

Исследование активности в реакциях окисления азокрасителя метилового оранжевого и фенола, индуцированных УФ-излучением, проводили в фотокаталитическом реакторе, содержащем оптический узел. Установлено, что все контактные массы проявляют фотокаталитическую активность в реакциях окисления метилового оранжевого и фенола. Реакции окисления фенола протекают с большей скоростью, что объясняется наличием одного ароматического кольца в составе соединения. Концентрацию метилового оранжевого удалось снизить более, чем в два раза в течение первых 75 мин на всех фотокатализаторах. Полученные результаты позволили определить кинетические параметры процессов (константы скорости и порядок реакций), а также фактор синергизма для каждой контактной массы, которые использованы для управления процессом фотокаталитической деструкции техногенных эмитентов в сточных водах.

## СИНТЕЗ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Данилов М.О., Слободянюк И.А., Русецкий И.А., Колбасов Г.Я.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: danilovmickle@rambler.ru*

Применение воздушного или кислородного электрода в устройствах, генерирующих электрическую энергию, весьма перспективно, так как не создает экологических проблем и позволяет экономить невозобновляемые природные ресурсы. Электрод состоит из катализатора и носителя, взаимодействие между ними определяет в основном величину генерируемого тока. Наиболее эффективным катализатором восстановления кислорода в настоящее время является платина, однако она имеет существенный недостаток – высокую цену. Существует огромное количество работ, направленных на исследование других эффективных катализаторов [1]. Вторая важная проблема – каталитически активный и стабильный носитель. В настоящее время актуальны исследования нового нанокремнистого материала - графена, в качестве электродного материала для литий-ионных аккумуляторов [2], а так же в качестве носителя для катализаторов в топливных элементах [3].

Предложен синтез восстановленного оксида графена (ВОГ) из многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и ацетиленовой сажи. Применяя подходящий окислитель, можно окислить углеродный материал с образованием оксида графена, а затем, воздействуя восстановителем, получить ВОГ. Для выбора окислителя и восстановителя были использованы стандартные окислительно-восстановительные потенциалы кислород содержащих группировок атомов углерода. Были исследованы перманганат калия и бихромат калия как окислители в кислой среде, а гипофосфит натрия и сульфит натрия как восстановители в щелочной среде. Показано, что требуемый потенциал окислителя в кислой среде, должен быть выше +0.528 V, а восстановителя - в щелочной среде, ниже -1.148 V. Полученные образцы были исследованы рентгенофазовым анализом, методом электронной микроскопии, ИК спектроскопии и методом комбинационного рассеивания. Было показано, что в результате синтеза получается ВОГ (Рис.1 и Рис.2). Он был исследован в качестве электродного материала для кислородного электрода топливного элемента. Предложенная методика восстановления оксида графена позволяет получить высокоэффективные и стабильные материалы для кислородных электродов химических источников тока. Методика синтеза технологична и не требует применения высокотоксичных реагентов.

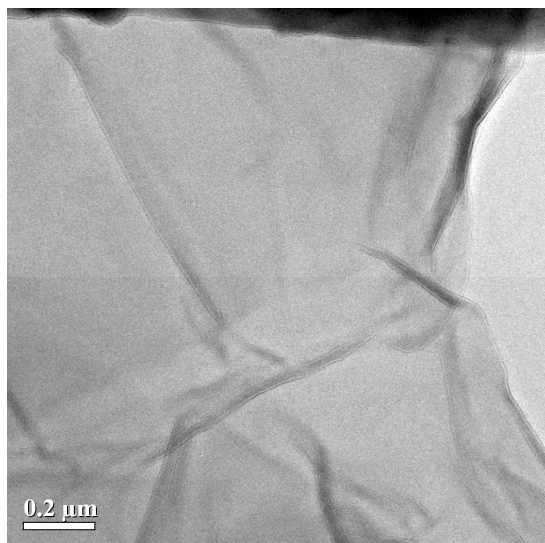


Рис.1 Оксид графена, восстановленный гипофосфитом натрия, из МУНТ окисненных перманганатом калия.

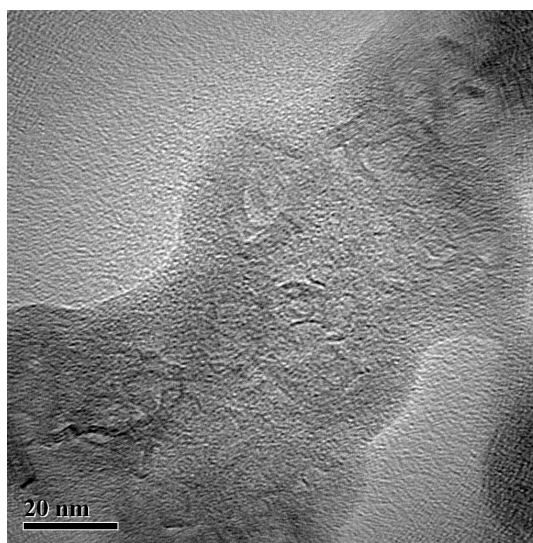


Рис. 2 Оксид графена, восстановленный гипофосфитом натрия, из сажи окисненной бихроматом калия

1. F. Bidault, D.J.L. Brett, P.H. Middleton, N.P. Brandon. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. Journal of Power Sources. Volume 187, Issue 1, 2009, Pages 39–48
2. G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. Carbon, 47, Issue 8, (2009), p. 2049–2053.
3. Y. Shao, S. Zhang, C. Wang, Z. Nie, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. Journal of Power Sources 195 (2010) 4600–4605

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ БИОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Дзязко Ю.С.<sup>1</sup>, Рождественская Л.М.<sup>1</sup>, Мирончук В.Г.<sup>2</sup>, Змиевский Ю.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: dzyazko@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина

Органо-неорганические материалы получены путем модифицирования гетерогенных мембран: катионообменной МК-40 и анионообменной МА-40. Модифицирование предполагало введение наночастиц неорганических ионитов – гидрофосфата и гидратированного диоксида циркония – в катионо- и анионообменную полимерные матрицы соответственно. С использованием методов трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии установлено, что неорганическая составляющая находится в фазе полимера в виде неагрегированных наночастиц (4-20 нм), которые стабилизированы стенками пор полимера, в которых располагаются функциональные группы. Агрегаты наночастиц практически отсутствуют. Ранее было установлено, что агрегаты, растягивая стенки пор, приводят к увеличению набухаемости ионообменных материалов и, следовательно, к уменьшению плотности ее поверхностного заряда [1]. Помимо этого, наличие агрегатов приводит к интенсификации электроосмоса. Таким образом, наличие агрегатов в мембранах крайне нежелательно. Локализация неорганической составляющей предполагает участие противоионов ее функциональных групп в переносе заряда. Системы мембрана-раствор исследованы методом импедансной спектроскопии, электропроводность мембран ( $\bar{K}$ ) возрастает с увеличением электропроводности раствора ( $K$ ) в широком интервале концентраций (рис. 1), для модифицированных мембран характерен меньший вклад в перенос ионов раствора (меньшие углы наклона) и больший вклад гелевой фазы, который определен экстраполяцией возрастающей ветви кривых на ось  $\bar{K}$ . Возрастание величины  $\bar{K}$  в области низких концентраций связано со значительной поверхностной проводимостью за счет перекрытия внутрипоровых составляющих двойных диффузионных слоев. Радиус транспортных мезопор мембран, рассчитанный по формуле Дебая, составляет  $\approx 10$  нм, что соответствует данным эталонной контактной порометрии.

Вольт-амперные зависимости для полимерных мембран демонстрируют широкое крутое плато (рис. 2), отвечающее как предельному ( $i_{np}$ ), так и допредельному току при  $i < 0.75i_{np}$ , в последнем случае это связано с концентрационной поляризацией, охватывающей внутреннюю поверхность мембран. Сопротивление последних при этом резко возрастает. Модифицированные мембраны поляризуются только в области  $i > 0.75i_{np}$ ; в области допредельного тока вольтамперные зависимости носят линейный характер. Иными словами, поляризация обусловлена только составом раствора и гидродинамическими параметрами, что позволяет избежать образования осадка в допредельном режиме. Аналогичные закономерности получены как для раствора 1,1-электролита (NaCl), так и для молочной сыворотки, которая имеет сложный минеральный состав. Исследованы закономерности электродиализа сыворотки с использованием органо-неорганических мембран, влияние ее состава, кислотности, тока и гидродинамических параметров на перенос ионов в мембранной системе.

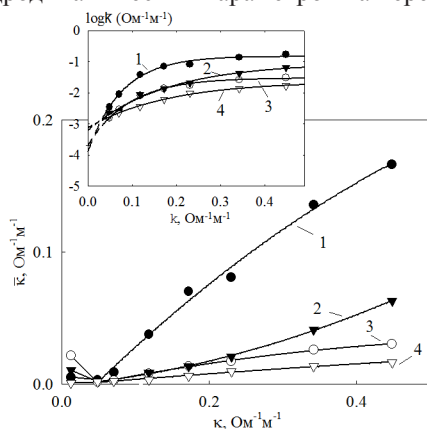


Рис. 1. Зависимости электропроводности (рис.) и ее логарифма (врезка) катионообменной (1, 3) и анионообменной (2, 4) полимерных (1, 2) и органо-неорганической мембран (3, 4) от электропроводности раствора NaCl.

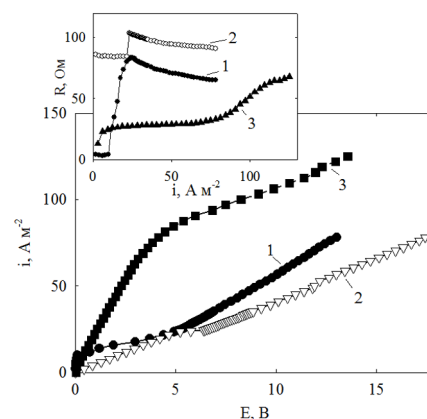


Рис. 2. Вольт-амперные кривые (рис.) и зависимости сопротивления от тока (врезка) для катионообменной полимерной (1) и органо-неорганической мембран (2, 3), полученные в 0.4 М растворе NaCl (1, 2) и молочной сыворотке (3).

1. Y.S. Dzyazko, L.N. Ponomaryova, Yu. M. Volfkovich, V.E. Sosenkin<sup>2</sup>, V. N. Belyakov // Separ. Sci. Technol. – 2013. – V. 48 – P. 2140-2149.

## ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ ІМПРЕГНОВАНИМИ ДЕЯКИМИ ОСНОВАМИ

Еннан А.А.<sup>1</sup>, Длубовський Р.М.<sup>1</sup>, Хома Р.Є.<sup>1,2</sup>, Абрамова Н.М.<sup>1</sup>, Пужанська К.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища МОН і НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: eksvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна  
e-mail: rek@onu.edu.ua

У представленій роботі наведено результати розробки нового покоління імпортозамінюючих сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення – імпрегнованих волокнистих хемосорбційних матеріалів (ІВХМ), виготовлення котрих здійснюється з використанням доступної і дешевої сировини (хімічні сполуки та носії), що виробляється вітчизняними виробниками. На відміну від іонообмінних волокнистих матеріалів, поглинання газів такими матеріалами відбувається не активними сорбційними центрами, що входять у хімічну структуру волокна, а реагентами нанесеними на його поверхню. Приведені дані отримані авторами у розвиток багаторічних досліджень, що у свій час були проведені з метою розробки теоретичних основ апріорного вибору хемосорбентів токсичних газів.

На початку для одержання ІВХМ використовували в якості хемосорбентів SO<sub>2</sub> карбонат натрію та гексаметилентетрамін (ГМТА), носія – віскозні волокна.

Однак, отримані ІВХМ мали певні недоліки: при зберіганні та використанні протигазових елементів (ПГЕ) мали місце осипання реагентів, ГМТА поступово гідролізувався з утворенням токсичного формальдегіду. Також відбувалось лише часткове “спрацьовування” поглинальної ємності ІВХМ із-за пасивації поверхні продуктами реакції, що приводили до уповільнення дифузійних процесів. У зв’язку з цим запропоновано в просочуючі водні розчини Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та ГМТА додатково вводити: для збільшення адгезії та досягнення рівномірного розподілу реагентів на поверхні – етанол та багатоатомний спирт (маніт або гліцерин), для припинення гідролізу і збільшення ступеню “спрацьовування” ГМТА – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Отримані з використанням технології ІВХМ, виробляються більше трьох років дослідними партіями дослідним виробництвом Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України (ФХІЗНСІЛ).

Також була зроблена спроба усунення зазначених вище недоліків шляхом застосування у якості реагентів азот-та кисеньвмісних органічних основ зокрема: моноетаноламіну (МЕА), метилмоноетаноламіну, діетаноламіну, метилдіетаноламіну та триетаноламіну, а також поліетиленполіаміну (ПЕПА). Дослідження фізико-хімічних аспектів взаємодії в модельних системах “оксид сірки (IV) – етаноламіни – вода” показали, що в результаті реакцій послідовно утворюються нелеткі “онієві” гідросульфїти та піросульфїти.

Вказані хемосорбенти при температурі експлуатації у підмасочному просторі респіраторів – рідини, малотоксичні, гідрофільні та стійкі до гідролізу і по фізико-хімічними властивостями відповідають умовам експлуатації респіраторів,

Однак, подальші тривалі випробування показали неможливість впровадження у виробництво ІВХМ на основі етаноламінів, оскільки навіть при кімнатній температурі при проходженні газоповітряної суміші (ГПС), сорбційно-фільтруючий елемент збагачується парами етаноламінів, котрі мають специфічний неприємний запах, а маслоподібні гідросульфїти та сульфїти, що утворюються при цьому збираються в краплини та “стікають” з поверхні волокон.

Тому у подальшому в якості імпрегнуючого реагенту використовувався склад на основі ПЕПА, що дозволило виготовляти ІВХМ-ПЕПА, призначені для уловлювання кислих газів, зокрема оксиду сірки (IV), з кращими ніж при використанні складів на основі соди, ГМТА та етаноламінів захисними, фізіологічно-гігієнічними і експлуатаційними показниками.

Показано, що відносна вологість ГПС чинить визначальний вплив на процес поглинання SO<sub>2</sub> ІВХМ-ПЕПА, динамічна активність (ДА) ІВХС в дослідженому діапазоні практично не залежить від концентрації SO<sub>2</sub> в ГПС. За таких умов (при ДА ≈ const) справедливо співвідношення (1), що дозволяє при відомому часу захисної дії τ<sub>3</sub><sup>1</sup> при одній концентрації оксиду сірки (IV) C<sup>1</sup> розрахувати час захисної дії ІВХС або респіратора τ<sub>3</sub><sup>2</sup> при будь-якій іншій концентрації C<sub>2</sub>:

$$\tau_3^1 \times C_{SO_2}^1 \approx \tau_3^2 \times C_{SO_2}^2 \quad (1)$$

Дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ виготовлені дослідні партії ІВХМ-ПЕПА і ПГЕ із цього матеріалу для спорядження устаткування тонкої очистки повітря від токсичних кислих газів, зокрема, малогабаритних переносних фільтровентиляційних установок та протигазових респіраторів.

Таким чином, на основі N,O-вмісних органічних сполук (зокрема, ПЕПА), розроблені і випробувані ІВХМ з використанням доступної і дешевої сировини і порівняно простої технології.

СЛОЖНО-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЛАНТАНА, МЕДИ, МАРГАНЦА

Железнова Л.И., Роговцов А.А., Герасимчук А.И.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: gerasimc@bigmir.net

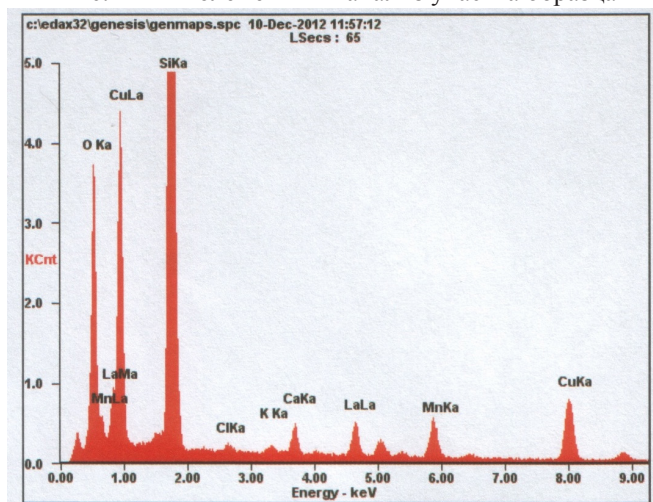
Метод пиролиза композиций комплексов разных металлов, а также гетерометалльных комплексов, позволяет получать порошковые и керамические сложно-оксидные материалы, а также пленочные и толстослойные функциональные покрытия на различных носителях.

Сложные оксиды со структурой перовскита, содержащие ионы РЗЭ и d-металлов, относятся к перспективным каталитическим материалам, использование которых возможно вместо катализаторов на основе платиновых металлов в устройствах очистки отходящих газов в энергетике, металлургии, выхлопов двигателей внутреннего сгорания. Выбор методов синтеза сложно-оксидных материалов влияет на состав, структуру, размеры частиц. Хорошие показатели в отношении улучшения функциональных характеристик таких материалов могут быть достигнуты при использовании гомогенных исходных солевых растворов, когда компоненты имеют равномерное распределение на ионном или молекулярном уровне, а также при использовании гетерометалльных комплексов, что является предпосылкой получения высоко гомогенных сложно-оксидных продуктов.

Получены сложные оксиды лантана, меди, марганца методом спрей-пиролиза и методом нанесения раствора прекурсора на подложку с последующим отжигом. Методом спрей-пиролиза дисперсные структуры сложно-оксидных композиций получали на установке на базе ультразвукового небулайзера «АЛЬБЕДО», с использованием водно-спиртовых растворов формиатов и ацетатов лантана, меди, марганца. При получении сложно-оксидных структур методом нанесения раствора прекурсора на подложку использовали растворы ацетилацетонатов этих элементов в хлороформе ( $La(AA)_3 \cdot 2DMFA$ ,  $Mn(AA)_2 \cdot 2DMFA$ ,  $Cu(AA)_2 \cdot 2H_2O$ ). Термическое разложение ацетатов, формиатов и ацетилацетонатов лантана, меди, марганца исследовали методом термогравиметрического анализа.

Исследован состав поверхности – смешанных оксидов лантана, меди и марганца в зависимости от режимов осаждения (концентрации компонентов раствора, температуры осаждения). Образцы структур получены на подложках из монокристаллического кремния и оксида алюминия. Время экспозиции напыления составляло 15-20 мин., температура подложки ~300°C. С помощью энергодисперсионного метода анализа определен элементный состав полученных соединений (рис.).

Рис. EDX – элементный анализ участка образца



Element	Wt%	At%
OK	36.60	72.06
LaL	15.98	3.62
MnK	10.31	5.91
CuK	37.12	18.40
Matrix	Correction	ZAF

Определено влияние состава исходного раствора (ацетатов, формиатов или ацетилацетонатов лантана, марганца, меди) и температуры подложки (температуры отжига) на формирование сложных оксидов - элементный и количественный состав покрытия. Осадок на подложке формируется равномерно. От концентрации исходного раствора зависит интенсивность осаждения – концентрация образований на единицу площади.

## ГЕТЕРОМЕТАЛЬНИЙ $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ТА ЙОГО ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Жиляк І.Д.<sup>1</sup>, Копілевич В.А.<sup>2</sup>, Войтенко Л.В.<sup>2</sup>, Жиляк Т.Г.<sup>2</sup>, Савченко Д.А.<sup>2</sup>, Прокопчук Н.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уманський національний університет садівництва, Умань, Україна  
e-mail Zhilyak@i.ua

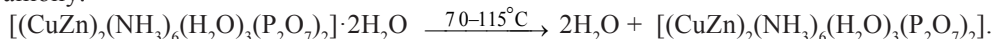
<sup>2</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування, Київ, Україна  
e-mail natural\_nni\_director@twin.nauu.kiev.ua

Дифосфати купруму і цинку та продукти їх випалу знаходять застосування в каталізі, у якості антикорозійних засобів, як складові шихти для люмінофорів. Значний науковий інтерес становлять гетерометальні фосфати перехідних металів, які містять координований до іону металу аміак. Не менш важливі такі сполуки для сільськогосподарської практики, де відчувається потреба в теоретичному обґрунтуванні і пошуку способів одержання високоєфективних добрив, поживних сумішей та стимуляторів росту рослин.

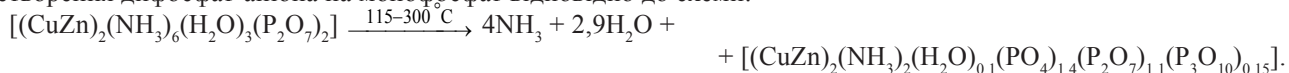
Метою даної роботи є вивчення послідовності термічних перетворень твердого гетерометального аміачного дифосфату купруму(II)- цинку в умовах динамічного нагрівання.

Для досліджень використовували  $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  одержаний з водно-аміачних розчинів дифосфатів купруму і цинку висолуванням органічними агентами. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу синтезована сполука має ромбічний тип решітки з наступними параметрами елементарної комірки:  $a=6,860(2)$ ;  $b=15,720(1)$ ;  $c=18,716(3)$ ;  $V=2018,2 \text{ \AA}^3$ . Дана речовина не ізоструктурна одержаним раніше акваамінодифосфатам  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

Термічний аналіз  $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  вивчено в інтервалі  $20-815 \text{ }^\circ\text{C}$  з динамічним режимом підвищення температури при швидкості нагріву зразків  $5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$ . За даними термічного аналізу, процес термолізу синтезованої речовини розпочинається при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  і супроводжується, судячи за кривою ДТА, ендотермічними ефектами з мінімумами при  $115, 255, 280$  і  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ . При  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається максимум екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний, про що, зокрема, свідчить стрибок втрати маси зразку на кривих ДТГ і ТГ. На кривій ТГ спостерігається втрата маси зразка в інтервалі від  $70$  до  $460 \text{ }^\circ\text{C}$ . За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання встановлено, що в інтервалі  $70-135 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  втрачає  $1,43$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  і  $0,30$  моль  $\text{NH}_3$ . При цьому за даними хроматографії в зразку, відібраному при  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , міститься  $14 \%$  відн.  $\text{P}_2\text{O}_5$  у вигляді  $\text{PO}_4^{3-}$  і  $86 \%$  у вигляді  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Такі результати свідчать про те, що на першій стадії переважно видаляється вода без істотної зміни дифосфат-аніону:



Дані кількісної хроматографії свідчать про те, що при термолізі речовини аж до  $280-300 \text{ }^\circ\text{C}$  відбувається перетворення дифосфат-аніона на монофосфат відповідно до схеми:



За даними рентгенофазового аналізу вже при температурі  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  відбувається процес аморфізації речовини, що свідчить про активну роль води в кристалічній структурі сполуки. Рентгеноаморфний стан речовини зберігається аж до  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ . Підвищення температури від  $230$  до  $390 \text{ }^\circ\text{C}$  призводить до зменшення концентрації монофосфат-йонів і зростання вмісту дифосфат- і триполіфосфат-йонів, що супроводжується видаленням ще  $1,2$  моль аміаку і лише  $0,1$  моль води. Такий розподіл  $\text{P}_2\text{O}_5$  по олігоформам з урахуванням відомих уявлень про процеси термічних перетворень гідратованих фосфатів можна вважати наслідком процесів конденсації фосфатів та їх диспропорціонування:



При температурі  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  з рентгеноаморфних продуктів термолізу (рис. 2) кристалізується нова фаза, структура якої при подальшому нагріванні не змінюється аж до  $815 \text{ }^\circ\text{C}$ . Супроводжується цей процес кристалізації потужним екзотермічним ефектом і спрощенням аніонного складу зразків за рахунок зменшення вмісту три- і монофосфат-йонів. Схема даної стадії перетворення наступна:



Згідно даним рентгенографії кінцевим продуктом термолізу є безводний дифосфат купруму-цинку, який утворюється при  $460 \text{ }^\circ\text{C}$ , методом повнопрофільного аналізу встановлено, що його просторова група  $C 2/m$ ; він має моноклінний тип кристалічної ґратки з параметрами елементарної комірки:  $a=6,734(1) \text{ \AA}$ ,  $b=8,203(4) \text{ \AA}$ ,  $c=4,547(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta=107,50^\circ$ ,  $V=239,53 \text{ \AA}^3$  і це відповідає даним, описаним в літературі.

Порядок видалення води і аміаку з речовини пояснюється різною силою зв'язків молекул  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_3$  з йонами d-металів і формуванням водневих зв'язків в ланцюжку катіон-ліганд-фосфат-аніон з усередненням електронної густини.

На основі одержаних даних встановлено, що процес термолізу  $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  включає декілька етапів та складається з реакцій, які відбуваються послідовно чи одночасно: видалення тільки води; деструкція дифосфатного аніону; поліконденсація фосфатів; утворення безводного дифосфату купруму(II) – цинку.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ НОСИТЕЛЯ И ФЕРМЕНТА

Каздобин К.А., Першина Е.Д., Ходыкина М.О., Коханенко В.В.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина  
e-mail: Kazdobin@ionc.kiev.ua

В современной биотехнологии видное место принадлежит ферментным системам. Ферменты - вещества белковой природы, они неустойчивы во времени и чувствительны к тепловым воздействиям. Решить проблемы их стабильности позволяет создание иммобилизованных ферментов.

Растительные пероксидазы (РП) относятся к одним из наиболее изученных и доступных ферментов класса оксидоредуктаз, обладающих групповой субстратной специфичностью относительно пероксида водорода и высокой каталитической активностью. Однако перспективы использования РП в химическом анализе ограничены низкой стабильностью и активностью нативного фермента.

Цель работы заключается в разработке подходов к расширению возможностей использования иммобилизованных форм пероксидаз и выработке методов электрохимической оценки взаимодействия субстрата с носителем.

Методом спектроскопии электрохимического импеданса исследованы 0,5% водные суспензии бентонита, его модифицированной кислой формы, каолина и силикагеля с кислой пероксидазой редьки черной, нанесенной методом сорбции. Примеры полученных результатов представлены на рис. 1.

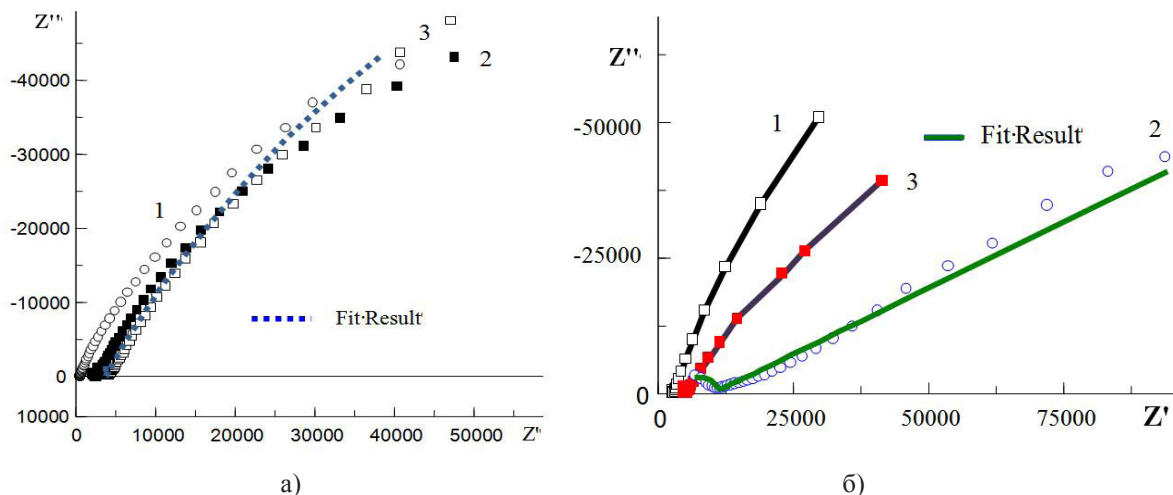


Рис. 1. Спектры импеданса 0.5% суспензий пероксидазы, иммобилизованной на модифицированном бентоните (а) и каолине (б): 1 – исходный материал, 2 – то же с адсорбированной пероксидазой, 3 – через 3 дня выдержки в дистиллированной воде

Анализ спектров импеданса водных суспензий алюмосиликатов и иммобилизованных на них ферментах (рис.1) позволил оценить тип проводимости и таких систем и частотную область реализации определенного вида проводимости (таблица 1)

Таблица 1

Материал подложки	Область частотного резонанса подложки, Гц	Область частотного резонанса фермента, Гц	$\sum R_a + Z$ подложки, Ом	Тип носителя тока подложки	$\sum R_a + Z$ фермента, Ом	Тип носителя тока фермента
Каолин	0.044	2.08	-10783	электрон	-3624	электрон
Бентонит	1.12	2.08	+4194	протон	-3624	электрон
Бентонит мод.	0.27	2.08	-2446	электрон	-3624	электрон
Силикагель	0.075	2.08	-15820	электрон	-3624	электрон
Силохром 300	0.046	2.08	-760	электрон	-3624	электрон

Приведенные данные подтверждают гипотезу о том, что наибольшая стабильность фермента наблюдается при сопоставимых значениях импеданса.

## ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ФАРМАКОПЕЙНОГО В ВАКУУМ-ВЫПАРНЫХ АППАРАТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Калиненко О.С.<sup>1</sup>, Бакланов А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина  
ok150388@mail.ru

<sup>2</sup>Украинская инженерно-педагогическая академия, Харьков, Украина  
baklanov227@mail.ru

Натрий хлорид фармакопейный применяется при получении физиологических растворов. Наибольшее распространение получил изотонический раствор 0,9 % NaCl, который применяется в качестве дезинтоксикационного средства, для коррекции состояния при обезвоживании, для растворения других лекарственных препаратов и, реже как заменитель крови.

Основную трудность при получении натрия хлорида фармакопейной чистоты представляет удаление избытка сульфат-ионов. Для этого, в настоящее время, используется раствор хлористого бария, образующего с сульфат-ионами малорастворимое соединение - сульфат бария. При этом не исключается попадание в конечную продукцию небольших количеств растворимых солей бария (как избытка введенного хлорида бария, вследствие повышения растворимости сульфата бария в растворе хлорида натрия из-за солевого эффекта), являющихся сильным ядом, который может накапливаться в организме.

Нами предложено, для повышения безопасности используемых физиологических растворов и исключения дорогостоящего реагента – хлорида бария, применять новый метод получения хлорида натрия фармакопейной чистоты путем его отбора на соответствующей стадии работы вакуум-выпарного аппарата при получении поваренной соли сорта «Экстра». Метод основан на последовательной кристаллизации солей, входящих в состав природного рассола - хлорида калия, хлорида натрия, хлорида магния, хлорида кальция и сульфата магния. Для получения качественного хлорида натрия фармакопейного нами предложен автоматизированный комплекс, состоящий из сонолюминисцентного датчика, опускаемого непосредственно в скважину, сонолюминисцентного спектрометра на базе атомно-абсорбционного спектрометра AAS-3 (Германия) и вакуум-выпарного аппарата, усовершенствованной конструкции с автоматикой настройки параметров работы на изменившийся состав рассола. Передача аналитического сигнала от датчика к сонолюминисцентному спектрометру осуществляется на частотах 500-600 МГц, а к аппаратуре управления вакуум-выпарным аппаратом аналитическая информация передается на частотах 650-800 МГц. Обновление пробы рассола в измерительной камере датчика и последующее измерение происходят каждые 25 минут, что соответствует технологическим циклам подачи рассола в вакуум-выпарные аппараты. Причем, результаты анализа, предшествуют технологическому циклу, что позволяет вовремя автоматически скорректировать параметры работы вакуум-выпарного аппарата. Кроме того, на стадии кристаллизации хлорида натрия на систему воздействовали ультразвуком частотой 550 кГц – 1,0 МГц, что позволяет получать хлорид натрия по содержанию сульфат-ионов полностью соответствующего требованиям. Однако, отбор хлорида натрия фармакопейного на стадии кристаллизации в количестве 25 % от получаемой поваренной соли не позволяет получать по содержанию сульфатов поваренную соль сорта «Экстра» (не более 0,20%), получаемая соль соответствует поваренной соли высшего сорта (содержание сульфатов должно быть не более 0,80 %). Оптимальная интенсивность ультразвука должна быть 0,05-0,10 Вт/см<sup>2</sup>. Положительное действие ультразвука объясняется увеличением скорости кристаллизации, возрастанием количества центров кристаллизации, изменением характера кристаллизации вследствие изменения структуры раствора. Использование импульсного ультразвука позволяет уменьшить содержание сульфатов в хлориде натрия фармакопейном по сравнению с использованием обычного ультразвука в 2 раза, что по нашему мнению связано с увеличением мощности акустических течений при использовании импульсного ультразвука. При этом использовали медицинский ультразвуковой аппарат SONOPULS(R) (Сонопульс) 590. Положительный эффект наблюдался для всех возможных режимов работы данного аппарата. Экспериментально установлено влияние на интенсивность сонолюминесценции концентрации хлорида натрия, частоты УЗ и его интенсивности. При увеличении частоты УЗ интенсивность сонолюминесценции уменьшается. Высокочастотный УЗ позволяет определять содержание основного вещества в рассолах методом сонолюминесцентной спектроскопии с лучшими метрологическими характеристиками. При этом метод сонолюминесцентной спектроскопии уступает по метрологическим характеристикам гравиметрическому методу, но значительно превосходит его в экспрессности и позволяет проводить анализ в автоматическом режиме. Применение импульсного ультразвука, по сравнению с обычным, позволило уменьшить расход электроэнергии в 2,5-3,5 раза. Проведенные испытания работы автоматизированного комплекса показали возможность получения качественного продукта хлорида натрия, полностью удовлетворяющего требованиям ФС 42-2572-88. Следует отметить, что хлорид натрия фармакопейный полученный по традиционной технологии содержит барий, определяемый экстракционным атомно-абсорбционным методом, хотя его содержание и удовлетворяет требованиям фармакопейной статьи. Мы считаем, что хлорид натрия фармакопейный, полученный по нашему методу более безопасен и технологичен, т.к. позволяет получать хлорид натрия фармакопейный на стадии кристаллизации хлорида натрия в вакуум-выпарных аппаратах при производстве поваренной соли.

## ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО ИСКРЕНИЯ

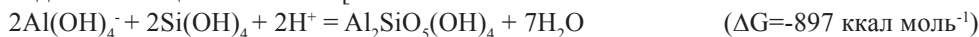
Калиниченко О.А., Гуревина Н.Л., Снежко Л.А.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, Украина  
e-mail: lsnizhko@mail.ru

Работа посвящена анализу вероятных химических реакций и модельному расчету фазового состава покрытий, полученных на алюминии и магнии в силикатных электролитах  $[0,05 \text{ M KOH} + x \text{ M Na}_2\text{SiO}_3 \text{ (} x = 0 \div 0,04)]$  методом электролитического плазменного окисирования (ПЭО). При анодировании в алюминатных электролитах основными тугоплавкими продуктами являются шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_2\text{Mg}$ , в силикатных - смеси  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . При наличии в растворах боратов или полифосфатов в покрытиях можно обнаружить фазы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  и  $\text{AlPO}_4$ . При анодно-искровом окисировании в аммиачно – фосфатных растворах основным компонентом покрытий была гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , а средний состав пленки представлял собой смесь  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \times 0,11 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . В состав покрытий входят также элементы компонентов сплавов, эжектированные в зону реакции. С ростом концентрации силиката и алюмината натрия содержание силлиманита ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) и муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) возрастает. Так появление кристаллических модификаций муллита и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в ПЭО покрытиях возможно лишь при увеличении концентрации силиката с 3-5 до 10 г/л. При этом доля кристаллической фазы составляет около 30% общей массы покрытия, а остальная его часть представляет собой аморфную смесь оксидов алюминия и кремния

По имеющимся литературным данным достаточно сложно проследить связь между концентрацией компонентов электролитов и химическим (фазовым) составом получаемых покрытий, что резко снижает предсказуемость результатов при использовании технологии ПЭО. В связи с этим в настоящей работе была предпринята попытка расчетным путем предсказать фазовый состав покрытий в зависимости от концентрации электролита.

Растворимые формы кремнезема и алюминат-ионы могут образовывать в приэлектродном пространстве коллоидные частицы галлоизита [:



Образование обогащенного кремнеземом алюмосиликата заметно понижает его растворимость и стимулирует осаждение аморфного  $\text{SiO}_2$ , что, возможно, и является основной причиной анодной пассивации алюминия в щелочных силикатных растворах.

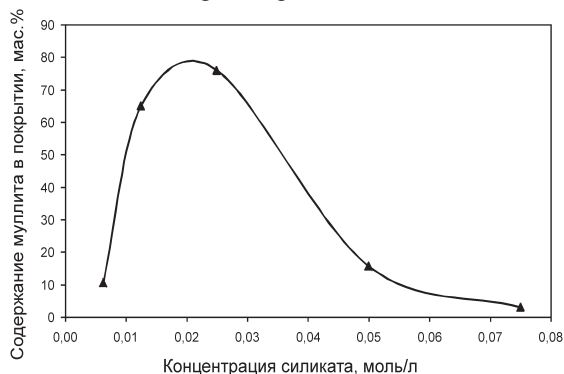


Рис. Зависимость содержания муллита в покрытии от концентрации силиката натрия в электролите

Было установлено, что при температуре искр ( $\sim 2000^\circ\text{C}$ ) возможно химическое взаимодействие между оксидной пленкой и веществами, адсорбированными из электролитов при этом формирование алюмосиликатных соединений на поверхности алюминия происходит в результате взаимодействия ионных форм металла с растворимой формой кремнезема, а также за счет адсорбции последней на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Расчетным путем показано, что рост концентрации силиката в электролите увеличивает содержание муллита в ПЭО покрытии и степень превращения оксида алюминия в муллит (7-70%), а экстремальный характер расчетной зависимости качественно подтверждается экспериментальными данными. Путем обработки независимых экспериментальных данных показано, что доля муллита в покрытии достигает максимума (до 40%) при концентрации силиката в растворе 0.015 М.

**ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЫ ДИТЕТРАДЕЦИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И ЭТОНИЯ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ИНДИКАТОРОВ**

Камнева Н.Н., Быкова О.С., Харченко А.Ю., Шеховцов С.В.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

e-mail: kamneva@karazin.ua

Катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) с двумя углеводородными радикалами образуют в воде крупные суспензии, состоящие из бислоев или/и везикул. Растворы таких ПАВ используются как биомиметики для моделирования поведения биологических мембран [1]. Для исследования нами были выбраны дитетрадецилдиметиламмоний бромид (рис. 1а) и 1,2-этилен-бис-(*N*-децилоксикарбонилметил-*N,N*-диметиламмоний) дихлорид или Этоний (рис. 1б).

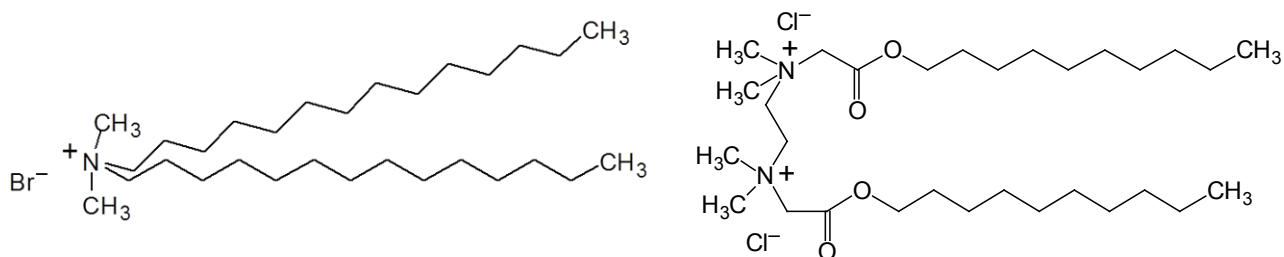


Рис. 1 Структурные формулы «двухвостых» ПАВ: а) дитетрадецилдиметиламмоний бромид; б) Этоний

Линейный размер частиц определяли методом рассеяния света. Так, дитетрадецилдиметиламмоний бромид (ДТДДАБ) в водном растворе образует частицы диаметром 260 нм, а Этоний – 30 мкм.

Для исследования характера микроокружения молекул или ионов, связанных мицеллами, часто используют молекулярный зонд – индикатор [2], – который располагается в области Штерна псевдофазы и изменением своего значения  $pK_a$  сигнализирует об изменениях, происходящих в мицеллярной системе под влиянием различных факторов. Равновесия многих индикаторов хорошо изучены как в водных средах, так и в мицеллярных растворах традиционных катионных ПАВ типа бромида гексадецилтриметиламмония, поэтому они являются удобным инструментом для исследования изменений в мицеллярных растворах менее изученных ПАВ.

В данной работе были определены значения  $pK_a$  следующих красителей: бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, бромкрезолового пурпурного, сульфифлуоресцеина, метилового оранжевого, индикатора Райхарда при помощи спектрофотометрического метода с потенциометрическим контролем pH непрерывной (водной) фазы. Концентрация Этония в рабочих растворах составляла  $c = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ионная сила раствора  $I = 0.05$  моль/л (NaCl), а концентрация ДТДДАБ:  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, ионная сила раствора  $I = 0.01$  моль/л (NaBr).

Снижение значений  $pK$  и сдвиг полос поглощения в максимуме по сравнению с соответствующими значениями в воде связаны с локализацией анионов индикаторов вблизи положительно заряженных ионных групп ДТДДАБ и Этония в слое Штерна.

*Авторы выражают благодарность директору Опытного производства ИОХ НАНУ В.Д. Гринюку за предоставления образца Этония.*

1. Логинова Л.П. Ионметрия в организованных растворах поверхностно-активных веществ / Л.П. Логинова // Вісник Харк. нац. ун-ту. № 626, Серія Хімія. – 2004.– Вип. 11 (34). – с. 179-194.
2. Мчедлов-Петросян Н.О., Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд. Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, 2004, - 326 с.

**О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ФУЛЛЕРИТА СМЕСИ  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛУЧА ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРА**

Касумов М.М., Вьюнов О.И.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: kasumova@meta.ua, vyunov@ionc.kiev.ua.*

В литературе встречались вопросы о природе изменчивости масс-спектра фуллеренов.

Данная работа посвящена изучению превращений, протекающих на поверхности фуллерита в процессе регистрации масс-спектра фуллеренов с отрицательным зарядом под действием луча лазера.

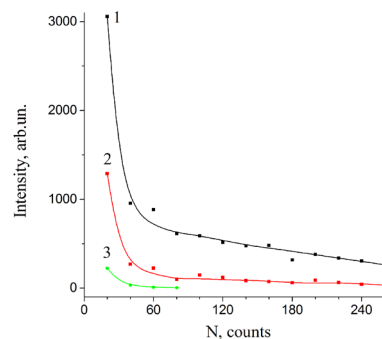
Цель работы - определить природу структурных изменений фуллерита при нагреве под действием луча лазера.

Исследовался масс-спектр образца фуллеренов, синтезированных при величине тока дуги 100 А, с расходом гелия  $q = 2 \text{ cm}^3/\text{s}$  при давлении  $p \approx 0,11 \text{ МПа}$ . Фуллерены из сажи экстрагировались в бензоле, образцы фуллерита готовились на Al-подложке. Масс-спектры были получены на времяпролетном масс-спектрометре AutoFlex (Bruker, Germany) с  $N_2$ -лазером ( $\lambda=337 \text{ nm}$ ), с длительностью лазерного импульса  $\tau_0 = 3 \text{ ns}$ . Оптимальный уровень мощности луча лазера для получения масс-спектра фуллеренов подбирался экспериментально. В предварительных опытах установлено, что при потности мощности  $W_0 \approx 0,1 \text{ MW/cm}^2$  фоновые структуры имеют уровень до 5 % от величины пика  $C_{60}$ . Для определения температуры поверхности фуллерита использовалась формула из работы [1], которая показывает, что при сублимации фуллерита смеси, включающей  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , температура поверхности фуллерита имеет величину:

$$T = 1032 / [0,35 + \lg(I_{60}/I_{70})], \quad (1)$$

где  $I_{60}/I_{70}$  – величина отношения пиков  $C_{60}$  и  $C_{70}$  масс-спектра.

На рис. 1. представлены пики наноструктур  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и  $C_{60}O$ , взятые из 13 масс-спектров, которые были зарегистрированы с единой точки образца фуллерита при  $W = 0,12 \text{ MW/cm}^2$ . Расчет по данным первых точек масс-спектра рис.1 по формуле (1) показал, что температура поверхности образца имеет величину  $T \approx 1045 \text{ K}$ , что значительно выше температуры димеризации фуллеренов [2].



*Рис. 1. Зависимость величины пиков фуллеренов  $C_{60}^-$  - кривая 1,  $C_{70}^-$  - кривая 2,  $C_{60}O^-$  - кривая 3 от числа  $N$  импульсов лазера; энергия в импульсе  $q = 3,5 \text{ }\mu\text{J}$ ,  $f = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau^* = 30 \text{ ns}$  – задержка извлекающего напряжения.*

На рис. видно, что кривые 1 и 2 сходны по форме: пики линий уменьшаются с увеличением числа импульсов лазера. Кривая 1 и кривая 2 по крутизне спада разделяются на два участка. Начальный, наиболее крутой участок спада кривой 1 и кривой 2 рис., соответствует десорбции с наименьшим порогом по энергии. Таким процессом является деградация кристаллитов фуллерита смеси. Для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  энтальпия сублимации кристаллитов равна  $q_1 = 1,88 \times (1 \pm 0,02) \text{ eV}$  и  $q_2 = 2,0 \times (1 \pm 0,02) \text{ eV}$  [3, 4] соответственно. Далее происходит переход на второй, пологий участок спада кривой 1 и кривой 2 рис. 1. На этом участке интенсивность испарения определяется процессом с наибольшим порогом, деградируют фуллерены. Энергия атомизации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соответственно равна  $q_1^* = 7,4 \text{ eV}$  и  $q_2^* = 8,1 \text{ eV}$  [3, 4]. Обработанный лучом лазера участок образца после масс-спектрометрии приобретает темно-коричневый оттенок, заметен тонкий слой налета сажи. Это показывает, что под действием энергии луча лазера фуллерены испытывают фазовый переход в стабильную фазу – аморфную составляющую – графит. Фрагменты фуллеренов экранируют, уменьшают эффективную поверхность образца, образуется пологий участок кривой 1 и кривой 2. Для количественной оценки модели процесса рис. 1 по данным кривой 1 и кривой 2 проводился расчет. Экспериментальную величину крутизны спада кривой для кластера  $C_n$  определялись из соотношения:  $F_n = \Delta A_n / \Delta t_n$ , где  $\Delta A_n$  - изменение величины пика спектра данного кластера за интервал времени  $\Delta t_n = k \times \Delta N_n$ , где  $k$  - коэффициент,  $\Delta N_n$  - число импульсов за данный интервал времени  $\Delta t_n$ . Отношение величин крутизны спада на первом и втором участке ( $M_n$ ) получается из соотношения:  $M_n = F_{n1}/F_{n2}$ , где  $F_{n1}$ ,  $F_{n2}$  – величины крутизны спада на первом и втором участках соответственно. Экспериментальные величины относительного уменьшения крутизны спада на рис. 1 имеют величины:

$$\text{кривая 1 фуллерена } C_{60} - M_{60} = F_{60,1} / F_{60,2} = 37, \quad (2)$$

$$\text{кривая 2 фуллерена } C_{70} - M_{70} = F_{70,1} / F_{70,2} = 51. \quad (3)$$

Величины (2) и (3) соответствуют также отношению пороговых величин данных структур. В этом случае имеем для фуллерита  $C_{60}$ :  $q_1^*/q_1 = 3,94$ , для фуллерита  $C_{70}$ :  $q_2^*/q_2 = 4,05$ .

Таким образом, рассчитанные по экспериментальным кривым рис.1 величины крутизны спада кривой 1 и кривой 2 из равенств (2) и (3) находятся в соответствии с отношением пороговых величин деградации кристаллита / кластера фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

1. Касумов М.М., Вьюнов О.И. / В печати. ЖТФ.
2. Шестаков А.Ф. / Рос. хим. жур. 2007. Т. LI, № 5. С.121-129.
3. Сидоров Л.Н., Юровская М.Л., Борщевский Л.Я. и др./ Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
4. Piacente V., Gigli G., Scardala P., Giustini A., Ferro D. / J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. № 38. P.14052–14057.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ  
С ПОЛЫМ ЭЛЕКТРОДОМ В ПОТОКЕ РАБОЧЕГО ГАЗА**

Касумов М.М., Покропивный А.В., Соломенко О.В.

*ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины, ИПМ им.И.Н.Францевича НАН Украины,  
КНУ им.Тараса Шевченка, Киев, Украина  
e-mails: kasumov@meta.ua, apokr@mail.ru, elanka@ukr.net*

За последние десятилетия на использовании уникальных свойств фуллеренов [1-3] как основного элемента функциональных композиций созданы новейшие нанотехнологии. Для их широкого воплощения разрабатываются экономичные и экологически чистые методы и устройства для синтеза фуллеренов. В новых разработках больше внимания, по-видимому, может быть уделено тяжелым фуллеренам  $C_n$ , где  $n \geq 84$ , которые имеют преимущество по сечению и энергии сродства к электрону по сравнению с известными и используемыми  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Цель данной работы - показать особенности процесса образования фуллеренов методом дугового разряда с полым электродом в потоке рабочего газа.

1. Дуговой синтез фуллеренов является многоактным процессом, полная теория которого не завершена. По общим представлениям формирование фуллерена  $C_j$  проходит в разрядном пространстве при температуре 2000–5000 К в результате столкновений при диффузионном движении. Условно синтез фуллеренов представляется в виде последовательности актов подсоединения кластеров  $C_k$ ,  $C_i$  и с учетом (релаксации кинетической энергии частиц) обратных процессов – отжиг кластеров  $n_f \cdot C_f$  по обобщенной схеме:

$$C_j = C_k + \sum_i n_i \cdot C_i - \sum_f n_f \cdot C_f \quad (1)$$

где  $C_k$  – исходный кластер фуллерена, образованный в межэлектродном пространстве, коэффициенты  $n_i$ ,  $n_f$  – целые числа, суммирование кластеров в (1) проводится по индексам  $i$ ,  $f$ . По схеме, аналогичной (1), на условной траектории развиваются также параметры формирования фуллерена  $C_j$  из суммы отдельных отрезков:  $T_j = \sum_i t_{Ci}$  – общая длительность процесса и  $L_j = \sum_i l_{Ci}$  – длина пути формирования. В дуговом разряде диффузионный характер движения в пространстве со спадом температуры от радиуса дает разброс кластеров по параметрам траектории, по массе и качеству продукта; в обычном дуговом разряде большую долю продукта (> 50%) составляет аморфная составляющая.

Из анализа общих представлений было предположено, что продукт другого качества может быть получен в пространстве с высокой температурой, в котором обеспечивается большая условная длительность и длина траектории формирования фуллеренов.

2. В работах [4, 5] дуговой синтез проводился на разрядном устройстве: первый электрод Ø6 мм из графита для эмиссионного спектрального анализа, второй электрод из графита - полость Ø15 мм, h15 мм с отверстиями - щелями, через которые в полость вводится рабочий газ (*He*). Для выполнения условий, возникших из общих представлений, использовалось устройство, центрирующее полость относительно первого электрода. В этом разряде условная длина пути и длительность формирования фуллеренов были увеличены за счет того, что образование и формирование фуллеренов по схеме (1) проходит в полости под действием созданного рабочим газом газоплазменного ( $T \approx 3000$  К) турбулентного потока. Продукт синтеза, как обычно, осаждался на охлаждаемой стенке разрядной камеры, но собранный со стенки продукт синтеза в бензоле не имел аморфный осадок. В опытах было установлено, если расходимый электрод не сцентрирован или поток рабочего газа неравномерен по окружности, то возникает ассиметричный поток испарения, нарушается формирование фуллеренов, и в продукте преобладает сажа.

Анализ продукта в твердой фазе (фуллерите) проводился на времяпролетном масс-спектрометре AUTOFLEX<sup>®</sup> PLRF 20 с импульсным  $N_2$ -лазером (Германия). Приведенный в работе масс-спектр был получен при токе разряда  $I = 70$  А. В масс-спектре величины пиков фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$ , ...,  $C_{150}$  соотносятся как: 100, 57, 78, ..., 6. Спад огибающей пиков масс-спектра фуллеренов с увеличением числа атомов в кластере является обычным. Однако в разряде с полым электродом спад величин пиков меньше, и пик  $C_{84}$ , как было отмечено, превышает величину пика  $C_{70}$ . Особенность показывает, что структура кластера  $C_{84}$  образована оптимальным числом электронных, имеющих трехмерную структуру, ковалентных связей. В результате получен кластер  $C_{84}$  более прочный по сравнению с другими фуллеренами.

Конструкция разрядного устройства с полым электродом подробно описана в работе [5]. Для фуллеренов, зафиксированных масс-спектрометром, там же приведены результаты расчета величин энергии сродства к электрону  $SЭ$ , энергии ионизации  $ЭИ$  и дано объяснение наблюдаемым отличиям масс-спектров фуллеренов с положительным и отрицательным зарядом. В расчетах использовались данные для  $C_{60}$  [6].

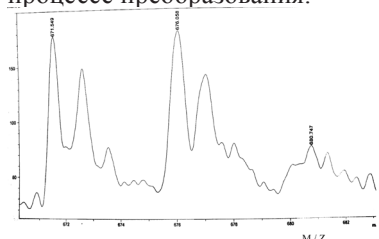
1. Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн. / ДАН СССР.-1973.-Т.209.-С. 610-612.
2. Kroto H.W., Heath I.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smally R.E. / Nature.-1985.-Vol.318.-P.162-163.
3. Kratschmer W., Lowell D. Lamb, Foristropulos K., Donald R. Huffman. Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon. / Nature.-1990.-Vol.347.- №6291.-P.354-358. Chem. Phys. Letter 170, 167-170 (1990).
4. Касумов М.М., Покропивный В.В. / ЖТФ.-2007.- Т.77, вып.7.-С.196-198.
5. Касумов М.М., Соломенко О. В. On the path of fullerene formation in hollow arc discharge electrode plasma. / Вісник КНУ ім.Тараса Шевченка, серія фіз.-мат. науки.- 2012, № 1,С. 267-270.
6. Фуллерены./Л.Сидоров, М.Юрковская и др.-М.:Изд-во «Экзамен», 2005.-688с.

ИЗОМЕРЫ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР И ГРАФЕНОФУЛЛЕРЕНА

Касумов М.М.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: kasumov@meta.ua

Начальная стадия роста углеродных кластеров исследована в модельных лазеро-химических опытах [1, 2], где было показано последовательное преобразование углеродных кластеров в результате столкновений и подсоединения атомов и малых кластеров  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  до линейной цепочки  $C_{10}$ . Далее при диффузионном движении в столкновениях структуры преобразуются в кольца, мультикольца с числом атомов углерода  $n > 44$ , которые при подогреве (в дуговом разряде, лучом лазера) преобразуются в кластер в виде замкнутого каркаса – фуллерен. Расчеты в значительной степени подтверждены экспериментом. С другой стороны, теории [3-5] предполагались для изучения последующих стадий формирования фуллеренов. Действительно, теории предсказывают конечный результат синтеза, но также не дают картину процесса и конкретных морфологических характеристик структур в процессе преобразования.



Цель данной работы – определить структурные особенности и свойства, незавершенных фуллереноподобных кластеров. Термин “незавершенные” относится к структурам  $C_{50}$ ,  $C_{52}$ , ...,  $C_{58}$ , эквивалентным термином которых являются “предшественники” фуллерена  $C_{60}$ . Подобные структуры имеют фуллерены  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  и др. Незавершенные структуры образуются в условиях “контактной графитовой дуги”, для которой характерна малая величина межэлектродного расстояния ( $d < 2$  мм) [6] и радиуса камеры.

Рис.1. Фрагмент масс-спектра с кластером  $C_{56}$  и его изомеры;  $m/z$  первых пиков: 671.549, 676.058, 680.300.

В работе было проведено масс-спектрометрическое исследование структур, полученных в ограниченных условиях синтеза фуллеренов. Масс-спектр имел 10 аномалий. Один из них приведен на рис.1. Это фрагмент масс-спектра с фуллереном  $C_{56}$  и два изомера. Как видно, в каждом из изомеров выделяются 4 линии изотопности. Основной пик  $C_{56}$  имеет  $m/z = 671.549$  а.е.м., первый изомер отстоит от основного на величину  $\Delta m/z_1 = 676.058 - 671.549 = 4,509$  а.е.м., второй изомер отстоит на величину  $\Delta m/z_2 = 8.75$  а.е.м. Из других отметим: основной пик  $C_{58}$  имеет  $m/z = 695.603$  а.е.м., и  $\Delta m/z = 4.55$  а.е.м. до изомера. Для  $C_{68}$  изомер отстоит на  $\Delta m/z = 4.42$  а.е.м.

Из масс-спектра были определены величины отличия первых пиков изомеров. От пика основного кластера первый и второй изомеры отстоят соответственно на величины:

$$\Delta m/z_1^* = 4.5 \pm 0,2 \text{ а.е.м. и } \Delta m/z_2^* = 8,7 \pm 0,2 \text{ а.е.м.} \quad (1)$$

В условиях обычной атмосферы недоформированные кластеры гидрируются [7], и если степень гидрирования 4 или 8, то первые пики гидрированных структур отличаются от такого пика основного фуллерена на величины:

$$\Delta_1 = 4H = 4,03176 \text{ а.е.м. и } \Delta_2 = 8H = 8,06342 \text{ а.е.м.} \quad (2)$$

Отличие величин из равенств (1) и (2) для первого и второго изомеров составляет:

$$\Delta_1^* = 0,4 \pm 0,2 \text{ а.е.м. и } \Delta_2^* = 0,7 \pm 0,2 \text{ а.е.м.} \quad (3)$$

Величины отклонения в равенствах (3) превышают экспериментальную ошибку, и, по-видимому, связаны с гидрированием недоформированных фуллеренов, элементом которых являются карбиновые цепочки, связывающие спаренные 5- и 6-угольники, как и в [8]. Но в [8], цепочки двухатомные. На рис.2 дана схема гидрированного фрагмента гипотетической фуллереноподобной структуры с двумя оборванными С-С связями в соседних 6-угольниках графита. При гидрировании фрагмент, как показано в равенстве (2), увеличивается на величину  $\Delta m/z = 4H$ . Расчеты из геометрии длин связей структур рис.2 дают величины  $L = 1,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $Q = 1,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , равные связям в графене.

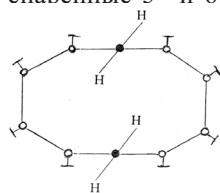
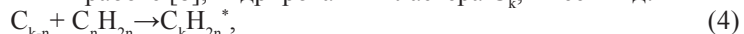


Рис.2. Фрагмент гипотетического кластера, модифицированного 4 атомами водорода.

С учетом соотношений (1) – (3) схема изомеризации и, в отличие от чисто углеродных структур численно моделированных в работе [8], гидрирования кластера  $C_k$ , имеет вид:



где число  $n = 2$  или 4 соответствует числу атомов углерода в карбиновых цепочках.

Полагается, что схема (4) при  $n = 2$  дает изомер фуллереноподобной структуры, приведенной на рис.1.

Таким образом, в фуллереноподобной структуре с незавершенными С-С связями, или на завершающей стадии сборки, сочетаются структурные элементы графена с одной или двумя спаренными карбиновыми одноатомными цепочками. Для структур условно применимы термины паракарбино- и параграфено-фуллерен.

1. von Helden G., Gotts N., Bowers M. /Nature.-1993.-V.363. P.60-63.
2. Hunter J., Fye J., Jarrold F. Carbon rings. /J. Phys. Chem.-1993.-Vol.97.- P. 3460-3462.
3. Александров А.Л., Беданов В.М., Мороков Ю.Н., Швейгерт В.А./ЖСХ.-1996.-Т.37, №4.-С.664-681.
4. Т.Ю.Астахова, Г.А.Виноградов, Ш.А.Шагинян./ЖФХ.-1997.-Т.71,№2.-С.310-312.
5. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А./ЖТФ.-2002.-Т.72, вып.5.-С.121-129.
- 6.АфанасьевД.,Блинов И.,Богданов А.,Дюжев Г.,Карагаев В.,Кругликов А./ЖТФ.1994.-Т.64.-В.10.-С.76-90.
7. Касумов М.М., Осауленко Л.В., Покропивный В.В./Укр. хим. жур.- 2007.-Т.63, вып.12.- С.77 - 82.
8. Подливаев А.И., Опенов Л.А./ Физика твердого тела.-2012.-Т.54, вып.8.-С.1614-1618.

## КОМПЛЕКСИ СРІБЛА З ГЛІЦИНОМ ЯК ПРЕКУРСОРИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОНОДИСПЕРСНИХ СФЕРИЧНИХ НАНОЧАСТОК

Кишеня Я.В., Манорик П.А.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: kishenya\_y@ukr.net*

Метою дослідження було дослідження складу та стійкості комплексів срібла з гліцином в рекомендованих ІЮПАК стандартних умовах та з'ясування впливу складу та стійкості комплексів, їх відносних концентрацій в розчині на перебіг процесів їх відновлення тетрагідродоборатом та формування наночастинок срібла, на розміри одержаних наночастинок срібла та стабільність одержаних розчинів наночастинок при їх зберіганні.

Методом рН-потенціометричного титрування з використанням програми Hyperquad 2006 було визначено константи стійкості комплексів срібла з гліцином. З використанням, з використанням одержаних констант та програми species були побудовані діаграми розподілу іонів срібла між комплексними частками для розчинів з різним співвідношенням  $\text{Ag}:\text{Gly}$  (1-100) при різних значеннях рН (2-12), з яких були визначені виходи комплексів різного складу та визначено умови (рН,  $\text{Ag}:\text{Gly}$ ), за яких можна досягти домінування в розчині комплексу певного складу, з якого відновленням тетрагідродоборатом натрію одержували колоїдні розчини наночастинок срібла. Зазначені розчини було досліджено методом електронної спектроскопії у видимій області (спектри ППР), а одержані з них наночастки – методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ).

Встановлено, що в системах срібло – гліцин утворюються комплекси  $\text{Ag}(\text{HGly})$ ,  $\text{Ag}(\text{Gly})^+$ ,  $\text{Ag}(\text{Gly})_2^-$ , які характеризуються відповідними константами стійкості  $\lg K_{\text{Ag}(\text{HL})}^{\text{Ag}} = 0.73$ ,  $\lg K_{\text{AgL}}^{\text{Ag}} = 3.46$ ,  $\lg \beta_{\text{Ag}(\text{L})_2}^{\text{Ag}} = 6.81$ .

В розчині із співвідношенням  $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Gly}}=1:20$  при рН=2-7 домінуючими частками є  $\text{Ag}(\text{aq})^+$ . При рН=7 поряд з  $\text{Ag}(\text{aq})^+$  (77%) в розчині також присутні комплекси  $\text{AgGly}$ (13%),  $\text{AgHGly}$ (10%). При збільшенні рН розчину відбувається перерозподіл іонів срібла між комплексами різного складу і при рН=10 виходить їх складають 0,1% ( $\text{Ag}(\text{aq})^+$ ), 3,3% ( $\text{Ag}(\text{Gly})^+$ ), 96,6% ( $\text{Ag}(\text{Gly})_2^-$ ). При відновленні срібла тетрагідродоборатом натрію в системі  $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Gly}}:C_{\text{NaBH}_4}=1:20:1,3$  при рН=7 в спектрах ППР спостерігалось три смуги ( $\lambda_{\text{макс}}=380$  нм, 427нм, 614нм), що може відповідати утворенню наночастинок в трьох розмірних діапазонах. Дійсно, згідно даних ПЕМ, утворюються наночастки «малі» ( $\langle d \rangle = 20$  нм, 71%), «великі» ( $\langle d \rangle = 28$  нм, 29%) і агрегати (які не обраховувались). Це пояснюється тим, що редокс-потенціали комплексів різного складу відрізняються, константи швидкостей процесу відновлення для них також відрізняються. Завдяки цьому наявність в розчині декількох прекурсорів з певним співвідношенням їх концентрацій призводить до утворення наночастинок різного розміру, відсотковий вміст яких відрізняється. Це узгоджується з результатами, одержаними при відновленні срібла в системі  $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Gly}}:C_{\text{NaBH}_4}=1:20:1,3$  при рН=10, де домінуючим є комплекс  $\text{Ag}(\text{Gly})_2^-$  (96,6%), а інші комплекси присутні в невеликій кількості (0,1% ( $\text{Ag}(\text{aq})^+$ ), 3,3% ( $\text{Ag}(\text{Gly})^+$ ). В спектрах ППР для такого розчину спостерігається досить вузька смуга з плечем, яка складається з двох смуг ( $\lambda_{\text{макс}} = 383$  нм, 430 нм), що свідчить про утворення наночастинок  $\text{Ag}$  в двох розмірних діапазонах. Згідно результатів обрахунку мікрофотографій ПЕМ тут утворюються наночастки «малі» ( $\langle d \rangle = 10$  нм, 31%) та «великі» ( $\langle d \rangle = 16$  нм, 69%), при цьому агрегати не утворюються.

Збільшення кількості відновника призводить до зменшення розміру наночастинок та дисперсії їх за розмірами. Так отримані з системи  $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Gly}}:C_{\text{NaBH}_4}=1:20:6,9$  (при рН=7) наночастки згідно даних ППР та ПЕМ знаходяться в двох розмірних діапазонах («малі» ( $\langle d \rangle = 8$  нм, 70%) та «великі» ( $\langle d \rangle = 12$  нм, 30%)) і мають сферичну форму. При цьому середні значення діаметру «малих» і «великих» наночастинок значно менші, ніж одержаних в системі  $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Gly}}:C_{\text{NaBH}_4}=1:20:1,3$  при рН=7. При рН=10 в системі  $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Gly}}:C_{\text{NaBH}_4}=1:20:6,9$ , на відміну від системи  $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Gly}}:C_{\text{NaBH}_4}=1:20:1,3$ , утворюються більш дрібні наночастки лише одного розмірного діапазону середній діаметр яких становить 7 нм.

Показано, що розмір та кількість розмірних діапазонів наночастинок  $\text{Ag}$ , їх відносний вміст в розчині залежать від виходів прекурсорів (комплексів  $\text{Ag}^+$  з гліцином). Найменші за розміром частки утворюються з найбільш стійких комплексів.

## НОВИЙ МЕТОД ОЦІНКИ АКТИВНОСТІ АНТИОКСИДАНТІВ (СПОСІБ ТА СУБСТРАТ)

Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л., Пехньо В.І.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail l\_koval@ionc.kiev.ua

З метою протиокисної стабілізації продуктів і матеріалів, що містять органічні сполуки (палив, мастильних олів, технічних та харчових жирів, полімерів, продуктів хімічної, парфумерної промисловості, медикаментів та інше) широко використовують різноманітні інгібітори радикально-ланцюгових окиснювальних процесів (антиоксиданти). Серед останніх викликають увагу координаційні сполуки перехідних металів. Це пов'язано з тим, що вони нарівні з каталізом обриву ланцюгів окиснення та розкладу гідропероксидів одночасно поліпшують ряд важливих експлуатаційних властивостей органічних матеріалів (наприклад, протизношувальні, мийно-диспергуючі антифрикційні, тощо), тобто виступають їх поліфункційними компонентами (присадками) [1]. В зв'язку з цим актуальним є пошук нових металокомплексних сполук - антиоксидантів.

Для вирішення цієї задачі нами розроблено новий метод визначення стійкості проти окиснення органічних субстратів та антиоксидантних властивостей речовин шляхом прискореного окиснення при підвищених температурах [2]. Суть методу полягає у визначенні індукційного періоду окиснення, який є проміжком часу між моментом, коли проба досягає заданої температури і моментом, коли різко починає падати тиск окисника в герметичній системі вимірювань.

За літературними даними, для дослідження активності антиоксидантів, в якості субстрату використовують метиловий естер лінолевої кислоти або саму кислоту. Ці речовини є дорогими, ціна складає близько 12 € за один грам, або 30 € на одне вимірювання (2,5 г). В той же час відомо, що розбавлення цих речовин силіконовою оливою до 50 % не впливає на значення індукційного періоду окиснення [3].

Рослинні олії є тригліцеридами ненасичених жирних кислот. Шляхом метаноліза соняшникової олії, в присутності метилату натрію як каталізатора, можна одержати суміш метилових естерів цих кислот (біодизель). Методом хроматографії нами доведено, що після дворазової вакуумної дистиляції продукт є сумішшю переважно олеїнової та лінолевої кислот, причому вміст останньої завжди більше 50 %. Природні антиоксиданти (токоферол та інш.) повністю відділяються від дистиляту. Враховуючи, що відносна швидкість окиснення естерів (метилового і етилового) лінолевої кислоти у 41 раз більша за швидкість окиснення естерів олеїнової кислоти [4], цю суміш можна використовувати для дослідження активності антиоксидантів, практично як чистий метиллінолеат.

Достовірність даного припущення підтверджують результати визначення індукційного періоду окиснення зазначеного субстрату в присутності *трет*-бутилкатехолу. Останній було обрано як один з ефективних антиоксидантів, що широко застосовується в науковій практиці для подібних досліджень [5] і дозволяє одержувати відтворювані результати. З точки зору координаційної хімії ця органічна сполука представляє інтерес як проліганд. Для комплексів перехідних металів з *трет*-бутилкатехолом можна очікувати синергізму антиоксидантної активності.

Експерименти проводили при 110 °С і різних концентраціях антиоксиданту (50, 100, 200, 300, 400, 500 м.ч.); в однакових умовах проводили два послідовні вимірювання. Встановлена залежність індукційного періоду окиснення субстрату від концентрації антиоксиданта має лінійний характер з високим значенням коефіцієнта кореляції ( $R^2 = 0,9805$ ). Це свідчить, що розроблений субстрат не поступається за своїми властивостями широко вживаному в аналітичній практиці метиллінолеату і є придатним для практичного застосування. Перевагою розробленого субстрату є його відносно низька собівартість (близько 2 гривень за один грам при виготовленні в лабораторному масштабі) порівняно з метиллінолеатом.

[1] Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Коорд. химия. – 1983. – Т.9. – С. 1155 – 1181.

[2] Дзюба В.І., Козачков С.Г., Коваль Л.І., Коробко С.В., Пехньо В.І. Заявка на винахід № а 2012 08194, дата подання 04.07.2012.

[3] Nakatani N., Tachibana Y., Kikuzaki H. JAOS. – 2001. - V. 78. – P. 19 - 23.

[4] Knothe G. Fuel Processing Technology. – 2005. – V. 86. – P. 1059– 1070.

[5] Xi F., Barclay L.R.C. Can. J. Chem. – 1998. – V. 76. – P. 171 – 182.

## ЕКВІВАЛЕНТНІ СХЕМИ ІМПЕДАНСІВ Pt, Ir і Ni В ОБЛАСТІ ЇХ АНОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

Кузнєцов О.О.,<sup>1</sup> Баранова Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дніпродзержинський державний технічний університет, E-mail: alkuz47@mail.ru

<sup>2</sup>Оттавський університет, E-mail: elena.baranova@uottawa.ca

Наночастинки **Pt**, **Ir**, **Ni** і сплави на їх основі використовуються в якості каталізаторів при анодному окисненні багатьох речовин. При дослідженні цих процесів електрохімічною імпедансною спектроскопією (EIS) виникає задача про синтез електричної схеми, еквівалентної імпедансу самого каталізатору при його анодній поляризації. Проте, ця проблема не зовсім розв'язана для макроелектродів з цих металів [1-4].

Метою цієї роботи є синтез електричної схеми, еквівалентної імпедансам полі кристалічних **Pt**, **Ir**, і **Ni** за даними EIS в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в області їх анодної поляризації.

На циклічних вольтамперограмах в області „подвійного електричного шару” Pt і Ir, а також в області пасивації Ni спостерігається анодний струм. Одночасно годографи імпедансів при цих потенціалах відхиляються від форми, характерної для годографа імпедансу ідеально поляризованого електрода – послідовного з'єднання резистора і ємності. Тому до запропонованої еквівалентної схеми імпедансу включили гілку, яка містить резистор  $R_2$ . Він паралельно підключений до гілки, що являє собою конденсатор, відповідний ємності подвійного електричного шару  $C_d$ . Оскільки експериментальний годограф значно відрізняється від півкола із центром на вісі абсцис, характерного для паралельного з'єднання ємності і резистора, до цієї схеми паралельно підключили ще одну гілку. При цьому виходили з того, що до її складу входить послідовне з'єднання не менше двох елементів. Нещодавно [5] для деяких таких сполучень елементів були отримані діагностичні координати, в яких у разі відповідності експерименту теорії спостерігаються лінійні залежності.

Для гілки з послідовним з'єднанням імпедансу Варбурга і ємності (рис.1) загальний імпеданс дорівнює:

$$Z = (1 - j)\omega^{-1/2} A + (j\omega)^{-1} C^{-1}, \quad (1)$$

де  $A$  - стала Варбурга.

Після незначних перетворень дістанемо:

$$Z' - jZ'' = (j\omega)^{-1} C^{-1}. \quad (2)$$

На рис.1 у логарифмічних координатах представлені результати обробки залишкових експериментальних частотних залежностей складових імпедансів **Pt**, **Ir**, **Ni** електродів, після попереднього визначення  $C_d$  і  $R_1$ . Отримані залежності свідчать про відповідність синтезованої електричної схеми експериментальним годографам

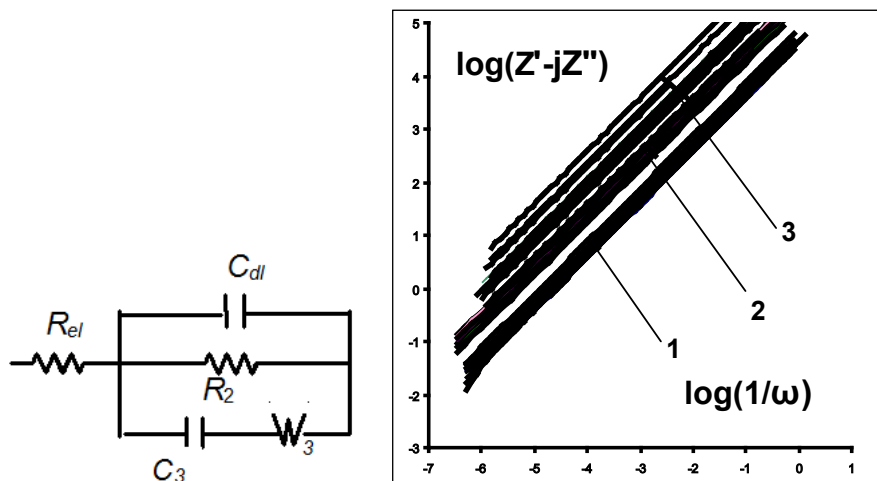


Рис.1. Еквівалентна електрична схема

Рис.2. Відповідність теорії експерименту. Групи прямих: 1-Pt (E=0÷1200); 2-Ni (E=-50÷1000); 3-Ir (E=-100÷800). (E, мВ)

1. S.H. Glarum, J.H. Marshall, J. Electrochem. Soc., 126, (1979) 424
2. J.E. Ferrer, L.I. Victori, Electrochim. Acta 39 (1994) 667.
3. W. G. Pell, A. Zolfaghari, B.E. Conway J. Electroanal. Chem, 532 (2002) 13.
4. T. Pajkossy, D.M. Kolb, Electrochim. Acta 53 (2008) 7803.
5. E. A. Baranova, O. O. Kuznetsov, Electrochemical and Solid-State Letters, 15 (2012) 5.

ІМІТАНС МОДЕЛІ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ ФЕРОМАГНЕТИКІВ

Кузнєцов О.О.<sup>1</sup>, Баранова Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дніпродзержинський державний технічний університет, E-mail: alkuz47@mail.ru

<sup>2</sup>Оттавський університет, E-mail: elena.baranova@uottawa.ca

Перехідні елементи  $d$ -групи ( $Fe, Co, Ni$ ) і  $f$ -групи ( $Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ), які називають феромагнетиками, мають спонтанну намагніченість. При їх анодному розчиненні намагніченість доменів змінюється. Розглянутий імітанс моделі анодного розчинення феромагнетика у сталому магнітному полі.

При протіканні змінного струму через феромагнетик з намагніченістю, відмінною від нуля, обов'язково виникає е.р.с. електромагнітної самоіндукції  $E$  [1]:

$$E = -\frac{d\Psi}{dt}, \quad (1)$$

Де  $\Psi$  - магнітне потокозчеплення;  $t$  - час.

При сталому магнітному полі магнітне потокозчеплення є функцією лише струму і намагніченості [2]:

$$\Psi = \Psi(I, M). \quad (2)$$

Тоді у лінійному наближенні для повного диференціалу  $\Psi$  дістанемо:

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I}\right)_M dI + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial M}\right)_I dM. \quad (3)$$

Після підстановки виразу (3) до рівняння (1) отримаємо:

$$E = -\frac{d\Psi}{dt} = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial I}\right)_M \frac{dI}{dt} - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial M}\right)_I \frac{dM}{dt}. \quad (4)$$

За визначенням  $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial I}\right)_M$  є не що інше, як індуктивність феромагнетика  $L$  [1]:

$$L = \frac{d\Psi}{dI}. \quad (5)$$

Зміна намагніченості феромагнетика, пов'язана із переходом іонів металу у розчин, дорівнює:

$$dM = kM_B N_A dn, \quad (6)$$

де  $M_B = \frac{eh}{4\pi m_e}$  - магнетон Бора [1];

$kM_B$  - магнітний момент атому, що складається з  $k$  магнетонів Бору;

Матеріальний баланс іонів металу у при електродному шарі становить:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{I}{zF}, \quad (7)$$

З урахуванням виразів (5), (6) і (7) рівняння (4) набуває виду:

$$E = -L \frac{dI}{dt} + \frac{kM_B}{ze} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial M}\right)_I I. \quad (8)$$

При збуренні системи гармонічним струмом малої амплітуди можна використати метод комплексних амплітуд. Тоді рівняння (8) у фазорах змінних запишеться так:

$$\delta E = -j\omega L \delta I + a \delta I. \quad (9)$$

Для імітансу розглянутої моделі анодного розчинення феромагнетика отримаємо вирази:

а) для імпедансу:

$$Z = \frac{\delta E}{\delta I} = -j\omega L + a, \quad (10)$$

б) для адмітансу:

$$Y = \frac{\delta I}{\delta E} = \frac{1}{-j\omega L + a}. \quad (11)$$

Електротехнічним еквівалентом для виразів (10) і (11) є послідовне з'єднання індуктивності  $L$  і активного опору  $R = a$ .

1. J. D. Jackson. Classical Electrodynamics 3<sup>rd</sup> ed. - New York: Wiley, 1998.-791
2. Физический энциклопедический словарь. Гл. ред. Б.А. Введенский. Т. 4, стр.187 - М.: «Сов. энциклопедия», 1965.

## РОЗРОБКА ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ АНОДНОГО СИНТЕЗУ ПЕРСУЛЬФАТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВОДНЮ З ВОДИ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ

Куций А.В., Козін Л.Х., Манілевич Ф.Д.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: kutsyi@ionc.kiev.ua*

Одержання корисних, комерційно привабливих анодних продуктів при катодному виділенні водню з води дозволить значно підвищити економічну ефективність даного методу одержання водню. Тому метою даної роботи була розробка процесу анодного синтезу персульфатів, який міг би здійснюватись з високим виходом за струмом одночасно з катодним виділенням водню.

Відомо, що при електролізі сірчаноокислих розчинів на анодах в області низьких густин струму виділяється тільки кисень. При збільшенні швидкості процесу паралельно з виділенням кисню починається окиснення сульфат-іонів до персульфат-іонів. Для анодного синтезу персульфатів можуть використовуватись платинові аноди, які мають високу корозійну стійкість і високу перенапругу виділення кисню. Однак такі електроди занадто дорогі. Для розробки ефективного і високорентабельного процесу одержання персульфатів анодним окисненням сульфатів необхідні недорогі і корозійно стійкі аноди, які достатньо активні в даному електродному процесі і мають високу перенапругу виділення кисню.

Нами розроблені титанові електроди з родієвим покриттям і виконані порівняльні дослідження закономірностей анодних процесів в сірчаноокислих розчинах на таких і на платинових електродах. Підготовка титанових електродів перед нанесенням родію включала механічну поліровку робочої поверхні, обезжирення в етиловому спирті і травлення в суміші азотної (50 об. %) і фтористоводневої (25 об. %) кислот на протязі 2-3 хвилин при кімнатній температурі. Електрохімічне осадження родію на підготовлені електроди здійснювали із сірчаноокислого електроліту з вмістом родію 5 г/л (рН 1.1) при густині струму 30 мА/см<sup>2</sup> і температурі електроліту 20°C. Неробоча поверхня електродів була ізольована поліетиленом і епоксидним лаком.

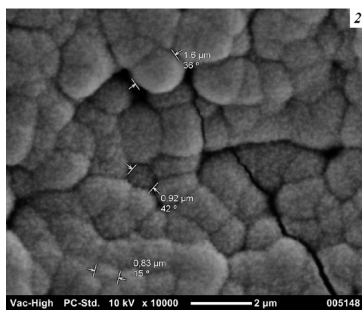
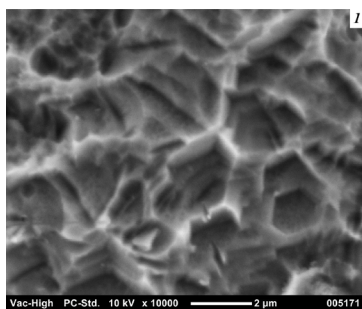


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні підготовленого титану (1) і родієвого покриття (2)

Морфологію поверхні підготовлених титанових електродів та родієвих покриттів дослідили за допомогою скануючого електронного мікроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScore) (див. рис. 1). Розміри окремих утворень на поверхні родієвого покриття, помітних при збільшенні в 10000 разів, складали 0.83-1.6 мкм, причому поверхня таких утворень також була розвиненою, що свідчить про мікро- і наноструктурованість поверхні родієвого покриття. Збільшення густини струму та тривалості осадження приводило до утворення покриттів з більш розвиненою поверхнею, але напруженіших і крихкіших.

При порівнянні закономірностей анодного виділення кисню з розчину сірчаної кислоти на титанових електродах з родієвим покриттям і на платинових електродах з гладкою поверхнею з'ясували, що перенапруга виділення кисню на модифікованих титанових електродах значно більша (на 864 мВ при густині струму 100 мА/см<sup>2</sup> і температурі 55 °С), ніж на платині (див рис. 2), що й потрібно для одержання персульфатів з високим виходом за струмом.

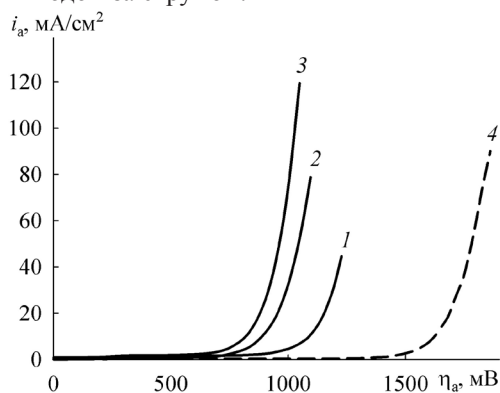


Рис. 2. Поляризаційні криві виділення кисню з 20 % розчину  $H_2SO_4$  на платиновому електроді (1, 2, 3) і на титановому електроді з родієвим покриттям (4), при температурах (°С): 1 – 25; 2 – 35; 3, 4 – 55

Подальші дослідження титанових електродів з електролітичним родієвим покриттям підтвердили, що такі електроди можуть бути ефективними для анодного синтезу персульфатів. Їх застосування для електролізу кислого розчину сульфату амонію з добавкою роданіду амонію при температурі 20 °С дозволило отримати персульфат амонію з виходом за струмом 85 %.

## МИЦЕЛЛЯРНЫЕ И СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ

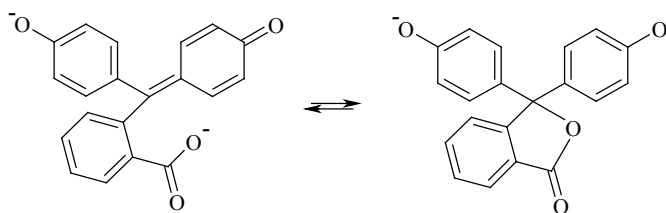
Лагута А.Н., Ельцов С.В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, Украина  
e-mail: laguta-anna22@rambler.ru

Фотоколориметрическим методом определены константы скорости взаимодействия фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом в системах содержащих неионогенное ПАВ Бридж-35 ( $c = 2.8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, что превышает его ККМ) и переменные концентрации (от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН), катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и цвиттерионного ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС). Присутствие мицелл неионогенного ПАВ обуславливает образование смешанных мицелл при введении ионогенных ПАВ. Константы скорости этой реакции также определены в этих мицеллярных системах с различным содержанием NaBr (0.01 или 0.4 моль/л). Эксперимент проведен при значении величины pH раствора, равном 12.6. В этих условиях реакция щелочного обесцвечивания фенолфталеина протекает как реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, и подчиняется кинетическим уравнениям псевдопервого порядка для обратимой реакции.

Экспериментальные данные по константам скоростей свидетельствуют, что увеличение содержания анионного ПАВ в составе смешанных мицелл ДСН – Бридж-35 практически не влияет на скорость данной реакции. Установлено, что эффекты ЦТАБ и ДМДАПС на скорость реакции во многих отношениях аналогичны. Увеличение концентрации этих поверхностно-активных веществ в мицеллярном растворе Бридж-35 резко снижает константу скорости реакции обесцвечивания при концентрациях близких к значению ККМ добавляемого ионогенного ПАВ, а после достижения их ККМ она остаётся постоянной.

Было также установлено, что когда концентрации ЦТАБ и ДМДАПС в растворе близки к значениям их ККМ, исходная интенсивность светопоглощения рабочих растворов быстро и резко уменьшается. Эти наблюдения могут быть объяснены не протеканием реакции обесцвечивания, а быстрым таутомерным переходом красителя из хиноидной формы в лактонную:



Это утверждение следует из сравнения спектров поглощения, снятых сразу после приготовления рабочих растворов и через 10 минут. На спектрах видно, что изменение в интенсивности светопоглощения, происходящее за 10 минут, не соизмеримо с изменением начальной интенсивности светопоглощения, которое происходит в момент приготовления раствора при достижении указанных концентраций ПАВ. Было рассчитано, что в смешанных мицеллярных растворах ЦТАБ – Бридж-35 при концентрации ЦТАБ  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л и ДМДАПС – Бридж-35 при концентрации ДМДАПС  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/л доли таутомерных форм ФФ равны: хиноидная форма – 0.16, бесцветный лактон – 0.84. Также рассчитано, что в мицеллярном растворе Бридж-35 без добавок ионогенных ПАВ доли таутомеров примерно равны.

Добавление в такие смешанные мицеллярные системы бромида натрия до концентрации 0.01 моль/л практически не изменяет значения констант скорости. Добавление же NaBr до концентрации 0.4 моль/л приводит к незначительному увеличению значения констант скорости, но ход зависимостей от концентрации поверхностно-активных веществ (ДСН, ЦТАБ или ДМДАПС) практически не меняется. При такой концентрации NaBr снижение начальной интенсивности поглощения растворов и достижение области постоянства значений констант скорости наблюдаются при более высоких концентрациях ЦТАБ и ДМДАПС, чем в системах без соли.

Уменьшение константы скорости реакции при добавлении ЦТАБ можно объяснить образованием ассоциатов между положительно заряженными мономерами ПАВ и анионом красителя, локализованного в мицеллах. В результате такого взаимодействия происходит перераспределения заряда в анионе ФФ. Очевидно, что это снижает значение положительного заряда на атоме углерода, который присоединяет гидроксид ион. Поскольку влияние увеличения концентрации ДМДАПС на скорость реакции аналогично влиянию ЦТАБ, то можно предположить, что краситель, будучи в мицеллах, взаимодействует с положительно заряженной частью цвиттерионного ПАВ и также образует подобные ассоциаты.

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОКСИДНИХ ШАРІВ НА АЛЮМІНІЇ В РОЗЧИНАХ СІРЧАНОЇ ТА ЩАВЛЕВОЇ КИСЛОТ

Лукашук Т.С., Ларін В.І., Пшенична С.В.

*Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, Харків, Україна  
e-mail: Tatyana.S.Lukaschuk@univer.kharkov.ua*

В усіх запропонованих на сьогодні теоріях формування пористих анодних оксидних плівок на алюмінії, найбільш слабким місцем є пояснення причин, що приводять до регулярного розташування пор. В останні роки з'явилася низка робіт, у яких обговорюються механізми саморегуляції на стадії стаціонарного росту пор, а також можливість формування малодфектної регулярної пористої структури (названої самоупорядкованою або самоорганізованою) в електролітах на основі сірчаної та щавлевої кислот у процесі тривалого анодування при обраних потенціалах, аналіз яких показує, що ретельний підбір умов анодування зменшує кількість дефектів у регулярному розташуванні пор, особливо з боку границі метал/плівка. Але у всіх випадках відбувається саморегуляція пористої структури, у якій присутні дефекти більшою або меншою мірою. Механізм же такої саморегуляції дотепер залишається самим нез'ясованим моментом у теорії формування пористих анодних оксидних плівок на алюмінії.

Метою цієї роботи було на підставі дослідження впливу режимів оксидування на морфологію анодних оксидів алюмінію, сформованих у сірчаній та щавлевій кислотах, розробити електрохімічний спосіб одержання наноструктурованих оксидних шарів на алюмінії.

Аналіз потенціостатичних поляризаційних кривих анодування алюмінію в сірчаній та щавлевій кислотах показав, що в момент включення напруги сила струму в ланцюзі має максимальне значення. Це обумовлено тим, що на поверхні алюмінію ще немає плівки, а, отже, опір у ланцюзі незначний. Відразу після включення напруги починається ріст бар'єрного анодного шару, що створює значний опір, і приводить до падіння щільності струму в перші секунди анодування. Зі збільшенням товщини бар'єрного шару підвищується температура електроліту в приелектродному шарі, що сприяє розчиненню анодної плівки. Таким чином бар'єрний шар, який сформувався, починає трохи розчинятися, що приводить до зменшення опору й до деякого збільшення щільності струму. Перехід від зниження щільності струму до збільшення характеризує початок утворення пористого шару анодної плівки.

Електронно-мікроскопічне дослідження отриманих плівок показало, що зміна морфології плівки тісно пов'язана зі зміною щільності струму, а саме: в області падіння щільності струму відбувається утворення плівки бар'єрного типу, в області мінімуму струму її поверхня стає хвилястою, в області, де щільність струму починає зростати на всій поверхні виникають пори, у зоні сталості анодної щільності струму така структура зберігається, а товщина пористої частини плівки зростає. Під час формування пористого оксиду після зародження пор і стабілізації товщини бар'єрного шару процес анодування зводиться до потовщення пористої частини оксиду. Слід зазначити, що товщина пористої частини оксидного шару зростає з часом спочатку майже лінійно, а потім поступово виходить на насичення.

Встановлено, що у щавлевій кислоті з підвищенням температури спочатку спостерігається збільшення швидкості росту оксиду й зростання його товщини. Однак при температурі понад 50 °С максимальна товщина оксиду починає зменшуватися внаслідок збільшення швидкості розчинення плівки й при 50 °С стає порівняною зі швидкістю формування при 20 °С. Таким чином, оптимальний режим формування оксидної плівки на алюмінії в щавлевій кислоті обумовлений діапазоном температури 30 - 40 °С. У сірчаній кислоті швидкість росту оксиду алюмінію значно нижче порівняно зі щавлевою кислотою, криві залежності товщини оксидної плівки від часу оксидування мають максимум, пов'язаний з наступним інтенсивним розчиненням анодної плівки, що формується.

Можна припустити, що з подовженням пор відбувається потоншення перегородок між ними за рахунок хімічного розчинення оксиду. У тих випадках, коли температура розчину висока, а тривалість оксидування значна, за рахунок хімічного розчинення до кінця процесу стінки пор можуть втратити механічну міцність і обсіпатися, що приводить до зміни морфології й викликає розупорядкування структури оксиду. Отже, одним з головних завдань одержання впорядкованих структур на алюмінії в процесі анодування є мінімізація зміни геометричних характеристик структури пористого анодного оксиду алюмінію. Встановлено, що при динамічній зміні в часі температури в зоні електрохімічної реакції, погодженій зі зміною щільності анодного струму, можливо одержувати плівки пористого оксиду алюмінію з упорядкованою структурою шляхом анодування алюмінію в потенціостатичному режимі. Однак, на практиці здійснювати зміну температури відповідно до зміни щільності струму виявилось завданням, яке важко реалізувати. Тому для одержання наноструктурованого анодного оксиду алюмінію його оксидування проводилося у дві стадії. На першій стадії оксидування проводили в гальваностатичному режимі при фіксованій щільності струму й підтримці відповідної температури до виходу на  $U_{\phi} = 40$  В. У результаті на поверхні алюмінію відбувалося утворення впорядкованої пористої структури. На другій стадії структуровану поверхню алюмінію окиснювали в потенціостатичному режимі при напрузі 40 В протягом 6 годин. Отримані плівки мали впорядковану структуру пор, з досить вузьким розподілом за розмірами, орієнтованими перпендикулярно відносно площини плівки. Товщину плівки, отриману в такий спосіб, можна контролювати варіювати залежно від режимів анодування.

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПЛАВ СО-V И ЕГО КОМПОНЕНТЫ КАК МАТЕРИАЛЫ КАТОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

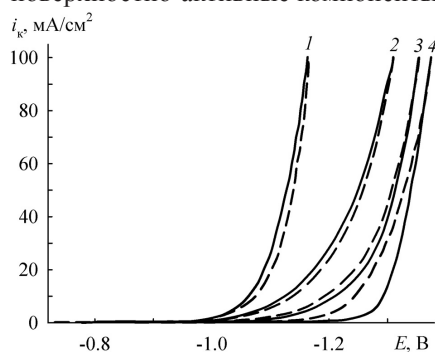
Манилевич Ф.Д., Лисогор А.И., Козин Л.Ф.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: fedor@ionc.kar.net

Для разработки электродов с высокой электрокаталитической активностью в реакции катодного выделения водорода в настоящей работе выполнены систематические сравнительные исследования закономерностей катодного выделения водорода из раствора щелочи на следующих материалах: электролитический сплав Со-V (1) и электролитический кобальт (2), осажденные на нержавеющую сталь из неводного электролита, а также кобальт (3) и ванадий (4) с полированной поверхностью.

Сплав Со-V и кобальтовое покрытие катодно осадили на поверхность стали 12Х18Н10Т из растворов ацетилацетонатных комплексов кобальта и ванадия, а также тетрабутиламмония хлористого в смеси формамида и диметилформамида. Ацетилацетонатные комплексы  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  и  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  синтезировали путем растворения свежесозаженных гидроксидов  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\text{V}(\text{OH})_2$  в ацетилацетоне. Гидроксид ванадия(II) осадили, добавляя аммиак к раствору сульфата ванадия(II). Последний синтезировали из сульфата ванадила.

Для изучения морфологии поверхности полученных электролитических покрытий и определения состава их поверхностных слоев применили электронную микроскопию и Оже-спектрометрию. Установили, что сплав Со-V и кобальтовое покрытие имели сильно развитую микро- и наноструктурированную поверхность. В их поверхностных слоях кроме основных элементов содержались значительные количества кислорода, углерода и хлора. Очевидно, поверхности обоих покрытий на воздухе окислялись и, являясь очень неоднородными и развитыми, удерживали поверхностно-активные компоненты электролитов, использованных для их осаждения.



Выполненные сравнительные поляризационные измерения в 30 % растворе КОН (25-85 °С) показали, что на электродах, покрытых электролитическим сплавом Со-V, катодное выделение водорода происходило при наименее отрицательных потенциалах ( $E$ ) (см. рис.).

Поляризационные кривые катодного выделения водорода из 30 % раствора КОН при температуре 40 °С: — прямой ход; --- обратный ход.

В результате обработки результатов измерений определили значения перенапряжения ( $\eta_H$ ) выделения водорода на исследованных электродах, рассчитали наклоны тафелевых участков ( $b$ ) соответствующих поляризационных кривых и токи обмена ( $i_0$ ) при температурах 25, 40, 55, 70 и 85 °С. На основании температурной зависимости токов обмена рассчитали реальную энергию активации ( $A_0$ ) выделения водорода на указанных электродах при нулевом перенапряжении. В таблице для примера приведены значения  $E$ ,  $\eta_H$ ,  $b$  и  $i_0$  при температуре 40 °С, а также значения  $A_0$ .

Величины углового тафелевого коэффициента свидетельствуют, что вероятным механизмом выделения водорода на ванадии и на сплаве Со-V является стадийный механизм Фольмера-Гейровского, согласно которому скорость электродного процесса лимитируется скоростью стадии электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода. На полированном кобальте и на кобальтовом покрытии водород выделяется по механизму Фольмера-Тафеля, и скорость электродного процесса определяется скоростью образования адсорбированных атомов водорода.

Токи обмена на электродах, в поверхностном слое которых содержится кобальт, значительно превышают ток обмена на ванадиевом электроде. Самая низкая реальная энергия активации необходима для выделения водорода на электроде с электролитическим кобальтовым покрытием.

Параметры катодного выделения водорода из 30 % раствора КОН

№ электрода	$E$ при 100 мА/см <sup>2</sup> , В	$\eta_H$ при 100 мА/см <sup>2</sup> , В	$b$ , В	$i_0$ , А/см <sup>2</sup>	$A_0$ , кДж/моль
1	-1.16	-0.30	0.085	$4.86 \times 10^{-5}$	54.7
2	-1.31	-0.43	0.172	$5.51 \times 10^{-4}$	25.4
3	-1.35	-0.58	0.151	$1.44 \times 10^{-5}$	85.6
4	-1.37	-0.62	0.068	$1.32 \times 10^{-10}$	131.0
40 °С					25-85 °С

Ванадий сам по себе неактивный в реакции катодного выделения водорода. Однако, как показано выше, его присутствие в электролитическом кобальте вызывает значительное снижение потенциала и перенапряжения выделения водорода. Следовательно, катоды, покрытые электролитическим сплавом Со-V, являются перспективными для получения водорода электролизом щелочного раствора с низкими затратами электроэнергии.

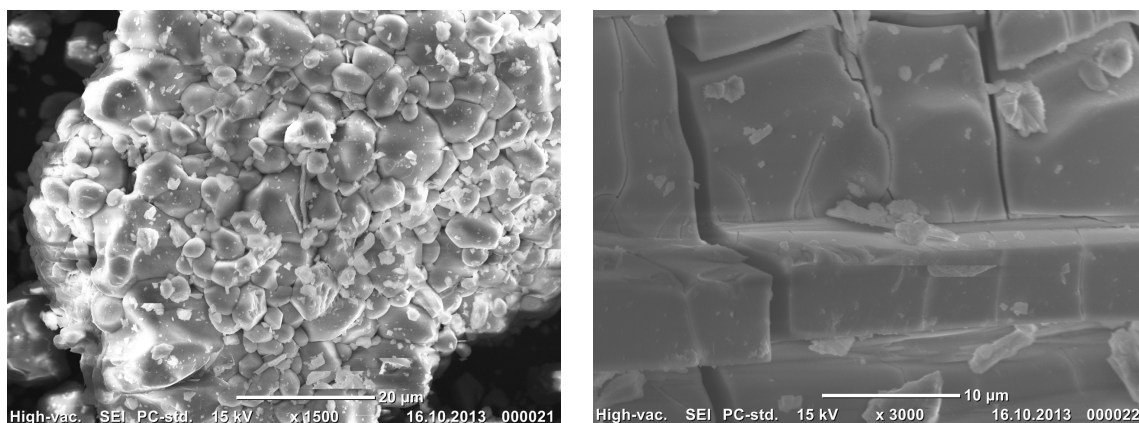
## СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ БІСМУТУ ЛЕГОВАНИХ ЄВРОПІЄМ (III)

Мірошніченко М.Ю.<sup>1</sup>, Терєбіленко К.В.<sup>1</sup>, Токменко І.І.<sup>2</sup>, Чорній В.П.<sup>1</sup>, Неділько С.Г.<sup>1</sup>, Слободяник М.С.<sup>1</sup><sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна<sup>2</sup>Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, Україна

e-mail: miromila@yandex.ru

Пошук нових матеріалів для світлодіодів білого світла, на сьогодні, є одним із перспективних напрямків люмінесцентних досліджень. Матеріал червоної компоненти таких діодів ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$  та  $YVO_4:Eu^{3+}$ ) має низьку ефективність свічення в порівнянні із матеріалами синьої (InGaN) та зеленої ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ) компонент [1]. Тому пошук нових оксидних матеріалів та дослідження їх спектральних характеристик для моделювання червоної компоненти є одним з пріоритетних напрямків досліджень у хімії та фізиці твердого тіла. Як і у випадку матеріалів для лазерів, перспективними є матриці, що містять аніонні групи  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  [2], що також обумовлено їх сильним поглинанням в УФ діапазоні і можливістю передачі енергії збудження від матриці до активних в люмінесценції іонів.

У представленій роботі досліджено особливості кристалізації подвійних молібдатів калію - бісмуту  $KBi(MoO_4)_2$  та  $K_5Bi(MoO_4)_4$  з розчинів у розплаві та запропоновано методики синтезу активованих матриць  $KBi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$  та  $K_5Bi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  ( $X = 0,005-0,500$ ) твердофазним спіканням. Отримані сполуки охарактеризовані ІЧ, КР та люмінесцентною спектроскопією, рентгенофазовим аналізом та електронною мікроскопією. Морфології порошку та монокристалу наведена на рис. 1.

Рис. 1. Мікрофотографія кераміки  $KBi_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_2$  (а) та монокристалу  $K_5Bi(MoO_4)_4$  (б)

Кристалічний каркас досліджених сполук укомплектований трьохвимірними каркасами, побудованими за рахунок поєднання ізольованих тетраєдрів  $MoO_4^{2-}$  та полієдрів бісмуту: високосиметричного  $BiO_6$  для  $K_5Bi(MoO_4)_4$  та трьох типів низькосиметричних  $BiO_8$  для  $KBi(MoO_4)_2$ . Встановлено, що легування подвійних молібдатів європієм(III) відбувається в досить широкому інтервалі, тому спектри люмінесценції досліджені для концентраційної серії твердих розчинів з вмістом активаторної домішки від 0,5 до 50,0 %. При цьому максимум інтенсивності спостерігається в червоному діапазоні для обох молібдатів. Не зважаючи на те, що симетрія координаційного оточення європію у випадку  $KBi(MoO_4)_2:Eu^{3+}$  нижча, відносна загальна та пікова інтенсивність люмінесценції  $K_5Bi(MoO_4)_4:Eu^{3+}$  виявилась вищою. Для останньої матриці також було виявлено смугу, що відноситься до електронного переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , що вказує на відсутність центру симетрії (точкові групи  $C_3$ ,  $C_2$  та  $C_m$ ) для локального оточення центру люмінесценції. Фотолюмінесценція  $KBi(MoO_4)_2:Eu^{3+}$  підтверджує високосиметричне координаційне оточення активованого центру з двома компонентами переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  у червоній частині спектру. Висока інтенсивність емісії молібдату виявлена і за низьких температур, причому додаткового розщеплення штарківської структури при 4,2 К не відбувається.

[1]. Zh. Wang, H. Liang, L. Zhou, J. Wang, M. Gong, Q. Su  $NaEu_{0,96}Sm_{0,04}(MoO_4)_4$  as a promising red-emitting phosphor for LED solid-state lighting prepared by the Pechini process // J. Lumin. – 2008. – V. 128. – P. 147-154.

[2]. B. S. Naidu, B. Vishwanadh, V. Sudarsan, R.K. Vatsa  $BiPO_4$ : A better host for doping lanthanide ions // Dalton Transactions. – 2012. – V. 41. – P. 3194-3203.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ТРИСПИРАЗОЛИЛБОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$**

Михалёва Е.А.,<sup>1</sup> Яковенко А.В.,<sup>1</sup> Зеллер М.,<sup>2</sup> Кискин М.А.,<sup>3</sup> Еременко И.Л.,<sup>3</sup> Эддисон А.В.,<sup>4</sup> Павлишук В.В.,<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: lem001@mail.ru*

<sup>2</sup>*STARBURST CyberInstrumentation Consortium and Department of Chemistry, Youngstown State University, Youngstown, U.S.A.*

<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация  
<sup>4</sup>Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, U.S.A.*

Комплексы лантаноидов рассматриваются как один из перспективных классов веществ для создания излучающих слоев светодиодов, люминесцентных экранов, лазеров, маркеров для биологических объектов.<sup>1</sup> Это обусловлено наличием в их спектрах люминесценции, в отличие от спектров органических веществ и полупроводников, узких полос эмиссии, положение которых практически не зависит от внешних условий. Это обеспечивает высокую чистоту излучаемого света и точность цветопередачи. Однако от геометрии координационного окружения и состава комплекса зависят другие люминесцентные характеристики, такие как интенсивность и квантовый выход. В связи с этим исследование люминесцентных свойств, выявление влияния на них энергий триплетных уровней лигандов, кристаллического и молекулярного строения комплексов, а также преобразования цвета люминесценции при изменении координационного полиэдра иона лантаноида и введении в соединение одновременно двух излучающих ионов является актуальной задачей физико-неорганической химии.

Целью данной работы было установление влияния энергий триплетных уровней лигандов и кристаллического строения комплексов лантаноидов на их люминесцентные свойства. Получены моноядерные комплексы  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Ln}(\text{An})_2$  ( $\text{Tr}^{\text{Py}}$  – трис(2-пиридилпиразолил)борат, Ln – Eu, Tb, An – анионы различных карбоновых кислот), ряд комплексов  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ , допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Кроме того, получены гомо- и гетерополиядерные триспиразолилборатные комплексы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  состава  $(\text{Tr}_2\text{Tb})_n\text{L}$  ( $\text{Tr}$  – трис(пиразолил)борат, L – оксалат или полиацетилацетонат) и  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Ln}r\text{maLn}1\text{Tr}^{\text{Py}}$  (Ln, Ln1 – одинаковые или разные ионы лантаноидов, rma – пиромеллитат-анион). Состав и строение комплексов были определены методами масс-спектрометрии и монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

В спектрах фотолюминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , как моно- так и полиядерных, проявляются узкие полосы эмиссии, характерные для соответствующих ионов лантаноидов. Квантовая эффективность люминесценции достигает 30% и 70% для соединений  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , соответственно. Показано, что в полученных в данной работе полиядерных комплексах лигандами-антеннами могут быть как триспиразолилборатные, так и мостиковые лиганды в зависимости от длины волны возбуждающего света.

Кристаллическая структура соединений  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$  состоит из отдельных молекул объединенных в 1D цепочки посредством  $\pi$ -стэкинг взаимодействий. В спектрах комплексов  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ , допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  проявляется люминесценция, характерная для ионов-допантов. Было показано, что в этих изоморфных смесях передача энергии возбуждения осуществляется путем миграции экситона от  $\text{Gd}^{3+}$ -содержащих к  $\text{Eu}^{3+}$ - или  $\text{Tb}^{3+}$ -содержащим молекулам. Вероятно, эта миграция осуществляется через  $\pi$ -стэкинг взаимодействия.

Для нецентросимметричных моноядерных комплексов  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Ln}(\text{An})_2(\text{H}_2\text{O})$  (Ln – Eu, Tb, An – анион карбоновой кислоты) зафиксирована видимая триболоминесценция. Цвет эмиссии (для соединений  $\text{Tb}^{3+}$  – зеленый,  $\text{Eu}^{3+}$  – красный, а для их смеси – желтый) совпадает с цветом фотолюминесценции, что также подтверждается спектральными данными. Для всех комплексов  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Tb}(\text{An})_2(\text{H}_2\text{O})$  зафиксированы спектры электролюминесценции в макетах ЛЕДов ИТО/PVK/комплекс/Al (PVK = поли(N-винилкарбазол)). В этих спектрах наблюдается эмиссия, характерная для иона  $\text{Tb}^{3+}$ .

Таким образом, показано, что триспиразолилборатные комплексы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  проявляют интенсивную фото-, трибо- и электролюминесценцию, что указывает на эффективность триспиразолилборат-анионов в роли лигандов-антенн в соединениях  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  изученных в данной работе. Найдено, что  $\pi$ -стэкинг взаимодействия способствуют эффективной передаче энергии возбуждения в комплексах  $\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$  допированных  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$ .

1. K. Binnemans, *Chem. Rev.* 2009, 109, 4283–4374.

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ФЕНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФРАГМЕНТА  $Zn_2Eu$  И АНИОНОВ 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Михалёва Е.А.<sup>1</sup>, Егоров Е.Н.<sup>2</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Николаевский С.А.<sup>2</sup>, Магдесиева Т.В.<sup>3</sup>, Колотилов С.В.<sup>1</sup>, Павлищук В.В.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: lem001@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация  
e-mail: sanikoil@inbox.ru*

<sup>3</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация,  
e-mail: tvn@org.chem.msu.ru*

Изучение соединений, которые могут быть использованы для создания функциональных материалов, представляет одно из актуальных заданий современной химии. Координационные соединения, физико-химические свойства которых чувствительны к внешним воздействиям, таким, как взаимодействие с субстратом, облучение, могут быть использованы для создания сенсоров<sup>1-3</sup> или материалов с изменяемыми свойствами.<sup>4-5</sup> Например, сольватация/десольватация координационных полимеров может приводить к взаимодействию субстрата с функциональными группами полимера и сопровождаться перегруппировкой кристаллической решетки последнего. Эти изменения могут влиять на магнитные свойства (спин-кроссовер, магнитное упорядочение или изменения магнитной восприимчивости при комнатной температуре) или спектральные характеристики (спектры поглощения и люминесценции).<sup>6-7</sup>

В данной работе исследованы комплексы состава  $L-[Zn(\mu-O_2CR)_3]-[Eu(NO_3)]-(\mu-O_2CR)_3Zn-L$  (где L - N-донорный лиганд, R - 3,5-ди-трет-бутил-фенил ( $bzo^-$ ) или 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил ( $hbzo^-$ )), содержащие ионы  $Zn^{II}$  и  $Eu^{III}$ , связанные карбоксилатными лигандами с ди-трет-бутилфенильными группами. Строение соединений определено методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что комплексы состоят из дискретных трехядерных блоков линейного строения, причем соединения с  $bzo^-$  и  $hbzo^-$  отличаются только наличием OH-группы.

Методом циклической вольтамперометрии показано, что комплексы с  $hbzo^-$  могут претерпевать необратимое окисление лиганда. Окисление комплексов с  $hbzo^-$  диоксидом свинца или обработка УФ облучением ведет к образованию радикалов, что доказано методом ЭПР.

В спектрах люминесценции изученных комплексов проявляется эмиссия, характерная для ионов  $Eu^{3+}$ . Квантовые выходы люминесценции комплексов с  $bzo^-$  существенно выше, чем в случае аналогичных комплексов с  $hbzo^-$ , что может быть обусловлено гашением люминесценции за счет колебаний OH-группы. При длительном УФ-облучении исследуемых комплексов наблюдалось гашение люминесценции. В случае соединений с  $hbzo^-$  это гашение гораздо полнее, что может быть связано с рассеиванием энергии из-за образования стабильных радикалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 13-03-12430), совместного проекта Национальной академии наук Украины и РФФИ (№№ 03-03-14(У) и 14-03-90423), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-5522.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиума Российской академии наук.*

1. Z.-L. Gong, F. Ge, B.-X. Zhao, *Sens. Act. B.* 2011, 159, 148–153
2. C. Zhang, Y. Che, Z. Zhang, X. Yang, L. Zang, *Chem. Comm.* 2011, 47, 2336–2338.
3. . An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegán, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1220-1223.
4. D. Yan, D. G. Evans, *Mater. Horiz.*, 2014, 1, 1-148.
5. X. Yao, Y. Hu, A. Grinthal, T.-S. Wong, L. Mahadevan, J. Aizenberg, *Nature Mater.* 2013, 12, 529–534.
6. S. V. Kolotilov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, *Curr. Inorg. Chem.*, 2013, 3, 144–160.
7. S. A. Sapchenko, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, M. S. Melgunov, V. P. Fedin, *Dalton Trans.* 2011, 40, 2196-2203.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ  $Fe_3O_4$

Одноволова А.М., Софронов Д.С.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина  
e-mail: sashka-2012@mail.ru

На сегодняшний день актуальной проблемой остается очищение сточных вод техногенного происхождения от тяжелых металлов и радионуклидов. Одним из перспективных сорбционных материалов являются частицы оксидов железа и, в частности, магнитные частицы  $Fe_3O_4$ , которым в последнее время исследователи уделяют повышенное внимание. К их достоинству можно отнести относительно не высокую стоимость материала, простоту его получения и возможность регенерации. Однако, в литературе приводятся противоречивые данные относительно эффективности извлечения тяжелых металлов частичками  $Fe_3O_4$ . Цель данной работы - исследование влияния pH на эффективность извлечения тяжелых металлов частицами  $Fe_3O_4$  из модельных растворов.

Получали частицы  $Fe_3O_4$  при осаждении смеси  $FeCl_3$  и  $FeSO_4$  в мольном соотношении 2:1 гидроксидом аммония (pH 8-11). Температура осаждения - 25 и 60°C. Полученный осадок отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой и затем высушивали на воздухе. Сорбцию проводили на модельных растворах, содержащих ионы металлов. Концентрация металла в исходном растворе составляла 1 мг/дм<sup>3</sup>. Объем раствора - 50 мл, масса сорбента - 0,1г. Содержание металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Независимо от условий синтеза наблюдается формирование мелкодисперсного осадка, сформированного сферическими частицами с размером менее 150 нм.

На рис. 1 представлена зависимость степени извлечения металлов от pH. Установлено, что степень извлечения для цинка, кадмия, кобальта, марганца, церия, европия, меди и стронция возрастает с повышением pH раствора. Максимальная степень извлечения 95-100% для европия, церия и меди достигается при pH 5,5-6. По параметру  $pH_{50}$  для частиц  $Fe_3O_4$  металлы можно расположить в ряд по возрастанию:  $Eu^{3+} > Ce^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Sr^{2+}$ . Для стронция наблюдается повышение степени извлечения в диапазоне pH 4-6 (в растворах, в которых pH создавалось водным раствором аммиака). Однако при замене pH образующего реагента водного раствора аммония на гидроксид щелочного металла стронций сорбируется без резкого повышения степени извлечения. Подобный эффект нами наблюдается при извлечении стронция частицами  $Fe_2O_3$ . В этом случае степень извлечения стронция достигает более 20% при pH 5,2-6.

Установлено, что сорбционная емкость для меди составляет 11,6 мг/г (pH 5).

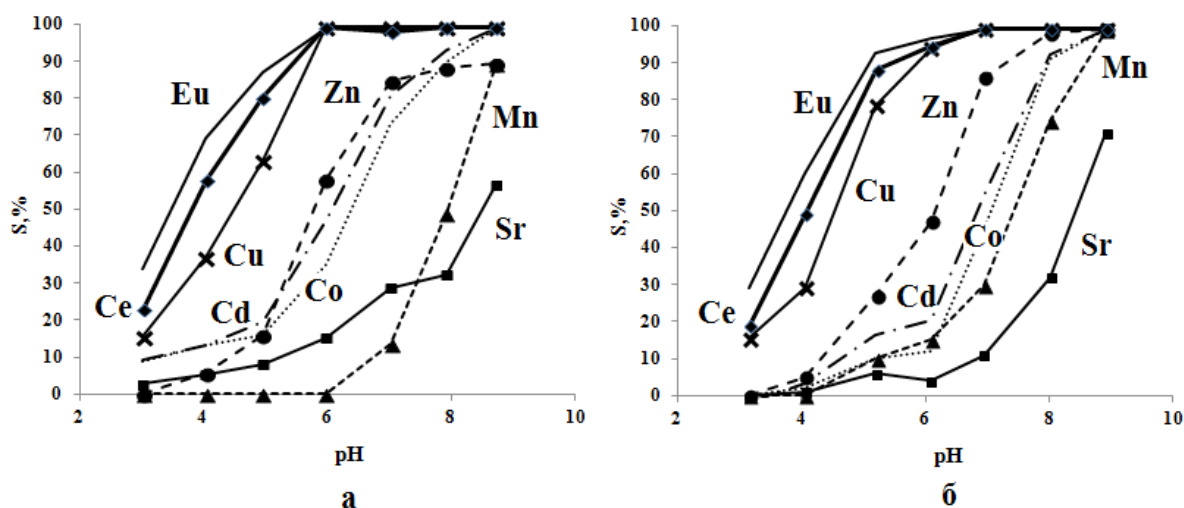


Рис.1. Зависимость степени извлечения металлов от pH при использовании NaOH (а) и водного раствора аммония (б).

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ**

Пирский Ю.К.<sup>1</sup>, Крупеникова О.С.<sup>1</sup>, Иваненко И.Н.<sup>2</sup>, Донцова Т.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины “КПИ”, Киев, Украина

Платиновые металлы долгое время были и остаются типичными электрокатализаторами реакции восстановления кислорода (ЭВ O<sub>2</sub>). Однако с коммерческой точки зрения необходимы более дешевые электрокатализаторы, которые должны быть стойкими к примесям и загрязнениям в растворе, что привело в итоге к рассмотрению катализаторов таких как, например, оксиды переходных металлов в чистой, а также как и в смешанной форме. Смешанные оксиды переходных металлов со структурой шпинели представляют самую важную группу материалов, показывающих хорошие электрокаталитические характеристики для кислородного электрода. Создание композиционного материала «многослойные углеродные нанотрубки (УНТ)-оксиды 3d-металлов» сможет эффективно повысить скорость реакции ЭВ O<sub>2</sub> в низкотемпературных топливных элементах (ТЭ) со щелочным электролитом и снизить их конечную стоимость. Благодаря химической стойкости, механической стабильности, электрической проводимости, оптической прозрачности, и высокой сорбционной способности углеродные нанотрубки смогут улучшить характеристики катализаторов. Введение в состав катализатора, синтезированного на основе смешанных оксидов переходных металлов, УНТ и Ag способствует уменьшению электрического сопротивления композиционного материала и увеличению удельной поверхности.

Целью данной работы было изучение влияния условий синтеза композиционного, каталитически активного материала с NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, добавками серебра и многослойными углеродными нанотрубками, на электрокаталитические свойства в реакции ЭВ O<sub>2</sub>.

Синтез электрокатализаторов на основе никель-кобальтовой шпинели выполняли пиролизом нитратных солей кобальта и никеля, в различных соотношениях, с добавлением многослойных углеродных нанотрубок и серебра двумя способами. Отличием первого от второго было то, что по второму способу во время синтеза дополнительно вводили лимонную кислоту. Серебро вводили непосредственно во время синтеза путем получения совместных осадков из солей нитратов никеля, кобальта и серебра. Альтернативно, для сравнения с полученными результатами, серебро вводили также и другим методом после получения никель кобальтовой шпинели с последующей термообработкой композиции в инертной атмосфере. В случае использования серебра, при котором предполагается его внедрение в структуру шпинели - образцы обозначали Ag(s), а в случае использования серебра, при котором оно наносится на поверхность катализатора - образцы обозначали Ag(i) соответственно. Структуру синтезированных катализаторов определяли с помощью рентгенофазового анализа, а морфологию полученных электрокатализаторов с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-101. Электрокаталитическую активность катализаторов исследовали на «плавающем» газодиффузионном электроде в электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при 20°C, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М КОН.

Показано, что катализаторы синтезированные с добавлением лимонной кислоты имеют более развитую поверхность, чем катализаторы синтезированные без добавления лимонной кислоты. Наибольшую активность, как и ожидалось, проявляют катализаторы с соотношением металлов Ni:Co = 1:2 близким для получения шпинели, по сравнению с катализаторами с соотношением Ni:Co = 1:1. Среди электрокатализаторов, содержащих серебро, наиболее активные с соотношением компонентов Ni:Co:Ag = 1:4:1, причем наночастицы серебра находятся на поверхности шпинели. Установлено, что для повышения активности оксидных катализаторов предпочтительно вводить УНТ до 40%. Катализаторы содержащие большее количество УНТ, превышающее 40%, приводит к сокращению количества активных центров из-за уменьшения общего содержания компонента кобальт-никелевой шпинели. Тафелевские углы наклонов стационарных поляризационных кривых  $\partial E/\partial \lg j$  для катализаторов лежат в границах:  $b_1 = 0,040 - 0,060$  В,  $b_2 = 0,74 - 0,120$  В. Наибольший ток обмена получен для катализатора полученного по первому способу {1Ni:2Co}+Ag(i) с величиной  $j_{0,1} = 1,26 \cdot 10^{-2}$  А/г и  $j_{0,2} = 2,51 \cdot 10^{-3}$  А/г по второму. Наименьшие токи обмена наблюдались для катализаторов {УНТ(80%)+(1Ni:1Co)} и {УНТ(80%)+(1Ni:2Co)} без серебра. Порядок тока обмена составлял 10<sup>-7</sup> А/г, что свидетельствует об их слабой активности в реакции ЭВ O<sub>2</sub>.

Для электрокатализаторов, полученных по первому способу, наблюдается следующий ряд увеличения электрохимической активности в реакции ЭВ O<sub>2</sub>:

{УНТ(80%)+(1Ni:1Co)} < {УНТ(80%)+(1Ni:2Co)} < {УНТ(80%)+(1Ni:2Co:1Ag(s))} < {УНТ(40%)+(1Ni:1Co)} < {1Ni:4Co:1Ag(s)} < {1Ni:2Co:1Ag(i)} < {1Ni:2Co},

и по второму:

{УНТ(80%)+(1Ni:2Co)} < {УНТ(80%)+(1Ni:2Co:1Ag(s))} < {УНТ(80%)+(1Ni:1Co)} < {УНТ(40%)+(1Ni:1Co)} < {1Ni:4Co:1Ag(s)} < {1Ni:2Co} < {1Ni:2Co:1Ag(i)}.

Такие электрокатализаторы восстановления кислорода могут быть рекомендованы только для электрохимических систем со щелочным электролитом.

## КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пирский Ю.К., Огенко В.М., Шаранда Л.Ф., Крупенникова О.С., Волков С.В.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: pirskey@ionc.kiev.ua*

Расширение возможностей использования углеродных нанотрубок (УНТ) в альтернативной электрохимической энергетике способствует созданию, на их основе, новых электродных материалов для водородно-кислородных топливных элементов (ТЭ). Наиболее перспективными являются композиционные материалы с УНТ. Электрохимические и физико-химические свойства композиционных материалов могут быть изменены путем варьирования их состава и структуры поверхности. Для электрохимической энергетике композиционные материалы имеют большое значение в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода, так они способствуют получению более высоких характеристик в электрохимических устройствах: топливных элементах, химических источниках тока с воздушным или кислородным электродом, сенсорах.

Разработка новых композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок, кремнезема и сплавов Pd-M (M= Ni, Co, Fe), как показали предварительные наши исследования [1,2], сможет заменить платиновые металлы, обеспечить высокие электрические характеристики и максимальную эффективность электрохимических систем. Функциональность компонентов таких композитов следующая: металлы, их ионы и оксиды отвечают за каталитическую активность, УНТ - за проводимость, кремнезем - за стабильность.

Целью данной работы был синтез композиционных материалов как электрокатализаторов восстановления кислорода, на основе углеродных нанотрубок, кремнезема и сплавов Pd-M (M= Ni, Co, Fe) и изучение их физико-химических и электрохимических свойств в реакции восстановления кислорода.

С помощью золь-гель технологии и высокотемпературного синтеза нами были получены гибридные Pd-M (M= Ni, Co, Fe) кремнезем-углеродные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе многослойных, углеродных нанотрубок и алкоксисиланов. Электрокаталитическую активность полученных композиционных материалов исследовали на "плавающем" газодиффузионном электроде в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М растворе КОН. Природу активных центров электрокатализаторов восстановления кислорода изучали с помощью ИК-спектроскопии.

Кинетические углы наклонов стационарных поляризационных кривых восстановления кислорода для композиционных палладиевых электрокатализаторов лежат в пределах:  $b_1 = 0,039 - 0,046$  В,  $b_2 = 0,087 - 0,119$  В. В отличие от известных катализаторов, например синтезированных на активированных углях [3] на основе СИТ-1 или АГ-3, тафелевские углы наклонов которых составляют ~ 0,060 В, 0,120 В, композиционные палладиевые электрокатализаторы имеют меньшие углы наклона (~ 0,045 В, 0,1 В), а значит и более высокую скорость восстановления кислорода. Ток обмена для PdCo/SiO<sub>2</sub>/УНТ-600°С электрокатализатора наиболее высокий и составляет  $j_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  А/г.

Активность композиционных палладиевых электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода уменьшается в ряду:



Таким образом, наибольшей активностью обладают гибридные электрокатализаторы восстановления кислорода, синтезированные с помощью золь-гель технологии на основе углеродных нанотрубок и последующей обработкой в атмосфере аргона при 600°С. Активность палладиевых электрокатализаторов с кобальтом выше, чем с никелем или железом.

С помощью ИК спектроскопии показано, что при высоких температурах синтеза (600°С) в атмосфере аргона у Pd-Co электрокатализатора образуются соединения типа нестехиометрических шпинелей 3d металлов с инкорпорированным палладием. Вероятно, что встраивание палладия в структуру шпинели создает условия энергетически более выгодные для реакции электровосстановления кислорода в композиционной структуре катализатора, что и отвечает в дальнейшем за электрокатализ в водородно-кислородном топливном элементе.

Полученные данные могут быть использованы для синтеза композиционных электрокатализаторов для химических источников тока с воздушным или кислородным электродом, ТЭ и различных сенсоров.

1. Ю.К. Пирский, В.М. Огенко, Л.Ф. Шаранда, А.В. Гайдин, С.В. Волков // *Наноструктурное материаловедение*, №2: 47 (2012).

2. Ю.К. Пирский, В.М. Огенко, Л.Ф. Шаранда, О.С. Крупенникова, С.В. Волков // *«Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского»* Биология, химия. Научный журнал. – 2013, Том 26 (65), №4, С. 323-333

3 М.Р. Тарасевич, *Электрохимия углеродных материалов*. (М.: Наука: 1984).

ДИЗАЙН НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА И ХС-72

Пирский Ю.К., Тупчиенко А.С.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: az\_17@mail.ru

Благородные металлы и их оксиды долгое время были и остаются типичными катализаторами реакции электровосстановления кислорода (ЭВ  $O_2$ ) в топливных элементах (ТЭ), химических источниках тока и сенсорах. Известно, что одними из лучших катализаторов в щелочной среде могут быть кобальтсодержащие катализаторы. Обычно в качестве основы электрокатализаторов, прежде всего, берут углеродные материалы, применяемые уже много лет в химической промышленности для изготовления электродов химических источников тока. Физико-химические свойства, электронное строение и развитая поверхность нанодисперсных углеродных саж указывают на перспективу использования в электрокатализе в качестве матриц-носителей различного класса соединений (металлов, оксидов, комплексов, энзимов и т.д.) для создания эффективных электрокатализаторов. Проведенные нами предварительные исследования показали, что азот в составе электрокатализаторов на основе углеродных материалов может повышать их каталитическую активность. Одними из таких катализаторов, которые содержат и углеродный носитель, азот и металлы, являются пирополимеры N4-комплексов полученные при высокой температуре в инертной атмосфере. Такие же пирополимеры могут быть получены пиролизом из комплексных соединений или азотсодержащих прекурсоров, например с применением меламина ( $C_3H_6N_6$ ), причем в зависимости от типа кобальтсодержащего прекурсора активные центры в катализаторе будут иметь различную структуру и как следствие и проявлять различную активность в реакции ЭВ  $O_2$ .

Цель работы является: исследовать влияние различных кобальтсодержащих прекурсоров и способов синтеза электрокатализаторов на природу активных центров и каталитическую активность в реакции ЭВ  $O_2$  в щелочной среде.

Для синтеза электрокатализаторов использовали высокодисперсную углеродную сажу Vulcan® XC-72 (Cabot Co.), прекурсором азота был меламин, массовая доля в композиции которого составляла 24% и кобальт, который вводили из солей хлоридов и нитратов. Термообработку электрокатализаторной углеродных композиций проводили при температурах 300, 500, 700 и 900°C. Один из катализаторов готовили «полиол»-методом, с использованием этиленгликоля в качестве восстановителя. Активность электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода определяли методом «плавающего» газодиффузионного электрода на потенциостате ПИ-50-1.1 с использованием трехэлектродной ячейки в 1М КОН при 20°C. Потенциостатические поляризационные зависимости кобальтсодержащих электрокатализаторов восстановления кислорода приведены на рис. 1.

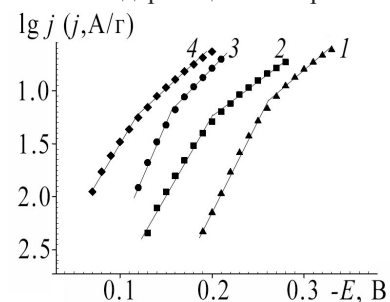


Рис.1. Потенциостатические поляризационные зависимости композиционных электрокатализаторов  $\{XC-72+5\%Co+24\%C_3H_6N_6\}$  ЭВ  $O_2$  в 1М КОН при 20°C где: П-803+30%ПТФЭ (1), полученные «полиол»-методом (2), термическим при 700°C с  $Co(NO_3)_2$  (3) и  $CoCl_2$  (4)

Исследование активности в реакции ЭВ  $O_2$  от температуры синтеза катализаторов показало, что наибольшую каталитическую активность среди катализаторов показывает - композиция  $\{XC-72+5\%Co+24\%C_3H_6N_6\}$ , полученная с  $CoCl_2$  высокотемпературным синтезом при 700°C в Ag (рис.1. кривая 4). При этой температуре образуются активные центры содержащие металл-азот-углеродные структуры. Тип активного центра  $\{CoNC/XC-72\}$ , в котором кобальт находится в заряженном состоянии. Наименьшую активность проявил электрокатализатор полученный «полиол»-методом (рис.1. кривая 2). Это связано с тем, что во время синтеза образуются нанокластеры металлического кобальта, которые менее активные в реакции электровосстановления кислорода в 1М КОН. Тип активного центра  $\{Co/NC/XC-72\}$ . Электрокатализатор, полученный термическим методом на основе  $Co(NO_3)_2$ , имеет активный центр следующего типа  $\{Co_3O_4/NC/XC-72\}$  (рис.1 - кривая 3). В данном случае образуются кластеры шпинели активные в реакции электровосстановления кислорода. Анализ стационарных  $\Delta E$ ,  $lg j$  - зависимостей показал, что исследованные электрокатализаторы на основе кобальта с активным центром  $\{CoNC/XC-72\}$  самые активные и сдвигают кривую электровосстановления кислорода на 140-150 мВ относительно газодиффузионного электрода с  $\{П-803+30\%ПТФЭ\}$ . Величины кинетических тафелевских углов наклона для всех катализаторов приблизительно одинаковы

и составляют  $b_1 = 0.055-0.060$  и  $b_2 = 0.117-0.120$  В. Величина тока обмена  $j_0$  самого лучшего катализатора равна  $8,3 \cdot 10^{-3}$  А/г.

Наноконпозиционные катализаторы электровосстановления кислорода, синтезированные на основе кобальта и меламина, перспективные для использования в водородно-кислородных ТЭ со щелочным электролитом.

ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТ-АНИОНЫ В ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОЙ СРЕДЕ И ИХ СОЛИ

Пойманова Е.Ю., Розанцев Г.М.

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина  
e-mail: helen.zagalskaya@rambler.ru

При подкислении растворов ортовольфрамат-аниона образуются различные по составу и свойствам изополианионы. Большинство авторов работ в области полиоксометаллатов единогласны во мнении, что при разных кислотностях могут образовываться гекса- ( $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ), гепта- ( $W_7O_{24}^{6-}$ ), пара- ( $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ ), а также мета- ( $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ ) и декавольфрамат-анионы. Известно, что некоторые из изополианионов значительно более устойчивы в водно-органических растворах. К ним относятся декавольфрамат- ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ ) и гексавольфрамат-анион со структурой Линдквиста ( $W_6O_{19}^{2-}$ ). Однако системного изучения поведения ортовольфрамат-анионов при подкислении в водно-органической среде на сегодняшний день не проведено, в то время как водные растворы довольно хорошо изучены. Поэтому изучение состояния изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в смешанных растворителях интересно с точки зрения устойчивости анионов и определения областей их существования в зависимости от состава растворителя.

Методами рН-потенциометрического титрования и электронной спектроскопии изучены состояния изополивольфрамат-анионов в свежеприготовленных и в выдержанных во времени подкисленных растворах. Полученные зависимости рН от кислотности обработаны с помощью программы CLINP 2.1, позволяющей установить качественный состав анионов в растворе и количественные характеристики их образования.

Объектами исследования выступали системы  $Na_2WO_4 - HCl - NaCl - DMF - H_2O$ . Выбор содержания органического растворителя в системе (0-50 об.%) ограничен максимально возможной концентрацией ортовольфрамат-аниона в водно-диметилформамидном растворе. В качестве органического составляющего растворителя был выбран диметилформамид (DMF), являющийся полярными апротонными, смешивающимся с водой в любых соотношениях.

Обработка полученных зависимостей рН от кислотности ( $Z=v(H^+)/v(WO_4^{2-})$ ) с помощью программы CLINP 2.1 сводилась к построению математической модели химических процессов. Это реализовывалось в последовательном поиске такого набора реакций образования индивидуальных ИПВА, который в виде закона действующих масс и материального баланса адекватно описал бы экспериментально полученные зависимости  $pH=f(Z)$ . Таким способом, в ходе моделирования были подобраны модели, которые адекватно описывают зависимости  $pH=f(Z)$  в системах с различным содержанием органического растворителя. Были рассчитаны концентрационные константы образования ИПВА. На основе концентрационных констант были построены диаграммы распределения ионов в системах и установлено, что в системах при всех содержаниях DMF в моделях присутствуют гекса- ( $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ ), гидрогепта- и паравольфрамат-анионы, декавольфрамат-анион появляется начиная с 10%-ного раствора, а метавольфрамат-анион при высоких содержаниях DMF исчезает из моделей. Это свидетельствует о смещении равновесия  $6W_{10}O_{32}^{4-} + 8H_2O \leftrightarrow 5W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 6H^+$  влево по мере увеличения доли органического растворителя в системе. Модели оказались нечувствительны к вводу гексавольфрамат-аниона со структурой Линдквиста ( $W_6O_{19}^{2-}$ ), что вероятно обусловлено его быстрым переходом в декавольфрамат-анион. Суммарное содержание форм декавольфрамата возрастает с ростом содержания органического растворителя. Однако согласно диаграммам распределения, в системах с 40 об.% DMF наблюдается наибольшее содержание непротонированных декавольфрамат-анионов.

Исследование состояния ИПВА в водно-диметилформамидных системах в течение 1 месяца показало, что с течением времени происходит увеличение доли декавольфрамат-анионов, наряду с этим образуется катионная форма  $WO_2^{2+}$ . В то же время проведенные исследования методом электронной спектроскопии растворов с разной кислотностью, выдержанных 1 месяц, показали, что интенсивность пика, соответствующего декавольфрамат-аниону (325 нм) увеличивается с ростом кислотности ( $Z=1,50-2,30$ ), что свидетельствует о возрастании концентрации декавольфрамат-аниона в них. Растворы под действием прямого солнечного света становятся ярко синими, что обусловлено фотохромными свойствами декавольфрамат-аниона. На спектрах появляется пик при 770 нм, в то же время пик при 325 нм исчезает, а вместо этого появляется пик при 365 нм, что, очевидно отвечает возбужденной форме декавольфрамат-аниона.

Декавольфрамат-анион благодаря своей фотокаталитической активности, является очень многообещающим катализатором. Его применение в различных органических синтезах, а именно в реакциях окисления, на данный момент исследуется наиболее широко. Преимуществом использования декавольфрамат-анионов является простота активации катализатора, сокращение времени синтеза и высокий выход продукта, а также экологичность и возможность многократного использования.

В данной работе проведен синтез солей с катионами  $Co^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $[(C_4H_9)_4N]^+$  при кислотности 1,60, которая согласно ранее проведенному моделированию соответствует образованию декавольфрамат-аниона, из растворов Натрия вольфрамата с содержанием диметлформамида 40 об.%. Методами химического, ИК-спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциально-термического анализы были установлены составы полученных соединений и предложены формулы полученных соединений:  $Ba_2W_{10}O_{32} \cdot 6DMF \cdot H_2O$ ,  $Co_2W_{10}O_{32} \cdot nDMF \cdot mH_2O$ ,  $[(C_4H_9)_4N]W_{10}O_{32} \cdot 2DMF \cdot mH_2O$ .

**ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ДИАПАЗОН ПОТЕНЦИАЛОВ И УДЕЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ ДВУХСЛОЙНЫХ СУПЕКОНДЕНСАТОРОВ**

Пушик О.Б., Глоба Н.И., Кириллов С.О., Чайка М.В.

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: gnl-n@ukr.net*

В обеспечении работы двухслойных суперконденсаторов (ДСК) значительная роль отводится составу электролита и свойствам углеродных материалов. В качестве последних для изготовления электродов ДСК широко используются активированные углеродные материалы (АУМ) с высокой удельной поверхностью.

В работе методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического циклирования и импедансной спектроскопии определено влияние удельной поверхности некоторых типов АУМ на диапазон потенциалов циклирования и удельную емкость макетных образцов дисковых ДСК. В качестве электролита использовали растворы бис(оксалато)боратов и фтороборатов тетраалкиламмония в ацетонитриле (АН).

Электроды для макетов ДСК были изготовлены с использованием АУМ – Norit DLC Supra 30, Каусорб 212, Kuraray YP-80F по технологии и на оборудовании ОАО ВСКБ «Рикон». Состав электродов включал, кроме основного материала, полимерное связующее Ф4Д и электропроводную добавку П267Е в соотношении 87:7:10 (мас. %).

Толщина электродов составляла 390-400 мкм. Пленка NKK TF 4030 толщиной 100 мкм использована в макетах ДСК, как сепаратор. Все операции по приготовлению растворов электролитов, сборке ячеек и макетов ДСК проводили в сухих герметических боксах с инертной атмосферой.

Бис(оксалато)бораты тетраметиламмония ( $Me_4NBOB$ ) были синтезированы в Межведомственном отделении электрохимической энергетики НАН Украины в соответствии с методикой [1].

Удельная электропроводность растворов определена с использованием импедансметра Z2000 в диапазоне температур  $-10 \div +40$  °С. Показано, что растворы  $Me_4NBOB$ -АН имеют значительно более низкую удельную электропроводность, чем аналогичные растворы  $Et_4NBF_4$ -АН. Так удельная электропроводность растворов  $Me_4NBOB$  с концентрацией 0,7 моль/кг составляла  $30 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ , а растворов  $Et_4NBF_4$  –  $50 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$  при той же концентрации соли.

Диапазон потенциалов электрохимической стабильности (ДПЭС) был определен методом циклической вольтамперометрии с использованием Pt электродов, рабочего и квазиравновесного. Значение ДПЭС находится в интервале от 2,6 до 2,7 В и практически не зависит от природы соли.

Макетные образцы ДСК были исследованы методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования. Установлено значение удельной емкости в зависимости от скорости развертки потенциалов (2, 5, 10, 15 мВ/с) и диапазона напряжений циклирования, а также от величины плотности тока.

Показано, что величина ДПЭС и значение удельной емкости ДСК увеличиваются в соответствии с ростом удельной поверхности АУМ. В макетах ДСК с углеродным материалом YP-80F Kuraray получены наивысшие характеристики по сравнению с другими исследуемыми углеродными материалами, табл. 1. В диапазоне циклирования 2,6 В значение удельной емкости составляло 50 Ф/г, а в при 2,8 В – 55 Ф/г.

*Таблица 1. Влияние удельной площади поверхности АУМ на удельную разрядную емкость в электролите  $Me_4NBOB$ -АН (0,7 моль/кг). Диапазон циклирования 2,6 В*

Название электродного материала	Удельная площадь поверхности АУМ, м <sup>2</sup> /г	Удельная разрядная емкость, Ф/г	
		Плотность тока - 5 мА/см <sup>2</sup>	Плотность тока - 15 мА/см <sup>2</sup>
Каусорб 212	1450	30	-
Norit DLC Supra 30	1900	43	35
YP-80F Kuraray	2112	50	42

Таким образом, проведенные исследования показали, что растворы  $Me_4NBOB$ -АН (0,7 моль/кг) могут эффективно использоваться как электролиты в суперконденсаторах в паре с активированными углеродными материалами. Эффективность работы ДСК увеличивается с ростом удельной поверхности АУМ и для исследуемых материалов максимальна для активированного угля YP-80F Kuraray.

[1] Пат. А200908093 UA, С2 МПК (2009) С07F5/00. Синтез бис (оксалато)борату літію // Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Діамант В.А., Потапенко О.В. (Україна). - №90234; Заявл. 03.08. 2009; Опубл. 12.04.2010. Бюл. №7. – 8с.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛИГАНДОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЗАКРЕПЛЁННОЙ НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ МЕДИ (II) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

Ракитская Т.Л., Каменева Е.В., Киосе Т.А., Раскола Л.А.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: tlr@onu.edu.ua

Диоксид серы является наиболее распространенным загрязнителем окружающей среды, предельно допустимая концентрация которого для рабочей зоны составляет 10 мг/м<sup>3</sup>. Несмотря на то, что применение природных сорбентов, в том числе и клиноптилолита, для очистки воздуха от SO<sub>2</sub>, считается перспективным, однако из-за их низкой поглотительной способности актуальным является вопрос модифицирования природного клиноптилолита ионами переходных металлов, выполняющих роль катализатора в реакции окисления SO<sub>2</sub> кислородом в присутствии паров воды:



Исходя из общих представлений о катализе металлокомплексными соединениями редокс-реакций, следует ожидать существенное влияние природы лигандов на активность металлокомплексных катализаторов в реакции окисления диоксида серы кислородом. В работе представлены данные о кинетике и механизме окисления SO<sub>2</sub> кислородом в присутствии нанесённых на природный клиноптилолит ацидокомплексов меди(II) – CuL<sub>2</sub>/П-Кл (L = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>), а также композиций, содержащих CuCl<sub>2</sub> и галогенид калия – CuCl<sub>2</sub>-КХ/П-Кл (X = Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). Образцы получены методом импрегнирования по влагеёмкости носителя водными растворами соответствующих солей. Высушенные до постоянной массы образцы тестированы в реакции окисления SO<sub>2</sub> при его концентрации в воздухе 250 мг/м<sup>3</sup>. Начальную (C<sup>H</sup><sub>SO<sub>2</sub></sub>) и конечную (C<sup>K</sup><sub>SO<sub>2</sub></sub>) концентрацию диоксида серы контролировали с помощью прибора «667ЭХ08» («Аналитприбор», Украина), чувствительность – 2 мг/м<sup>3</sup>. В качестве носителя используется Закарпатский клиноптилолит, который идентифицирован по следующим базовым отражением при 2θ<sup>0</sup> (d, Å) 9,865 (8,959); 22,416 (3,963); 22,715 (3,911); 30,057 (2,970). Кроме того, в образцах присутствует α-кварц, морденит и гетит. Образцы охарактеризованы также методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и адсорбции паров воды. Для установления степени заполнения поверхности ионами меди(II) изучена их адсорбция из водных растворов.

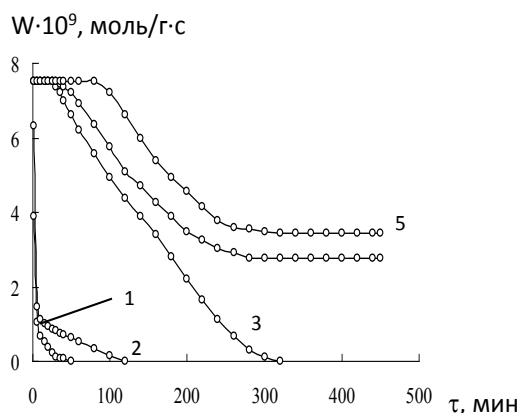
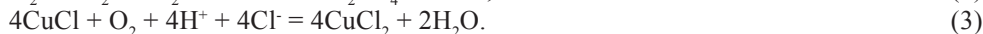
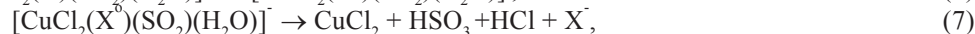
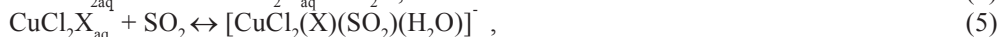


Рис. Изменение во времени скорости реакции окисления диоксида серы кислородом в присутствии CuL<sub>2</sub>/П-Кл: L = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2), Cl<sup>-</sup> (3) и CuCl<sub>2</sub>-КХ/П-Кл: X = Br<sup>-</sup> (4); I<sup>-</sup> (5)  
C<sub>Cu(II)</sub> = 1,8 · 10<sup>-4</sup> моль/г; C<sup>H</sup><sub>SO<sub>2</sub></sub> = 250 мг/м<sup>3</sup>; t = 20 °C

(L = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>), а также галогенид ионов (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) существенно влияют на кинетику реакции. Так в случае CuL<sub>2</sub>/П-Кл (скорость реакции стремительно уменьшается при L = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В случае L = Cl<sup>-</sup> на кинетической кривой в начале реакции появляется участок, на которой W не изменяется в течение 25 мин, после чего скорость реакции плавно уменьшается и достигает нулевого значения. Если в состав катализатора на основе хлорида меди(II) ввести дополнительно бромид- или йодид-ионы (C<sub>КBr</sub> = C<sub>KI</sub> = 1,0 · 10<sup>-4</sup> моль/г), то продолжительность первоначального участка увеличивается, а через некоторое время наступает стационарное окисление SO<sub>2</sub> кислородом, которому соответствует протекание реакций (2) и (3):



При этом реакция (2) ускоряется бромид- и йодид-ионами, участвующих во внутрисферных превращениях по следующей схеме, где X = Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>:



**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММИАЧНЫХ МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПРИРОДНОМ ТРЕПЕЛЕ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Ракитская Т.Л.<sup>1</sup>, Кюсе Т.А.<sup>1,2</sup>, Голубчик К.О.<sup>1</sup>, Олексенко Л.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: tlr@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, Одесса, Украина  
e-mail: kiose79@mail.ru

<sup>3</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
e-mail: olexludmil@ukr.net

Сложные композиции, синтезированные методом импрегнирования по влагоемкости гидротермально модифицированного трепела (H<sub>2</sub>O-Тр(К)) каталитическим раствором K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-KBr-NH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH проявляли высокую активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха. Установлено существенное влияние температуры сушки импрегнированных образцов на их каталитическую активность.

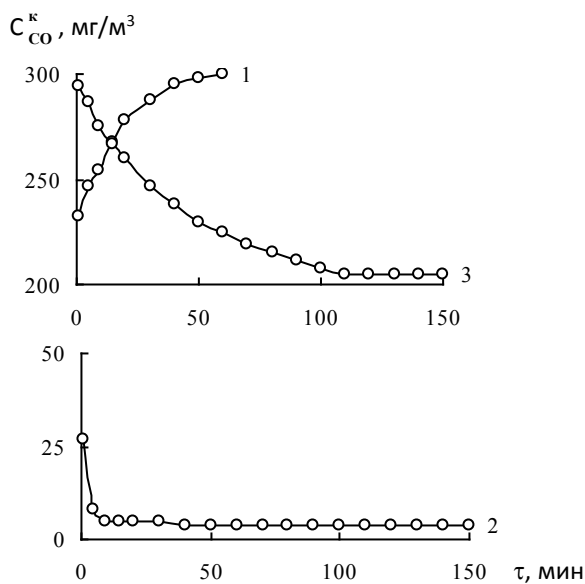


Рис. Влияние температуры сушки на каталитическую активность композиции K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-KBr-NH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O-Тр(К) t, °C: 1 – 110; 2 – 300; 3 – 600.

По данным термогравиметрии первый эндоэффект при 120 °С обусловлен потерей воды, а наблюдаемые эндоэффекты при 300 °С и 590 °С отнесены к реакциям разложения поверхностных аммиачных медно-палладиевых комплексов. Образующиеся при этом разные по составу комплексные соединения существенно отличаются по своей каталитической активности (рис.) в реакции окисления СО, когда его концентрация в воздухе составляет 300 мг/м<sup>3</sup> (15 ПДК). Как видно, образец прокаленный при температуре 300 °С, демонстрирует максимальную активность, при этом в стационарном режиме C<sup>k</sup><sub>CO</sub> = 4 мг/м<sup>3</sup>, что в 5 раз ниже ПДК. Установлено, что последовательность смешения индивидуальных растворов компонентов для получения сложной каталитической системы, кардинально влияет на активность катализатора, что подтверждает образование разных по составу аммиачных медно-палладиевых комплексов. Максимальную каталитическую активность продемонстрировали композиции с таким порядком смешения растворов K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>+Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+KBr+NH<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Обнаружен значительный синергизм действия Pd(II) и Cu(II), входящих в состав катализатора окисления СО. В присутствии биметалльных комплексов степень превращения монооксида углерода в стационарном режиме повышается

в 5,7 раза по сравнению с монометалльными системами. При варьировании содержания аммиака установлено, что максимальная активность медно-палладиевых комплексов обнаруживается при C<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 6,5×10<sup>-4</sup> моль/г (табл.).

Таблица

**Влияние содержания NH<sub>3</sub> в системе K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-KBr-NH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O-Тр(К) на кинетику окисления СО кислородом**

C<sub>Pd(II)</sub> = 1,02×10<sup>-5</sup>; C<sub>Cu(II)</sub> = 5,9×10<sup>-5</sup>; C<sub>KBr</sub> = 1·10<sup>-4</sup> моль/г; d<sub>3</sub> = 0,75 мм; U = 4,2 см/с

C <sub>NH<sub>3</sub>OH</sub> · 10 <sup>4</sup> , МОЛЬ/Г	W × 10 <sup>9</sup> , МОЛЬ/(Г × С)		C <sup>k</sup> <sub>CO</sub> , МГ/М <sup>3</sup>	k <sub>1</sub> , с <sup>-1</sup>	η <sub>ст</sub> , %
	w <sub>н</sub>	w <sub>ст</sub>			
0	9,66	12,42	93	1,12	69
3,2	16,02	13,98	67	1,42	78
4,9	17,43	17,52	8	4,01	97
6,5	17,52	17,76	4	4,10	98
8,1	17,24	17,33	14	3,98	97
9,7	16,62	13,98	67	1,42	78

НАНОЧАСТИЦЫ EuS, ZnS:Eu<sup>2+</sup> - СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Селищев А.В., Павлищук В.В.

 Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
 e-mail: alvs001@mail.ru.

Неорганические соединения, обладающие люминесцентными свойствами, находят широкое использование в различного рода электролюминесцентных устройствах, к сожалению, большинство таких соединений на основе d- и sp-металлов обладает широкой полосой эмиссии, обусловленной электронными переходами между внешними электронными подуровнями таких катионов. Такого недостатка лишены материалы, созданные на основе соединений лантаноидов, в которых люминесценция происходит за счет электронных переходов между термами внутренних 4f-подуровней и, вследствие этого, обладающих высокой чистотой испускаемого света. В этой связи разработка методов получения и изучение люминесцентных свойств наночастиц различных бинарных соединений лантаноидов и их композитов является актуальной задачей современной физико-неорганической химии. Объектами настоящего исследования являлись малоизученные наночастицы EuS, для которых ранее была обнаружена люминесценция в синем диапазоне с высоким квантовым выходом<sup>1</sup>, а также наночастицы ZnS, допированные ионами Eu<sup>2+</sup> (ZnS:Eu), интерес к которым обусловлен возможным эффектом сенсбилизации люминесценции ионов Eu<sup>2+</sup> путем переноса энергии от поглощающих электромагнитное излучение наночастиц ZnS к центрам люминесценции Eu<sup>2+</sup>.

Сульфид европия представляет собой труднодоступное вещество, вследствие его высокой подверженности гидролизу и окислению в аэробных условиях. В данной работе наночастицы EuS и ZnS:Eu были получены методом термолиза мономолекулярных дитиокарбаматных предшественников европия (III) и цинка (II) в среде высококипящих органических растворителей. Разработан новый одностадийный метод получения наночастиц EuS путем взаимодействия стреарата европия (III) с избытком сероуглерода в среде гексадециламина. Показано, что образование сульфида европия проходит через промежуточное образование дитиокарбаматного предшественника, который образуется *in situ* в процессе реакции. Фазовый состав наночастиц подтвержден методом рентгенофазового анализа и электронографии (рис.). Размер частиц установлен независимым применением методов ПЭМ, динамического рассеяния света, а также рассчитан по данным рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии.

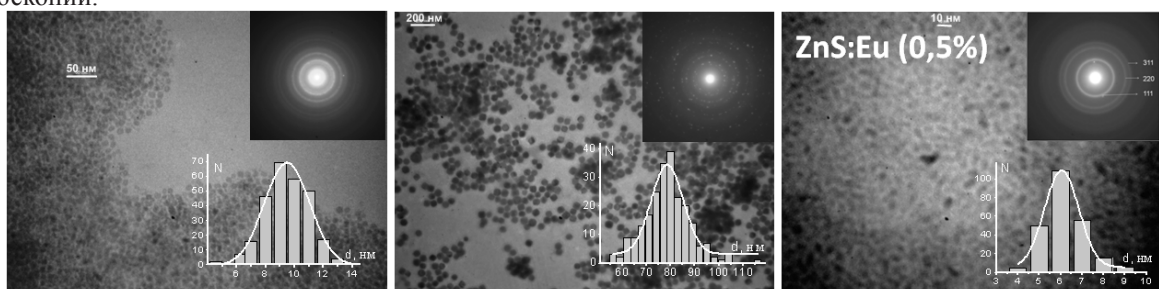


Рис. Слева-направо: НЧ EuS  $9,5 \pm 1,6$  нм; НЧ EuS  $78 \pm 7$  нм; НЧ ZnS:Eu  $6,0 \pm 0,8$  нм.

Изучены спектры люминесценции образцов наночастиц чистого EuS размерами 6,8, 9,5, 44, 78 нм. Показано, что наблюдаемая люминесценция в синем диапазоне не является собственной люминесценцией наночастиц фазы полупроводника EuS, а вызвана на самом деле эмиссией органических молекул, адсорбированных на поверхности наночастиц. Полученные данные свидетельствуют об ошибочном отнесении наблюдаемой полосы люминесценции EuS в синем диапазоне за счет 4f-5d переходов в ионах Eu<sup>2+</sup>.

В спектрах люминесценции наночастиц ZnS:Eu размерами 6,0 нм обнаружена широкая полоса с максимумом в красном диапазоне, которая действительно относится к  $4f^6(7F_1)5d^1(t_g) \rightarrow 4f^7(8S_{7/2})$  переходу ионов Eu<sup>2+</sup>. В спектре возбуждения люминесценции наблюдается полоса с максимумом близким к краю собственного поглощения наночастиц полупроводника ZnS, что свидетельствует о переносе энергии на центры люминесценции Eu<sup>2+</sup> либо непосредственно с наночастиц полупроводника ZnS, либо с акцепторных уровней, лежащих в запрещенной зоне полупроводника. Установлено, что интенсивность люминесценции Eu<sup>2+</sup> нелинейно зависит от концентрации Eu<sup>2+</sup> в наночастицах ZnS:Eu, что свидетельствует о наличии эффекта концентрационного гашения люминесценции. Данный эффект также позволяет объяснить отсутствие собственной полосы люминесценции Eu<sup>2+</sup> в наночастицах индивидуального EuS за счет эффекта концентрационного гашения.

1. Hasegawa Y., Okada Y., Kataoka T. et al., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 9008-9011.

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКОМПЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ CDSE И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Слободянюк И.А., Русецкий И.А., Данилов М.О., Каторова Ю.А., Колбасов Г.Я.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: rusetskii@ionc.kiev.ua

Нами изучены фотоэлектрохимические свойства наноконпозитных пленок CdSe/восстановленный оксид графена, нанесенных на Ti - подкладку со специально сформированным слоем нанотрубок TiO<sub>2</sub>, перспективных для использования в фотоэлектрохимической системе с накоплением водорода.

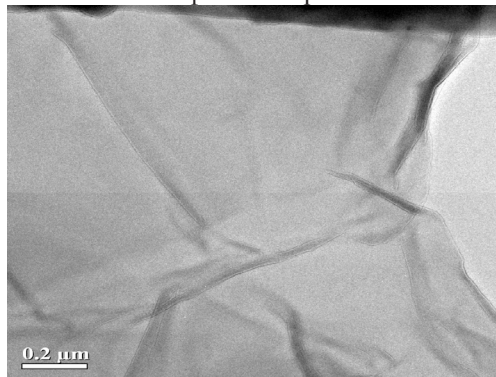


Рис. 1. Микрофотография ВОГ

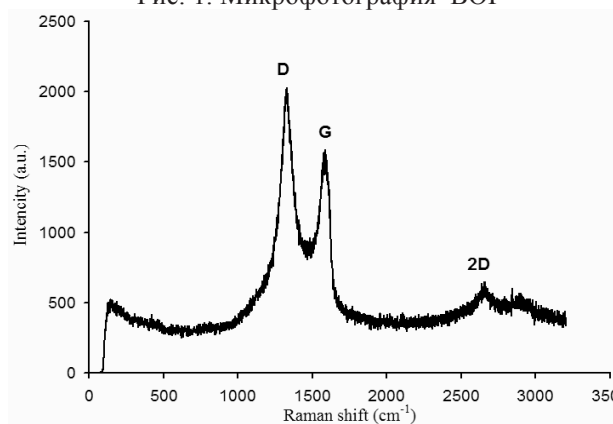


Рис. 2. Рамановский спектр ВОГ

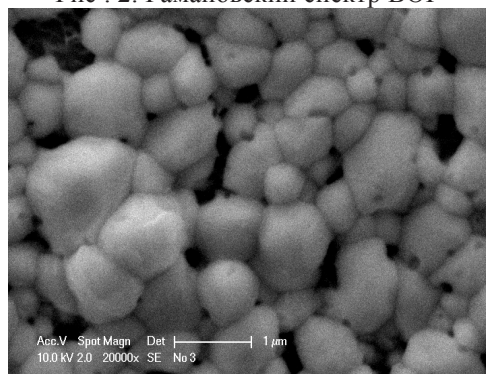


Рис. 1. Микрофотография пленки TiO<sub>2</sub>/CdSe/ВОГ после отжига при T = 530 °C

Нанотрубки TiO<sub>2</sub> (NT-TiO<sub>2</sub>) были полученные методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги в сернокислом электролите, который содержит ионы F<sup>-</sup>. Величина темного катодного тока, измеренная на полученных фотоэлектродах в полисульфидном электролите, не превышала 5·10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup> - при потенциалах, которые отвечают фотопотенциалу в рабочей точке фотоэлектрохимического преобразователя.

Восстановленный оксид графена (ВОГ) (рис. 1) получали окислительной деструкцией многостенных углеродных нанотрубок модифицированным методом Хаммера с последующим восстановлением [1]. На рис. 2 показан Рамановский спектр полученных образцов ВОГ при возбуждении длиной волны 633 нм. Полоса при ~ 1323 см<sup>-1</sup> соответствует D моде, полоса ~ 1570 см<sup>-1</sup> - G моде, а полоса при ~ 2641 см<sup>-1</sup> соответствует 2D моде.

Наноконпозитные пленки NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ВОГ получены методом механического нанесения на проводящую Ti - подложку с сформированным слоем нанотрубок TiO<sub>2</sub> водной суспензии мелкодисперсных порошков CdSe, CdCl<sub>2</sub> с добавлением ВОГ и полиэтиленгликоля.

Получено, что модифицирование полупроводникового электрода ВОГ приводит к улучшению нагрузочных характеристик фотоэлектрохимической ячейки, в результате чего увеличивается фотопотенциал электрода в точке максимальной отдачи мощности. Модифицирование CdSe приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристического времени релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала. Модифицирование электродов ВОГ приводило также к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока η<sub>i</sub> в широкой спектральной области. Анализ полученных результатов, согласно теории переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела, полупроводник-электролит, показал, что увеличение η<sub>i</sub> в видимой области спектра после модифицирования можно объяснить увеличением фотокаталитической активности поверхности, а также уменьшением скорости поверхностной рекомбинации дырок и, как следствие, возрастанием дырочного фототока.

Исследуемые фотоаноды были испытаны в разработанной

нами фотоэлектрохимической ячейке с накоплением водорода [2]. Эффективность преобразования энергии солнечного света в энергию связанного водорода δ ≈ 5 %.

1. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al. *J. of Nanostructure in Chem.*- 2013, 3:49 (DOI: 10.1186/2193-8865-3-49)

2. Русецкий И.А., Слободянюк И.А., Колбасов Г.Я. и др. *Вопросы химии и химической технологии*, 2011, №4(2), с. 155-157.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Смола С.С.<sup>1</sup>, Фадеев Е.Н.<sup>1</sup>, Трунова Е.К.<sup>2</sup>, Русакова Н.В.<sup>1</sup>, Коровин А.Ю.<sup>1</sup><sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна  
lanthachem@ukr.net<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

Применение координационных соединений редкоземельных элементов обусловлено использованием их в люминесцентных или электролюминесцентных материалах, новых энергоэкономичных люминесцентных лампах, светодиодах, лазерах, телевизионных и компьютерных экранах, люминесцентных датчиках и зондах в аналитических и биомедицинских технологиях. В отличие от органических флуоресцентных материалов, интерес к комплексам лантанидов обусловлен спецификой их электронной структуры, определяющей способность излучать в достаточно широком спектральном диапазоне от ультрафиолетовой (Ce(IV), Gd(III)), видимой (Pr(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Tm(III)) и до ближней ИК-области спектра (Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III)), а также достаточно долгим временем жизни этого свечения (0.2-11 мс). Несмотря на большое количество синтезированных соединений, поиск новых комплексов лантанидов остается актуальным как для усовершенствования характеристик функциональных материалов на основе традиционных соединений, так и для открытия новых полезных свойств и закономерностей. В то же время, ограничением для практического применения координационных соединений лантанидов является их термо- и механическая устойчивость. Закрепление комплексов в органической, неорганической или гибридной матрице с образованием соответствующих композитных, в том числе наноматериалов, позволяет в значительной мере устранить подобные затруднения. Явление закрепления соединений посредством функциональных групп, связанных с поверхностью полимерных или неорганических носителей, и их участие в различных процессах распространены в природе не менее широко, чем реакции в растворах. Совмещение в одном материале свойств неорганических или полимерных компонентов с хромофорными лигандами, содержащими активные комплексообразующие группы или металлоорганические соединения на их основе, стало возможным благодаря развитию низкотемпературных методов синтеза. Особое место среди данных методов занимает золь-гель синтез, который позволяет получать оригинальные наносистемы и нанокомпозитные структуры с заданными свойствами.

Конструирование носителя представляет важную, а в некоторых случаях и решающую задачу как с точки зрения закрепления излучающих соединений, так и для обеспечения необходимых функциональных характеристик целевого материала. В частности, в случае люминесцентных сенсоров, природа носителя – органический или неорганический полимер – оказывает определяющее влияние на фотофизические процессы, фотостабильность, интенсивность люминесценции и т.д. Одним из преимуществ неорганических матриц, в частности диоксида кремния, является высокая химическая, фото- и термостабильность, оптическая прозрачность, а также возможность контроля структуры пор с использованием специальных органических добавок, формирующих поры необходимого размера, которые могут быть позже удалены из них.

Достижение эффективных фотофизических характеристик лантанидсодержащих наноматериалов подразумевает оптимизацию люминесцентного сигнала на молекулярном уровне. Для этого, как правило, чаще всего используют методы, направленные на устранение безызлучательных потерь энергии: галогенирование лиганда, синтез в безводных или дейтерированных средах, разнолигандное комплексообразование, а также использование полидентатных лигандов, позволяющих реализовать высокие координационные числа ионов лантанидов. Данному требованию удовлетворяют комплексоны, в частности, аминокполикарбоновые и аминокполифосфоновые кислоты, для которых характерно образование комплексов лантанидов с высокими координационными числами, что позволяет не только насытить координационную сферу иона лантанида, но и делает возможным введение в состав молекулы второго иона металла, который может служить сенсориализатором 4f-люминесценции. С другой стороны, такие хорошо зарекомендовавшие себя для усиления 4f-люминесцентного сигнала лиганды, как  $\beta$ -дикетоны, также образуют устойчивые хелаты и могут быть использованы для получения перспективных наноматериалов. В данной работе представлены результаты исследования силикатных наноматериалов, полученных золь-гель методом, на основе комплексов лантанидов (Nd(III), Eu(III), Tb(III), Yb(III), Lu(III)) с азот- (этилендиаминтетрауксусная, диэтилентриаминпентауксусная кислоты) и фосфорсодержащими комплексонами (этилендиаминтетра(метиленфосфоновая) и диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая) кислоты) и  $\beta$ -дикетонами (ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан). Обговорены особенности синтеза координационных соединений и наноматериалов на их основе. Установлены основные факторы, определяющие эффективность 4f-люминесценции в видимой и ближней ИК-области при переходе от комплекса в молекулярном состоянии к наноматериалу.

Работа выполнена при поддержке НАН Украины (ДЦНТІ «Нанотехнології та наноматеріали 2010-2014», проект 6.22.7.43).

## ПОЛУЧЕНИЕ ШИХТЫ СЕЛЕНИДА ЦИНКА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Софронов Д.С.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина  
e-mail: sofronov@isc.kharkov.com

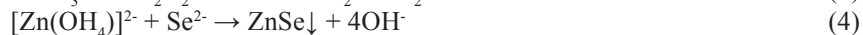
Соединения группы  $A^{II}B^{VI}$  широко применяются в качестве детекторов УФ-, гамма- и рентгеновского излучений (ZnSe, CdTe), солнечных преобразователей энергии (CdS/CdTe), сенсоров (CdSe/ZnS), ИК-сенсоров и оптических элементов (HgTe, ZnSe, CdTe), активных элементов перестраиваемых и фемтосекундных ИК-лазеров. Наиболее востребованными из группы  $A^{II}B^{VI}$  в настоящее время являются материалы на основе ZnSe, что связано с их применением в мультиспектральных детекторах рентгеновских сканеров, компьютерных томографах и солнечных элементах.

Основным способом получения исходной шихты селенида цинка является взаимодействие элементов в твердой или газовой фазах. Взаимодействие компонентов сопровождается большим термическим эффектом и осуществляется в специализированных установках. Цель работы состояла в апробации методов микроволнового твердофазного синтеза и осаждения из щелочного раствора для получения шихты ZnSe, пригодной для выращивания монокристаллов.

Для реализации взаимодействия была разработана собственная конструкция одномодовой установки МВ синтеза, позволяющая варьировать мощность микроволнового излучения в пределах 0,1-1,2 кВт (частота генерации 2,45 ГГц). Стехиометрическую смесь Zn и Se общей массой 10-15 г засыпали в кварцевую трубку. Синтез проводили в воздушной среде или в вакууме ( $10^{-2}$  Торр).

При МВ нагреве смеси цинка и селена инициация взаимодействия начинается уже через 30-60 секунд после начала микроволнового облучения. По данным рентгеноструктурного анализа образуется ZnSe с кубической решеткой ( $a=5,665\pm 0,002\text{Å}$ ). С целью недопущения спекания частиц селенида цинка и снижению влияния термического эффекта взаимодействия исходных компонентов к исходной смеси добавляли KCl, KBr, KI, CsBr и CsI марок осч в массовом соотношении 1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. Все использованные галогениды щелочных металлов перед синтезом предварительно обезвоживались в вакууме. Установлено, что независимо от природы добавки происходит формирование пластинок ZnSe с размерами 1-10 мкм.

Осаждение селенида цинка проводили в 3-9 М растворах NaOH гидроксида натрия при взаимодействии стехиометрических количеств оксида металлов и селена в присутствии гидразин гидрата в течение 2-12 часов. В результате взаимодействия в системе протекают следующие реакции:



Установлено, что практический выход селенида цинка не зависит от концентрации щелочи в растворе и составляет 95-97% от теоретического. Порошки сформированы сферическими частицами, размер которых варьируется в пределах от 0.1 до 0.3 мкм. Содержанием примесей металлов (Fe, Mg, Ni, Sn, Pb, Cr, Mo, Al, Cu, Mn) составляет  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мас.%. Однако в ИК-спектрах порошков присутствуют слабые полосы поглощения при 1150, 1050, 950, 780 связанные с колебаниями иона  $\text{SeO}_3^{2-}$  и  $550\text{ см}^{-1}$ - колебания связи Zn-O, что свидетельствует о присутствии кислородсодержащих примесей. Проведение вакуумного отжига ( $10^{-2}$  мм рт.ст.) при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 часа позволяет провести очистку от кислородсодержащих примесей.

Отожженные в вакууме порошки ZnSe, полученные при микроволновом синтезе и осаждении из водного раствора были использованы для выращивания монокристаллов. Выращивание проводили методом Стокбаргера-Бриджмена под избыточным давлением инертного газа по стандартной методике. Масса загрузки - 250 г.

В результате выращены прозрачные кристаллы, состоящий из крупных монокристаллических блоков.

**ФОРМИРОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ Pt И Pd НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОДИСПЕРСНОЙ САЖИ XC-72**

Тупчиенко А.С., Панчишин Т.Н., Пирский Ю.К.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: az\_17@mail.ru*

Для работы водородно-кислородных топливных элементов (ТЭ) или электролизеров воды необходимы высокоэффективные катодные и анодные электрокатализаторы. Наибольшее распространение получили гетерогенные композиционные катализаторы, в которых активные фазы в виде наночастиц металлов или их оксидов диспергированные в углеродном носителе. Электрокаталитическая активность таких катализаторов зависит от структуры, дисперсности носителя и размера активных наночастиц. Перспективными носителями могут быть нанодисперсные углеродные материалы - углеродные нанотрубки и различные нанодисперсные сажи. Для нанесения наночастиц металла на углеродный носитель применяются различные методы, которые можно разделить на химические методы (пропитки и осаждения комплексов металлов с последующим восстановлением) и физико-химические методы (электрохимическое восстановление, магнетронное напыление и лазерная абляция). Одним из эффективных способов синтеза электрокатализаторов в водной фазе является «полиол»-метод (восстановление этиленгликолем) [1, 2], где сорбция и восстановление каталитических частиц на углероде протекают одновременно. Из литературных данных [3] известно, что использование в качестве основного восстановителя не этиленгликоля, а более сильного восстановителя формальдегида, способствует образованию наночастиц размером 1–5 нм.

Целью данной работы было синтезировать нанодисперсные катализаторы на основе наночастиц Pt и Pd, нанесенных на высокодисперсную сажу Vulcan® XC-72 (Cabot Co.), «полиол»-методом с дополнительным восстановителем формальдегидом и изучить их физико-химические свойства.

Электрокатализаторы с платиной или палладием были получены нами методом осаждения платиновых наночастиц на предварительно окисненную Vulcan® XC-72 (Cabot Co.) с использованием высокомолекулярного спирта. Для этого навеску углеродной сажи диспергировали в этиленгликоле. Затем добавляли расчетное количество 0.1M раствора  $H_2PtCl_6$  и дистиллированной воды. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком, а pH раствора до 9 доводили 1M KOH. Для начала процесса восстановления смесь с добавлением этиленгликоля нагревали до 75°C. Затем добавляли расчетное количество раствора формальдегида (37 %). Температуру при этом выдерживали при 95°C в течение 3 часов до завершения восстановления. После охлаждения полученный таким образом композиционный материал отфильтровывали и высушивали. Таким способом были получены нами следующие композиционные материалы: {Pt(20 %)/XC-72} и {Pd(20 %)/XC-72} с размером металлических частиц 5-10 нм.

Электрокаталитическую активность полученных композиционных материалов исследовали на «плавающем» газодиффузионном электроде в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °C, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1M растворе KOH. С помощью рентгенофазового анализа и микрофотографий электрокатализаторов, полученных на растровом электронном микроскопе РЭМ-101, определяли их структуру и морфологию соответственно. Испытания анодных и катодных электрокатализаторов проводили на действующем лабораторном макете водород-кислородного ТЭ. Макет представлял собой две пластины, изготовленные из плотного графита, в котором созданы каналы для подвода и отвода реагирующих веществ. Между пластинами размещали мембранно-электродный блок (МЭБ) с протонпроводящей мембраной (F950 производства FumaTech), электрокатализаторами и газоподводящими слоями. Вся конструкция ТЭ сжималась медными пластинами, которые служили токоотводами. Условия испытания следующие: 20°C, без избыточного давления водорода и кислорода, рабочая зона электродов в МЭБ водородно-кислородного ТЭ 1 см<sup>2</sup>. Для мембранно-электродного блока использовали синтезированные нами катализаторы на катоде и аноде с содержанием палладия 3.0 мг/см<sup>2</sup> и платины 0.5 мг/см<sup>2</sup> соответственно. Для газодиффузионного слоя использовали углеграфитовую бумагу Sigracet 10BC. Измерение каждого значения напряжения и тока проводили при стационарном режиме с выдержкой 5 мин. Ресурсные испытания МЭБ с катодами на основе синтезированных катализаторов проводили в течение 120 ч. при постоянной нагрузке и плотности тока не менее 50 мА/см<sup>2</sup>, которые показали стабильные характеристики с небольшим снижением не более 10 %.

Таким образом, нами были получены высокоэффективные композиционные электрокатализаторы оптимального состава и структуры с высокой активностью и удельной поверхностью. Используя предложенную методику, можно получать и другие металл-углеродные катализаторы, характеристики которых не будут уступать характеристикам известных платиновых и палладиевых катализаторов (в частности, коммерчески доступных).

1. J. Zhao, W. Chen, Y. Zheng, X. Li, Z. Xu // J. Mater. Sci., -2006. Vol. 41. -P. 5514–5518.
2. H.-S. Oh, J.-G. Oh, Y.-G. Hong., H. Kim // Electrochim. Acta, -2007. Vol. 52. -P. 7278–7285.
3. С. А. Григорьев. // Электрохимическая энергетика, -2009. № 1, Т. 9. -С.18–24.

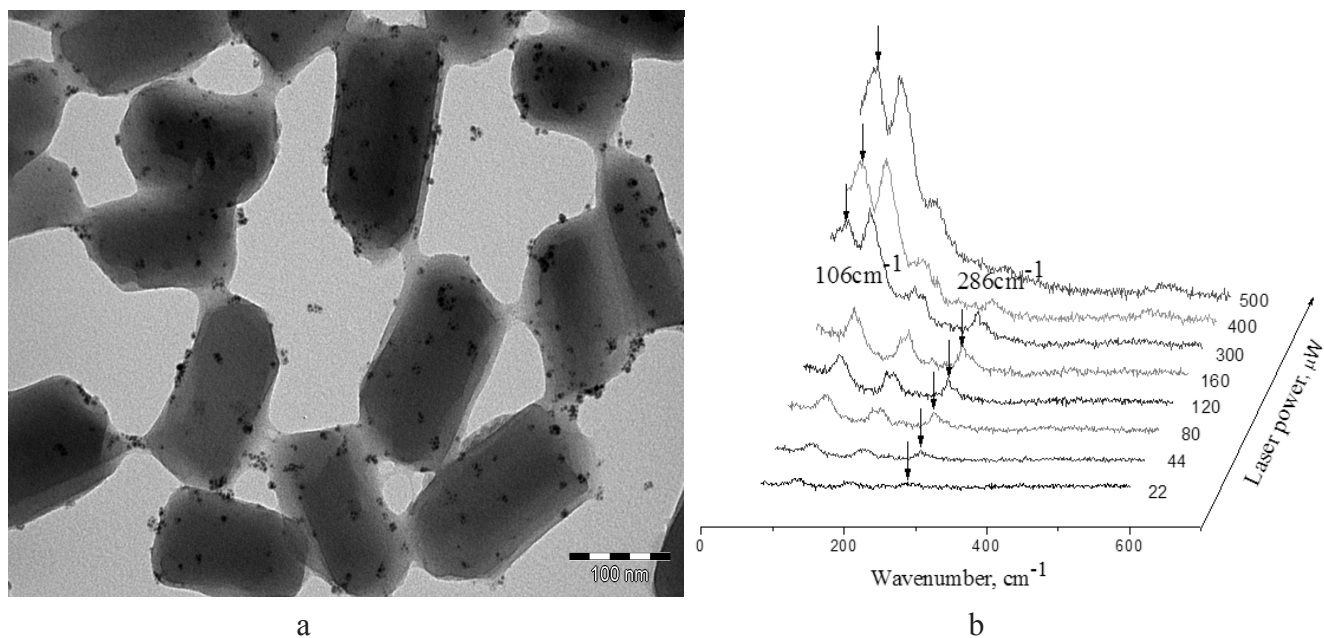
## PHOTO-THERMAL EFFECT IN SPIN CROSSOVER-GOLD NANOCOMPOSITES

Suleimanov I.<sup>1,2</sup>, Sanchez Costa J.<sup>1</sup>, Molnár G.<sup>1</sup>, Salmon L.<sup>1</sup> and Bousseksou A.<sup>1</sup><sup>1</sup>LCC, CNRS & Université de Toulouse (INPT, UPS), Toulouse, France<sup>2</sup>Department of Chemistry, National Taras Shevchenko University, Ukraine

e-mail: iurii.suleimanov@lcc-toulouse.fr

Among all compounds showing spin crossover properties, 1-D iron (II) coordination polymers with 1,2,4-triazole-based ligands attract much attention since their spin-state switching is close to the room temperature. This phenomenon is very promising nowadays, in particular, in the field of molecular memory devices and information storage.<sup>1</sup> Most of the appealing properties of these materials cannot be readily exploited in bulk materials, but only if thin films or other nano-objects of the compounds are prepared.

In this communication we report synthesis and characterization of nanocomposite core-shell SCO particles based on coordination polymer [Fe(trz)(H-trz)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (H-trz = 1,2,4-triazole and trz = 1,2,4-triazolato), known to show a very abrupt spin transition and a wide thermal hysteresis loop, using silica for the grafting of gold NPs. Photo-thermal spin-state switching effect introduced by gold “nanoradiators” was evidenced using Raman spectroscopy. **Three times reduction of the laser power needed for switching the new SCO@SiO<sub>2</sub>/gold nanocomposite compared to the pure coordination polymer nanoparticles was determined<sup>2</sup>.**



(a) TEM image of SCO@SiO<sub>2</sub>/gold nanoparticles, (b) evolution of Raman spectra as a function of laser power

1. A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nikolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3313
2. I. Suleimanov, J. Sanchez Costa, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, **2014** - submitted.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ С ПЕРБОРАТОМ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

Белоусова Е.Е.<sup>1</sup>, Заславская Л.В.<sup>1</sup>, Чунтук Е.С.<sup>1</sup>, Хоружая Р.Е.<sup>2</sup>, Хоружий М.С.<sup>2</sup><sup>1</sup>Донецкий национальный университет, Донецк, Украина<sup>2</sup>Донецкий национальный медицинский университет, Донецк, Украина

e-mail: getman@dongu.donetsk.ua

В настоящее время создание биологически активных композиций на основе гидроксиапатита кальция является актуальным из-за его практического применения в стоматологии, ортопедии и костно-челюстной хирургии. В стоматологии проблема создания лечебно-косметических композиций для коррекции цвета зубов может быть решена, если использовать в качестве осветляющего компонента пербораты натрия или кальция и укрепляющего зубную эмаль гидроксиапатита кальция [1, 2].

Оптимальный состав композиции и условия, при которых осуществляется терапевтический эффект, были определены посредством проведения физико-химического исследования взаимодействия компонентов систем  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ .

Синтезированный по разработанной методике гидроксиапатит кальция, как исходный компонент системы, имел размер частиц 0,01–1,0 мкм и удельную поверхность 28 – 96 м<sup>2</sup>/г [3]. Полученные осаждением из растворов пербораты натрия и кальция стехиометрического состава, были изучены методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, в соответствии с которыми установлена их устойчивость до 120°C. Полученные результаты позволили составить схему их термолитического разложения и выбрать интервалы (20-25°C, 35-40°C, 100°C, 190°C, 550°C) термообработки систем, приготовленных с различным массовым соотношением в них гидроксиапатита и пербората.

Данные ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа показали активное влияние гидроксиапатита кальция на свойства пербората натрия, о чем свидетельствует заметное разложение пербората натрия в исследуемой смеси при комнатной температуре через 5-6 часов после ее приготовления. В интервале температур 35-40°C через два часа в смеси остается его незначительное количество, а при 100°C композиция представляет собой смесь гидроксиапатита кальция и продукта разложения пербората натрия – метабората натрия. Увеличение пербората натрия в исходной смеси влияет только на продолжительность его разложения.

Термическая обработка исследуемой смеси при 550°C в течение шести часов и более благоприятствует химическому взаимодействию между гидроксиапатитом кальция и метаборатом натрия. По данным рентгенофазового анализа фиксируется образование твердого раствора на основе  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Разложение пербората кальция в смеси с гидроксиапатитом кальция в аналогичных условиях эксперимента протекает значительно медленнее, и повышение температуры от 35°C и выше ускоряет этот процесс, который завершается при 200°C. Это свойство как и малая растворимость делает, на наш взгляд, использование  $\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$  более перспективным в стоматологических композициях.

Разработанные оптимальные составы композиций на основе смеси гидроксиапатита кальция разной дисперсности и перборатов были испытаны на удаленных потемневших зубах и дали положительный результат. Через сутки наблюдался процесс их обесцвечивания.

В связи с тем, что гидроксиапатит кальция обладает высокой биологической совместимостью с костной тканью, результатом чего является затруднение удаления временной пломбы после достижения желаемого результата, то были предложены составы стоматологического материала для коррекции цвета зубов и постоянной пломбы [1, 4].

Данные исследования показали, что использование гидроксиапатита с высокой удельной поверхностью и малым размером частиц способствуют процессу разложения отбеливателя, что благоприятно сказывается на результате коррекции цвета зубов в композициях с перборатом кальция.

1. Патент України №38964 від 15.05.2001р. Склад для корекції кольору зубів Грицькевич Н.Ю., Донський Г.І., Білоусова К.Є.

2. Патент України № 52391 від 25.08.2010, бюл. №16. Засіб для внутрішнього вибілювання дисколорованих зубів. Білоусова К.Є., Хоружа Р.Є., Хоружий М.Є., Хоружий Є.Г.

3. Патент Российской Федерации №2088521 от 23.06.1993. Способ получения гидроксиапатита. Розанцев Г.М., Гетьман Е.И., Белоусова Е.Е.

4. Патент України № 53468 від 11.10.2010, бюл.№19. Засіб для внутрішньозубного вибілювання постраждалих після ендодонтичного лікування зубів Білоусова К.Є., Хоружа Р.Є., Хоружий М.Є., Хоружий Є.Г.

## СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ІЗ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Ag(I) У НЕВОДНИХ РОЗЧИННИКАХ

Буряк М.І., Волков С.В.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail office@ionc.kiev.ua

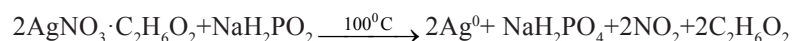
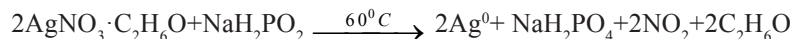
Одержання та стабілізація наночастинок срібла в рідкому середовищі при хімічному відновленні комплексних сполук відіграють важливу роль у вирішенні цієї проблеми. Синтези наночастинок срібла із різних комплексних сполук дозволяють контролювати процеси і завдяки цьому можуть забезпечити високопродуктивні технології створення наноматеріалів. В зв'язку з цим, отримання наночастинок срібла в різних розчинниках при низькотемпературній деструкції із комплексних сполук срібла технологічно. Це дозволяє контролювати процеси синтезу наночастинок із комплексних сполук срібла в рідкому середовищі і завдяки цьому буде створено нові методи синтезу наночастинок срібла.

Вирішено проблему синтезу комплексних сполук іонів Ag(I) в органічних розчинниках і здійснено ретельне дослідження їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів. Встановлено, що в органічних розчинниках утворюються сольваток комплекси Ag(I) – в етанолі  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , в етиленгліколі  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  симетрії  $C_{\text{oh}}$ .

В утворених змішаних комплексах Ag(I) міцність зв'язку Ag–NO<sub>3</sub> послабляється. Таке послаблення повинно відбуватися при приєднанні лігандів  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , що витікає із електронних спектрів поглинання і їх спектроскопічних параметрів, і використано при синтезі наночастинок металу срібла.

Розроблені методи синтезу металевих наночастинок Ag із різних комплексних сполук Ag(I) у спиртах відновленням їх із використанням відновника і температури. Виявлено, що найбільше підходить до відновлення синтезованих змішаних комплексів  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  у спиртах є гіпофосфат натрію –  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Відновлення змішаних комплексів Ag(I) в етанолі та етиленгліколі при кімнатній температурі не відбувається. Лише якщо температура для систем з відновником стає 60°C для етанолу і 100°C – етиленгліколю спостерігається цілковите поглинання в ЕСП даних систем. Це зумовлено відновленням змішаних комплексів Ag(I) до Ag<sup>0</sup>.

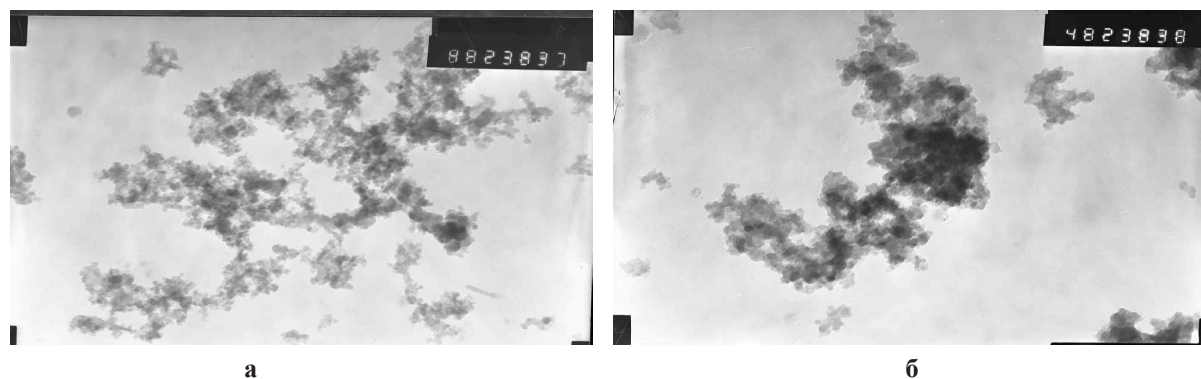
Запропоновані схеми відновлення змішаних комплексів Ag(I) до Ag<sup>0</sup> на основі отриманих і ідентифікованих продуктів реакції:



Підтвердженням запропонованих схем процесів при відновленні комплексів Ag(I) до Ag<sup>0</sup> є отримані продукти реакцій:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ . Підтвердженням утворених продуктів реакцій є зафіксовані в ІЧ-спектрах наявність характерних смуг поглинання:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – 1065  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{d}}(\text{PO})$ ); 565  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{d}}(\text{OPO})$ );  $\text{HNO}_3$  - 2780  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{NO})$ ); 1135  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{d}}(\text{ONO})$ );  $\text{NO}_2$  - 1610  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{N-O})$ ); 750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{d}}(\text{ONO})$ ), які співпадають з літературним даними.

Проведений рентгенофазовий аналіз, відмитих осадів, виділених у досліджуваних розчинниках у вигляді ультра дисперсних частинок, засвідчив утворення металічного срібла. Величина кристалів срібла, оцінених по фізичному уширенню піків, становить ~8 нм, що відповідає утворенню наночастинок.

За даними просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих наночастинок Ag<sup>0</sup> складає: в етанолі – 17-35 нм (рис. а); в етиленгліколі – 20-30 нм (рис. б).



Синтез металевих наночастинок Ag<sup>0</sup> із різних комплексних сполук Ag(I) дозволяє контролювати утворення наночастинок Ag і завдяки цьому можуть бути використані при створенні нових оптичних матеріалів, каталізаторів, емнісних плівок, медичних препаратів та інше.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНИХ ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК СРІБЛА, СИНТЕЗОВАНИХ У КЛІТИННІЙ СТІНЦІ ЛАКТОБАКТЕРІЙ

Войтенко О.Ю., Подольська В.І., Савкін А.Г., Грищенко Н.І., Ульберг З.Р., Якубенко Л.М.

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, Україна  
e-mail: voytesha@mail.ru

На теперішній час для синтезу НЧ срібла використовуються переважно хімічні і фізичні методи, такі як рідкофазний синтез, високотемпературне відновлення, електроліз, фотовідновлення, парофазна конденсація тощо. Кожен з методів має певні переваги і недоліки, основні з яких стосуються проблем вартості, масштабування виробництва, стабілізації розміру НЧ [1]. Відносно недавно спеціалісти-матеріалознавці звернули увагу на мікроорганізми і біологічні системи, як екологічно-безпечні нанофабрики. Відмінність біогенних НЧ срібла від препаратів, одержаних хімічними і фізичними методами, в першу чергу, полягає в тому, що частинки при їх осадженні функціоналізуються органічними лігандами, які входять до складу клітини: протеїнами/ферментами, полісахаридами, високомолекулярними спиртами, амінокислотами [2]. Можливо завдяки підвищеній біосполучуваності препарати біогенного срібла, сформованого в клітинах *L.fermentum*, демонстрували антибактеріальну активність, яка майже в 20 разів перевищувала біологічну активність НЧ, одержаних хімічним методом. Ацидофільні палички у вигляді живих або убитих бактерій, автолізатів, продуктів метаболізму та екстрактів широко використовуються для профілактики і лікування захворювань травного тракту, дихальних шляхів тощо. Встановлено протипухлинну активність лактобацил *L. bulgaricus* та *L. acidophilus*. Тому можливість поєднання властивостей НЧ та пробіотичних властивостей лактобактерій при створенні гібридного матеріалу (ГМ) постає дуже цікавою задачею. Мета даної роботи – дослідження впливу природи бактерії-матриці і методу синтезу на формування ультрадисперсного срібла в клітинах деяких лактобактерій-пробіотиків, виділених з відомих продуктів і препаратів.

Нанорозмірні фази срібла синтезували на культурах мікроорганізмів *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus acidophilus* та *Lactobacillus plantarum*. Хіміко-мікробіологічне формування гібридних матеріалів (ГМ) проводили методом відновної сорбції. Біомасу насичували іонами срібла з розчину аміакатного комплексу, одержаного при змішуванні  $5,0 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину AgNO<sub>3</sub> і 0,15 моль/дм<sup>3</sup> розчину аміаку в пропорції Ag : NH<sub>3</sub> = 1 : 2. Відновлення іонів срібла проводили борогідридом натрію в концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Біогенне формування ГМ з наночастинками срібла поводили наступним чином: 2 г вологої відмитої біомаси лактобактерій переносили в колбу об'ємом 50 мл, ресуспендували в 0,025M розчині NaOH і витримували 30 хв. Після цього в суспензію клітин додавали аміакатний комплекс срібла аналогічно хіміко-мікробіологічному методу. Відновлення проводилось під темною плівкою при повільному перемішуванні протягом 20 год. Контроль формування ультрадисперсного срібла проводили методом спектроскопії в UV-vis області. Наявність срібла у зразках ГМ оцінювали за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу. Міжплощинні відстані визначали з електроннограми ТЕМ мікродифракції на кристалах НЧ срібла, осаджених в клітинній стінці лактобактерій. Розподіл частинок за розмірами визначали з трансмісійних електронних мікрофотографій клітин, імпрегнованих частинками срібла, які було зроблено на електронному мікроскопі ПЕМ-У (СЕЛМІ, Україна) та JEM 1230 (JEOL, Японія).

В результаті досліджень показано, що обидва застосовані методи формування наночастинок срібла в мікробній матриці лактобактерій дозволяють одержувати переважно субколоїдні частинки, які ще прийнято називати кластерами, з вузьким розподілом за розмірами. Середній розмір частинок становить  $4 \pm 0,4$  нм, 90% з них попадали в діапазон 2–6 нм. Такий результат свідчить, що мікробна клітина, яка слугує матрицею для формування нового ГМ, переважно визначає структурні характеристики сформованих частинок. Формування нанокристалів срібла в поверхневому S-шарі в умовах їх функціоналізації протеїнами впливає на розміри і кристалографічні параметри. Ріст частинок малих розмірностей всередині клітинної стінки обмежується розмірами пор. На поверхні формуються частинки більших розмірів. Визначені з картини мікродифракції міжплощинні відстані переважно відповідають кристалам кубічної структури. Завищені значення для граней з індексами (111) та (220) свідчить про наявність деформацій у ліганд-стабілізованих кристалах малих розмірів. Досконалість процесів саморегуляції у біологічних системах дозволяє шляхом біоміметики синтезувати препарати з новими корисними характеристиками. Сфери застосування кластерних і наночастинок, які розміщені в полімерній матриці, досить широкі. Наприклад, для конструювання фотосистем з виділення кисню з води по типу ферментативних, при створенні металобілкових препаратів, для лікування резистентних до відомих препаратів (антибіотиків) форм важких інфекцій тощо. Одержані дані можуть бути корисними при розробленні нових ГМ на основі клітин, імпрегнованих ультрадисперсними речовинами.

1. Evanoff D.D., Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays // Chemphyschem. – 2005. – 6 (7). – P.1221-1231.
2. Sintubin L., Verstraete W., Boon N. Biologically produced nanosilver: current state and future perspective // Boitechnol. Bioeng. – 2012. – 109. – P.2422-2436.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ С АНИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ Cr(VI) НА АНИОНИТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Герда В.И., Романовская Н.И., Кобылинская Н.Г., Зайцев В.Н.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Киев, Украина  
e-mail: vgerda@univ.kiev.ua

Загрязнение водных источников ионами тяжелых металлов представляет серьезную угрозу для окружающей среды. Хром один из наиболее распространенных загрязнителей и в последние годы по приоритетности находится в списке первых 20-ти самых опасных веществ. Соединения Cr(VI) высокотоксичны и проявляют канцерогенные свойства. Их воздействие проявляется в заболеваниях печени, кожи и дыхательных путей. По данным ВООЗ ПДК Cr(VI) в воде составляет 0,05 мг/л. Наиболее загрязненными объектами окружающей среды по отношению к Cr(VI), являются сточные воды гальванических производств, шахт и текстильных предприятий. Поэтому разработка новых материалов для контроля и мониторинга содержания различных анионных форм Cr(VI), а также их извлечение и концентрирование из загрязненных водных источников даже в очень малых концентрациях является актуальной.

В связи с этим, настоящая работа предпринята с целью разработки новых эффективных адсорбентов с возможностью их дальнейшего использования для извлечения и концентрирования хромат-ионов. Для этого были синтезированы две серии адсорбентов, проявляющих анионообменные свойства: биметаллические Fe-Ce содержащие оксид/гидроксиды с различным мольным соотношением Fe(II,III)/Ce(III,IV) = 1:2, 1:1 2:1 и кремнезёмы функционализированные четвертичными аминогруппами (ЧАГ) в хлоридной форме (SiO<sub>2</sub>-TMA, SiO<sub>2</sub>-ODM), содержащие на поверхности, соответственно, 0,73 и 0,46 ммоль/г ЧАГ:



Синтез Fe-Ce оксид/гидроксиды проводили в гидротермальных условиях при 120 °С, посредством соосаждения солей Fe(II) и Ce(III) в присутствии мочевины, а органоминеральные кремнезёмы SiO<sub>2</sub>-TMA и SiO<sub>2</sub>-ОДМ были синтезированы модифицированием поверхности SiO<sub>2</sub> соответствующими кремнийорганическими прекурсорами с ЧАГ в толуоле. Полученные неорганические и органоминеральные адсорбенты были идентифицированы методами элементного анализа, РФА, ИК, РФЭС, ТПДМС и определены их структурно-адсорбционные характеристики из данных низкотемпературной адсорбции азота.

Адсорбционные свойства данных ионообменников по отношению к хромат-иону изучены в статических условиях при различных рН и установлено, что природа поверхности и концентрация активных центров в значительной степени определяют их асорбционную емкость, которая для Fe-Ce содержащих оксид/гидроксидов достигает 28,6 мг/г и 31,0 мг/г для SiO<sub>2</sub>-ЧАГ. При этом адсорбционное равновесие устанавливается от 5 до 15 мин для SiO<sub>2</sub>-ЧАГ и не менее 72 ч для Fe-Ce оксид/гидроксидов. Изотермы адсорбции относятся к L-типу, что обусловлено анионообменными процессами и вследствие эффекта электростатического взаимодействия между сорбатом и активными центрами сорбента.

Изучено влияние рН среды на степень извлечения Cr(VI) при рН от 2 до 9 и показано, что наибольшая степень извлечение достигается при рН=2÷6 с максимумом при рН=4 и составляет 94% и 95%, соответственно, для SiO<sub>2</sub>-TMA, SiO<sub>2</sub>-ODM.

Сравнительный анализ адсорбционных свойств для изученных в работе адсорбентов различной природы показывает, что Fe-Ce оксид/гидроксидные адсорбенты могут быть рекомендованы для извлечения Cr(VI) из водных источников, а кремнезёмы функционализированные ЧАГ – для ионно-обменного концентрирования анионных форм Cr(VI) в широком диапазоне рН с последующим определением.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО И БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В.

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: odzhambek@gmail.com*

Одной из важных социально-экономических проблем является переработка промышленных отходов топливно-энергетического комплекса, которые, с одной стороны, являются экологически опасными для окружающей среды, а с другой – источниками ценных редких и цветных металлов. Для переработки отвалов углеобогащения наряду с традиционными, гидро- или пирометаллургическим, используется и биотехнологический способ извлечения металлов [1]. В микробиологических процессах важную роль играют такие термодинамические величины как, окислительно-восстановительный потенциал, величина pH, температура и другие параметры.

Целью данной работы являлось исследование влияния длительности процесса химического и бактериального выщелачивания на величину pH и окислительно-восстановительный потенциал системы отвал углеобогащения – раствор минеральных компонентов со штаммами бактерий и в их отсутствии. Исследования проводили на примере красного образца отвала углеобогащения, характеризующийся длительным сроком хранения в природных условиях, в растворах минеральных компонентов: 0,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (I); питательная среда (II). Состав питательной среды, г/л: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> – 3,0; KCl – 0,1; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 0,5; MgSO<sub>4</sub> – 0,5; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0,01; FeSO<sub>4</sub> – 2,5; 0,001н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; pH ≤ 1,6÷1,7. Соотношение твердой и жидкой фазы – 1:10. Окислительно-восстановительные процессы изучали для следующих систем: отвал + 0,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1); отвал + питательная среда (2); отвал + питательная среда + штаммы бактерий (3). Предварительно исходное техногенное сырье подвергали термической обработке при 200±10°C в течение 3 ч в потоке воздуха для очистки от аборигенных бактерий и влаги. Величину pH измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74, а окислительно-восстановительный потенциал – потенциостатического комплекса ПИ 50.1. В качестве индикаторных электродов использовали стеклянный (pH) и платиновый (редокс-потенциал). Исследуемые параметры измеряли относительно хлор-серебряного (Ag/AgCl) электрода сравнения.

Анализ полученных результатов показал, что для отожженного и неотожженного образцов отвала на ход кривых зависимости pH системы от времени выщелачивания значительно влияет степень окисления ионов железа в соединениях, которые содержатся в отвале. А начальные значения pH зависят от состава раствора. Наименьшее значение pH наблюдалось для раствора I. Значительное повышение начального значения pH для раствора II связано, очевидно, с наименьшим содержанием кислоты (в 100 раз меньше) в его составе. Со временем pH системы (1) незначительно возрастает для двух исследованных образцов отвала. Однако для отожженного образца кривая зависимости выходит на площадку на 14 сутки, а для неотожженного – сохраняется тенденция роста pH. Это, очевидно, связано с наличием аборигенных бактерий, присутствующих в неотожженном образце. В присутствии питательной среды для отожженного и неотожженного образцов наблюдается плавное возрастание pH со временем, и лишь в присутствии штаммов бактерий кривая зависимости для отожженного образца проходит через максимум с последующей стабилизацией.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы отвал – раствор минеральных компонентов будет определяться соотношением двух- и трехвалентного железа, вследствие того, что в образцах сырья содержится значительное количество железа. На величину потенциала значительно влияет и состав раствора, который используется для выщелачивания. Начальная величина смешанного потенциала системы выше для неотожженного образца. Со временем потенциал плавно возрастает с последующей стабилизацией на 12-14 сутки для всех систем.

Данной работой показано, что исследуемая система является сложной, и ее смешанный потенциал определяется окислительно-восстановительным потенциалом пары Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, величина которого зависит от соотношения равновесных активностей ионов трех- и двухвалентного железа в растворе, которые, в свою очередь, зависят от величины pH. На величину окислительно-восстановительного потенциала системы влияет как состав отвала, так и состав раствора для выщелачивания. Стабилизация потенциала наступает при установлении равновесия трех процессов: растворения слоев отвала, перехода Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> и гидролиза солей Fe<sup>3+</sup> с образованием малодиссоциированных ионов (FeOH)<sup>2+</sup>. Скорость изменения pH системы зависит от состава образца отвала, состава раствора для выщелачивания и присутствия бактерий. Для данных образцов сырья присутствие бактерий увеличивает скорость изменения pH. Стабилизация pH наблюдается при достижении значения pH гидролиза солей трехвалентного железа.

1. Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Васильева Т.В., Васильева Н.Ю., Джамбек О.И., Джамбек А.А., Иваница В.А. Извлечение германия из промышленных отходов с применением гидрометаллургических и микробиологических методов// Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008.- № 5.- С. 50-54.

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Дьяченко С.В., Бриш А.А., Васёшенкова М.А., Капустина А.П., Мартинсон К.Д., Черепкова И.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Российская Федерация  
e-mail: samyon2008@yandex.ru*

Применение магнитных наночастиц и жидкостей является одним из наиболее развивающихся направлений в наноиндустрии, а в частности в медицинском приложении: для повышения контрастности рентгеновских снимков и ЯМР-томограмм, для индикации опухолей, для лечения гипертермией и транспортировки лекарств внутри организма. Широко распространенный смешанный оксид железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) – магнетит, уже давно зарекомендован в практическом применении из-за его стоимости и особенностей физико-химических параметров, в том числе высоких магнитных свойств. Создание наноразмерных частиц магнетита с заданными свойствами дает дополнительную широкую перспективу его конкретного использования в новых областях техники, биотехнологии и медицины. Поэтому выбор способа получения наночастиц с определенными параметрами является одним из ключевых факторов.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование оксидов железа, полученных методами химической конденсации (ХК) и импульсным электродуговым разрядом в воде (ИЭР). Синтез частиц методом ХК проводился по классической методике получения магнетита, предложенной Элмором, путем взаимодействия солей железа (II и III) с 25% раствором аммиака при температурах, °С: 25, 40, 60 и 80. Синтез частиц методом ИЭР, проводился на установке, создающей импульсные электрические разряды в дистиллированной проточной воде. Схема и принцип работы установки описаны в [1]. Материалом для электродов служило железо, которое под действием ударной волны в жидко-паровой среде окислялось и происходило формирование частиц в системе. Для исследования синтезированных наночастиц полученные суспензии высушивались в атмосфере воздуха и аргона (только для метода ИЭР при давлении 10 кПа) при температуре 40–50°С. Для анализа и сравнения частиц оксидов железа использовались физико-химические методы, которые взаимодополняют и корректируют друг друга: рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), метод ЯМР.

Методом РФА и ИК-спектроскопии для всех полученных образцов наночастиц, обнаружено наличие кристаллов магнетита, а для метода ИЭР еще и кристаллов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (сушка на воздухе) и Fe (сушка в атмосфере аргона). Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР), определенный по величине уширения дифракционного максимума с использованием формулы Шеррера, для частиц, полученных методом ХК, составил от 13 до 17 нм, т.е. в ряду образцов при увеличении температуры протекания реакции осаждения частиц от 25°С до 80°С размер ОКР возрастает в среднем на 27%, что способствует увеличению степени закристаллизованности фазы. Этот факт подтверждается увеличением высоты рефлексов и их количества при увеличении температуры, что также сочетается с данными СЭМ. Средний размер ОКР частиц оксидов железа, полученных методом ИЭР составлял 15 нм при сушке на воздухе и 19 нм при сушке в атмосфере аргона.

Для исследования магнитных свойств были выбраны два образца, отвечающие по данным физико-химического анализа более высокой степени кристалличности и предполагаемым ферромагнитным свойствам частиц: образец, полученный при температуре 80°С методом ХК и образец, полученный по методу ИЭР и упаренный в атмосфере Ar. Методом ЯМР определялись магнитные свойства наночастиц, взвешенных в дистиллированной воде. Данный метод выбран среди прочих, т.к. является единственным абсолютным методом измерения магнитных характеристик. Использовались две методики измерения магнитных свойств наночастиц, основанные на методе ЯМР, которые дают, как показано в работах [2] и [3], близкие результаты. В первой методике применялась экспериментальная установка, описанная в [2], с помощью которой снималась кривая намагничивания предварительно стабилизированной магнитной жидкости. По второй методике, подробно рассмотренной в [3], снимался спектр ЯМР суспензии на серийном спектрометре фирмы Bruker, из которого определялось изменение химического сдвига протонов в чистой воде и в воде с содержанием частиц. В результате исследования выяснилось, что для наночастиц оксидов железа, полученных методом ХК средний магнитный момент составил  $4,41 \cdot 10^{-19} \text{А} \cdot \text{м}^2$ , а для частиц, полученных методом ИЭР –  $6,66 \cdot 10^{-19} \text{А} \cdot \text{м}^2$ . Разницу в результатах можно объяснить содержанием в суспензии ИЭР частиц железа, которые за счет большего магнитного момента по сравнению с магнетитом вносят вклад в намагниченность суспензии. Также это может свидетельствовать о различной структуре магнетита в образцах ИЭР и ХК, т.к. магнитные свойства магнетита, имеющего структуру обращенной шпинели, зависят от степени обращения, которая определяется долей ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в окта- и тетра-положениях кристаллической решетки.

1. Рутберг Ф.Г. [и др.] / ЖТФ. 2012. Т. 82, вып. 12. С. 33-36.

2. Жерновой А.И. [и др.] / Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 3. с. 57-61.

3. Жерновой А.И. [и др.] / Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 2. с. 33-38.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ СУЛЬФІДУ ЦИНКУ, ВІДНОВЛЕНОГО ІЗ КАТОДОЛЮМІНОФОРІВ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КОМП'ЮТЕРНИХ МОНІТОРІВ**

Завгородня Н.І., Півоваров О.А.

*ДВНЗ «Український державний хіміко – технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна  
e-mail: nzavgorodnia@i.ua*

В відновлених монокристалах сульфідів цинку, які містять кисень, слід очікувати, що в спектрі випромінювання, крім точкових центрів приймають участь різного роду накопичення домішок на дислокаціях чи дефектах упаковки. Коливання властивостей твердого розчину також можуть зв'язувати збуджені стани і приймати участь в рекомбінації. В зв'язку з цим характер розподілу і роль кисню в люмінесценції само активованих отриманих методом вилуговування монокристалів сульфідів цинку, а також вплив надлишку водного розчину сірчаної кислоти на розподіл кисню в них.

В зв'язку з присутністю в відновлену сульфідів цинку кисневих пасток збудження по новому стає питання крайового перерізу сульфідів цинку, що було виявлено в відновлених зразках які зв'язуються з власними точковими дефектами решітки. Так як в цій же спектральній області нами ідентифіковано спектр релаксованих станів. На відміну від смуг спектру кисневих центрів вважаємо переріз донорно – акцепторним крайовим перерізом, оскільки він обумовлений донорно – акцепторними парами.

Дослідження спектрів поглинання і випромінювання сульфідів цинку, на сам перед введення нових уявлень про спектр ізоелектронних центрів кисню в сульфідів цинку, дозволяють використовувати данні для оптичного контролю якості моно – і полікристалів цього матеріалу. Так спектри відображення та поглинання не однозначну інформацію про присутність і концентрацію кистю в вузлах решітки сульфідів цинку. В отриманих нами зразках відновленого сульфідів цинку концентрація кисню становила  $\geq 0,1$  мол.%. Подальший ріст концентрації розчинного кисню призводить до перерозподілу інтенсивності до зміщення максимуму катодолюмінісценції до 350 нм. Зразки з порівняно малою кількістю структурних дефектів, при збільшенні концентрації кисню вище 0,4 – 0,6 мол. % виявляють смугу 430 нм. В зв'язку з цим для кількісної оцінки складу кисню в сульфідів цинку по низькотемпературним спектрам люмінесценції запропонована методика, оснований на аналізі спектральних характеристик кисневих центрів.

Така методика аналізів спектрів враховувала, що на інтенсивність окремих смуг випромінювання ізоелектронних центрів кисню в сульфідів цинку, може впливати не тільки загальна концентрація кисню, але й співвідношення складу ізолюованих атомів, а також дефектність самого кристалу. Тому для отримання оцінки вмісту кисню в кристалах відновленого сульфідів цинку з різним ступенем дефектності розглядали не тільки інтенсивність окремих смуг випромінювання, але й зміну відносної інтенсивності смуг кисневого спектру, враховувались особливості випромінювання рекомбінації на ізоелектронних центрах, а саме збільшення вкяду більш довгохвильових складових кисневого спектру з ростом концентрації кисню при одночасному ослабленні інтенсивності високо енергетичних компонентів. Така картина розподілу кисневих пасток у вузлах відновленого сульфідів цинку спостерігалась у досліджуваних зразках.

Процес видалення кисню із вузлів сульфідів цинку ускладнений із за того, що дифузія кисню в ZnS, збагаченого сіркою, так як швидка дифузія цього домішу здійснюється по вакансіям сірки, не встигаючи виходити з кристалу, кисень накопичується в середині нього та на дефектах упаковки. Крайня неоднорідність монокристалу сульфідів цинку, після термообробки не дозволяє отримати спектри мікро катодолюмінісценції від окремих темних чи світлих шарів із за малої товщини. Довгохвильові зсуви смуг відображення монокристалів сульфідів цинку свідчать про зменшення захоплених вузлів киснем до  $\geq 10^{-20}$  см<sup>3</sup>. Досліджувані спектри відображення виявляють структурні особливості сульфідів цинку, це свідчить що кисню в кристалічній решітці не залишилось, отже при виведенні кисню екситонні смуги в відображенні інтенсивні і зсунуті в короткохвильову сторону приблизно до 325,3 нм. Це вказує на наявність великої кількості дефектів упаковки, в отриманих монокристалах, в яких відсутній кисень, що підтверджується результатами рентгеноструктурних досліджень. Неоднорідність монокристалів сульфідів цинку приводить до розширення екситонних смуг до 1,5 – 2 нм, це наглядно ілюструє, що склад кисню не перевищує  $\geq 0,01$  мол. %. Останнє свідчить про те, що розпад системи ZnS · O з виділенням кисню йде по усьому об'ємі, також на дефектах упаковки з утворенням нових структурних дефектів поблизу виділень. Наявність цих виділень, свідчить про те, що відновлений з катодолюмініофорів сульфідів цинку представляє собою монокристали високої чистоти, які не містять в своїй кристалічній решітці домішок кисень, які б могли стати перешкодою для його подальшого застосування.

**ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СЕРЕБРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ**

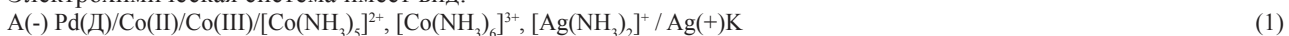
Калугин В.Д.<sup>1,2</sup>, Опалева Н.С.<sup>2</sup>, Сидоренко О.В.<sup>3</sup>, Тютюнник В.В.<sup>1</sup>, Бородкина А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков, Украина  
<sup>2</sup>НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина  
 e-mail: kalugin.v.d@mail.ru

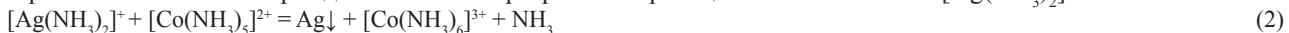
<sup>3</sup>Харьковский национальный педагогический университет имени Г.С. Сковороды, Харьков, Украина

В данной работе исследование особенностей кинетики химического восстановления серебра на активированной поверхности диэлектрика выполнено с использованием метода хронопотенциометрии.

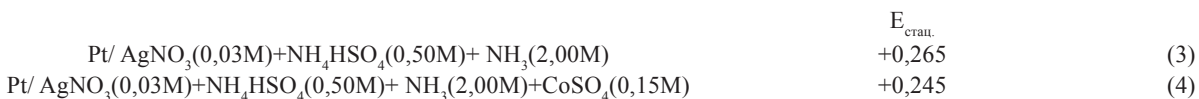
Электрохимическая система имеет вид:



и работает на основе термодинамического разрешения реакции восстановления  $[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$ :



Задача исследования – выяснить причины быстрого снижения скорости серебрения (до нуля) во времени [1]. Для этого представлены результаты сравнительного анализа  $E_0$  и  $E_{\text{стац}}$  на различных электродах в различных по составу растворах и установлена для рабочего раствора малая фактическая величина  $\Delta E$  (20 мВ), которая имеет в процессе осаждения серебра тенденцию к обратимости. Явление обратимости потенциалов систем (3) и (4), когда  $\Delta E = 0$  наблюдается при  $\tau \approx 30$  мин., что находится в полном соответствии с экспериментом по химическому осаждению.



Высказано представление, что процессы перекоординации  $L(\text{NH}_3)$  приводят к частичной или полной обратимости потенциалов подсистем (3) и (4), в результате чего процесс металлизации частично или полностью прекращается, что соответствует закономерностям ряда напряжений (обратимости в зависимости от состава).

Таблица - Константы устойчивости некоторых ионных равновесий

КО	L	КЧ	Реакции комплексообразования (ионные равновесия)	lg β
Ag <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	1	$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{AgNH}_3]^+$	3,31
		2	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag(NH}_3)_2]^+$	7,22
Co <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	5	$\text{Co(NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co(NH}_3)_5]^{2+}$	5,13
		6	$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$	4,39
Co <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub>	5	$\text{Co(NH}_3)_4^{3+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co(NH}_3)_5]^{3+}$	5,07
		6	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$	35,21

Для подтверждения изложенных представлений о причинах обратимости электродных потенциалов подсистем (3) и (4) проанализированы константы устойчивости (β) комплексов с катионами металлов: Ag<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Co<sup>3+</sup> в растворах с ионной силой I = 0,2 ÷ 0,5. В табл. 1 представлены константы устойчивости комплексообразующих (КО) ионов с максимальным и предшествующим ему координационными числами (КЧ). Характер поведения NH<sub>3</sub>-групп в процессе химического восстановления Ag<sup>+</sup>-ионов подтверждается уравнением Нернста для потенциала электрода в нестационарных условиях:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5)$$

Для нашей системы множитель второго слагаемого в (5) через концентрации и константы

устойчивости соответствует записи:

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \lg \frac{[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Ag(NH}_3)_2]^+}{[\text{Co(NH}_3)_5]^{2+}} = \lg \frac{\beta(\text{Co(III)}) \cdot \beta(\text{Ag(I)})}{\beta(\text{Co(II)})} \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что с уменьшением концентраций  $[\text{Ag}^+]$ - и  $[\text{Co}^{2+}]$ - и с увеличением  $[\text{Co}^{3+}]$ -ионов, второе слагаемое уравнения (5) принимает более отрицательные значения, и в результате потенциал системы становится менее положительным.

1. Методом хронопотенциометрии установлено, что снижение скорости серебрения во времени (вплоть до нуля) связано с перераспределением лигандных групп (NH<sub>3</sub>) от Ag<sup>+</sup>- и Co<sup>2+</sup>-ионов-комплексообразователей (в момент восстановления и окисления их соответственно) к Co<sup>3+</sup>-катионам (образуются комплексы  $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$ ).

2. Показано, что перераспределение L-групп по п. 1 приводит к обратимости электрохимических потенциалов подсистем, определяющей возможность дальнейшего осуществления процесса химического серебрения диэлектриков по автокаталитическому механизму.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ, ФАЗОВИЙ СОСТАВ  
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУР ТИТАН(IV) ОКСИДА**

Кух А.А., Донцова Т.А., Иваненко И.Н.

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина  
e-mail: irinaivanenko@hotmail.com, dontsova@ua.fm*

Большую перспективу титан(IV) оксида ( $TiO_2$ ) связывают с его высокой фотокаталитической активностью, которая позволяет реализовывать целый ряд физико-химических процессов окислительного типа. Будущие технологии очистки окружающей среды предусматривают использование  $TiO_2$  как фотокатализатора, способного обезвреживать органические загрязнители в водных, воздушных и других средах за счет образования свободных  $OH\cdot$  радикалов в ходе фотореакции.

Для синтеза наноструктур  $TiO_2$  исходный 15 %-ный раствора титан(III) хлорида в хлоридной кислоте, доведенный водой до  $pH=0,8$ , оставляли на 168 часов для гидролиза, и на его основе готовили пять образцов, условия синтеза которых сведены в общую таблицу 1.

Таблица 1. Условия синтеза образцов  $TiO_2$

Образец	Прекурсор	$\tau_{гидр}$ , год	Осадитель	Модификатор	$T_{синтеза}$ , °C
1	$TiCl_3$ з $pH=0,8$	168	-	-	20
2	$TiCl_3$ з $pH=0,8$	168	$NH_4OH$ до $pH=9,4$	-	20
3	$TiCl_3$ з $pH=0,8$	0	$NH_4OH$ до $pH=9,4$	-	20
4	$TiCl_3$ з $pH=0,8$	168	-	$K_2SO_4$	20
5	$TiCl_3$ з $pH=0,8$	168	-	KF	20

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что гидролиз раствора  $TiCl_3$  с  $pH=0,8$  в течение 168 годин в отсутствие какого-либо осадителя или модификатора способствует образованию чистой рутильной фазы (рис.1-1). Использование осадителя ( $NH_4OH$  до  $pH=9,4$ ) после гидролиза этого же раствора создает условия для образования те только рутила, но и анатаза, практически в равном соотношении (рис.1-2).

При отсутствии же стадии гидролиза кристаллическая фаза не образуется вообще: образец 3, синтезированный осаждением раствора титан(III) хлорида без дальнейшего гидролиза оказался рентгеноаморфным (рис.1-3).

В результате синтеза без осадителя, но с модификатором образуется анатазная модификация, причем модифицирование KF (при мольном отношении  $Ti:F=1:2$ ) обеспечивает формирование чистого анатаза, а добавление в ходе синтеза  $K_2SO_4$  (при мольном отношении  $Ti:SO_4=1:2$ ) создает условия для кристаллизации смеси анатаза и брукита (2:3) (рис.1-4 и 5).

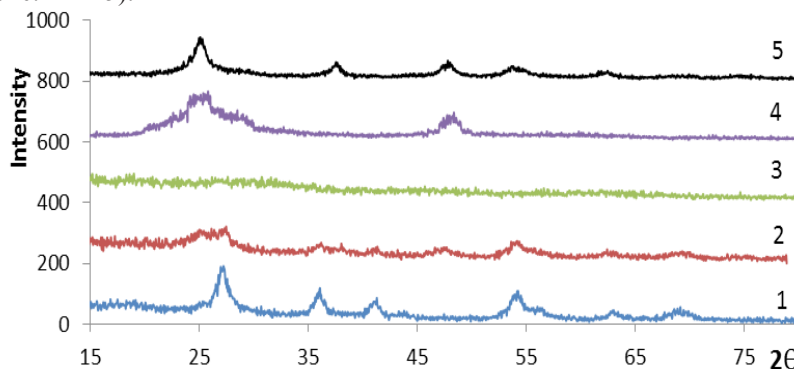


Рис. 1 – Дифрактограммы синтезированных образцов титан(IV) оксида

Из пяти синтезированных образцов  $TiO_2$  фотокаталитическую активность по отношению к конго красному проявил только образец 1, причем степень обесцвечивания красителя на нем составила 100 %.

В способности к обесцвечиванию метиленового синего образец 1 благоприятных результатов не показал: максимально зафиксированная степень превращения не превышала 13,5 %. Образец 2, наоборот, показал высокую активность по метиленовому синему ( $X=88,5$  %), но, как уже упоминалось, по отношению к конго красному фотокаталитической активности не проявлял совсем. Образец 3 по способности удалять красители очень похож на образец 2: он обесцвечивает метиленовый синий почти на 91 % и совершенно не активен по отношению к конго красному.

Образец 4 не обесцвечивает ни метиленовый синий, ни конго красный. Больше того, конго красный при контакте с образцом 4 меняет свою окраску с красной на синюю, что объясняется низким  $pH$  поверхности этого образца. Степень обесцвечивания раствора метиленового синего образцом 5 составляет 17 %, в то время как обесцвечивания раствора конго красного на нем не происходит.

## ADVANCE SYNTHESIS OF BIOCOMPATIBLE MAGNETITE NANOPARTICLES FUNCTIONALIZED PHOSPHONIC DERIVATIVES

Kobylynska N.G.<sup>1</sup>, Kostenko L.S.<sup>1</sup>, Diaz-Garcia M.E.<sup>2</sup>, Zaitsev V.N.<sup>1</sup><sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine<sup>2</sup>Department Analytical and Physical Chemistry, University of Oviedo, Spain

e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

In recent years, the number of research groups involved in magnetic nanoparticles has increased exponentially. These particles have many important applications especially in engineering nanodevices, in the biomedical industry, and also useful for environmental processes. Among the new explored magnetic particles magnetite has one of the most potential in the areas of biology and biomedicine. Because nanoparticles not retain magnetism after removal of magnetic field, it has been used for *in vivo* and *in vitro* biomedical application. The critical parameters for *in vivo* application are a size of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and biocompatibility of surface nanoparticles. The maximum diameter of magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> should be approximately 20 nm.

Coating magnetic nanoparticles with silica layer is important approach in the development of magnetic nanoparticles for practical application. Silica sheets can effectively prevent the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from aggregating and oxidizing as a response to the low magnetic performance Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite). The siliceous layer the protected o the magnetite in the acidic environments and greatly enhance the specific surface area of the materials. Additionally, the silica layer has a silanol groups on the surface can easy modified to other functional biocompatible groups, for example, carboxyl, amino or phosphonic groups.

In this work we report preparation of biocomfortable iron oxide nanoparticles with amino- and phosphonic-derivatives by means two different routes. One of them the most popular rout is based on the covered Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with a chemically inert a think silica layer consist amino (-NH<sub>2</sub>) and then phosphonic(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) groups(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>). The other ways is based on dopamine anchors covalent bonded with surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nitrodopamine, was used as a precursor to prepared this nanoparticles. Thereafter, the dopamine-doped nanoparticles of magnetite was functionalized phosphonic(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) groups(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/dopamine/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>). The magnetic nanoparticles have been synthesized by chemical co-precipitation method. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM) and N<sub>2</sub>-ad/desorption isotherms (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The XRD patterns indicate that the products were iron oxide, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS file № 19-0629). No peaks of any other phases are observed in particles XRD patterns, indicating the high purity of the products. The black color of the powder further verifies that it contents mainly magnetite phase without hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, brown power). The average crystallite size calculated using Scherrer's equation was obtained as 10± 2 nm. The XRD results are corroborated by the TEM data. In addition, the TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reveals silica shell about 3 nm.

The FTIR spectra as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was characterized a peak at 550 cm<sup>-1</sup> (Fe-O vibration) which attributed to the presentence of FeOH in the surface of the magnetite. The spectra um of the dopamine-modified magnetic particles exhibits main vibration modes of dopamine such as the C-H vibration at 2927 cm<sup>-1</sup>, the NH stretching at 3367 cm<sup>-1</sup> and the NH bending vibration of primary amine at 1619 cm<sup>-1</sup>. The intense C-O stretching of the phenolic OH is located at 1275 cm<sup>-1</sup>. The C=C ring stretching band overlaps with the CH<sub>2</sub> scissoring band is seen at 1499 cm<sup>-1</sup>. FTIR spectra silica-covered nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> have Si-O-Si bond's stretching at 1080 and 800 cm<sup>-1</sup>, which indicates that the silica has successfully coated surface of nanocrystallites.

BET surface area measurements indicated that compared to the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell, the surface area of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> significantly increased from 25 to 185 m<sup>2</sup>/g. The coating of silica layer formed on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by TEOS containing porous surface, thereby increasing the surface area. When Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> was transformed to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, the BET surface area decreased to 155 m<sup>2</sup>/g. This decrease in the surface area attributed that the pores of SiO<sub>2</sub>-layer were partially blocked. The specific surface area of as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/dopamine/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> samples are approximately evaluated at 50 m<sup>2</sup>/g.

The magnetic properties of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/dopamine/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core were measured by vibrating sample magnetometer. The mass magnetization of samples was found 43,83, 60,23 emu/g and 82,96 emu/g, respectively. The magnetization of the nanoparticles were decrease after the incorporation silica and dorpamine layer. This decrease was ascribed to the contribution of the nonmagnetic shell-layer to the total mass of the magnetite particles. In this case, dopamine-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles are shown a high magnetization than silica-covered samples. Moreover, the prepared phosphonic-derivatives grafted by dopamine rout exhibited a superparamagnetic behavior at room temperature. However, these functionalized magnetite nanoparticles could be easily redispersed in solution.

These -NH<sub>2</sub> and -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnetic nanoparticeles could be transformed to conjugate with antibodies, metals or other organic molecules and thus have potential in a biomedicine application.

*The authors would like to thanks the EU program FP7-PEOPLE-2009-IRSES (project №247603) for financial support.*

**ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ СИЛІЦИДІВ ХРОМУ МЕТОДОМ МЕТАЛОТЕРМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМ- ТА КРЕМНІЙВІСНИХ СПОЛУК ЛУЖНИМИ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ**

Молотовська Л.А., Шахнін Д.Б., Подиман О.С., Малишев В.В.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: liliamolotovska@gmail.com

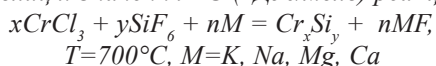
Силіциди хрому є предметом багатьох досліджень завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, зокрема високій міцності, термічній стійкості та зносостійкості. Так, CrSi<sub>2</sub> є перспективним матеріалом для створення перетворювачів теплової енергії в електричну при високих температурах, що працюють у поєднанні з кремнієвими сонячними елементами [1]. Вони також знаходять застосування в якості напівпровідників в оптоелектронних та фотоелектричних пристроях, або ж в якості анодних матеріалів для Li-іонних батарей [2].

Одним з найпростіших методів отримання силіцидів хрому є метод металотермічного відновлення хром- і кремнієвмісних компонентів активними металами. Однак, термодинамічний аналіз процесів металотермічного синтезу силіцидів хрому раніше не проводився. Тому вдалося доцільним проведення такого аналізу і порівняння його результатів із результатами практичної реалізації процесів металотермічного синтезу силіцидів хрому.

Термодинамічні розрахунки значення зміни вільної енергії Гіббса реакцій отримання силіцидів різного складу з використанням довідникових даних стандартних ентальпій і ентропій утворення вихідних компонентів було виконано за формулою:

$$\Delta G(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p(T) dT - T \left( S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \right)$$

Таблиця. Значення  $\Delta G$  (кДж/моль) реакції:



Cr <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	Метал-відновник (М)			
	K	Na	Mg	Ca
Cr <sub>3</sub> Si	-1111,29	-1095,15	-995,45	-804,65
Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-1044,74	-1027,98	-924,43	-801,08
CrSi	-972,84	-955,46	-848,1	-792,17
CrSi <sub>2</sub>	-879,25	-861,04	-748,55	-782,56

В залежності від співвідношення хром- і кремнієвмісних компонентів, можна отримати силіциди різного складу, а в залежності від метала-відновника можуть утворюватися фториди цих металів. Результати розрахунків, наведені в таблиці 1, дозволяють розташувати силіциди хрому різного складу та метали-відновники за зменшенням вільної енергії Гіббса у наступному порядку: CrSi<sub>2</sub>>CrSi>Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>>Cr<sub>3</sub>Si.

З отриманих даних випливає, що найбільш імовірним є утворення силіциду Cr<sub>3</sub>Si, і що використання лужних металів-відновників та розплавленої сольової фази забезпечить

високу швидкість реакції, що буде сприяти утворенню наночастинок дисиліцид хрому, оскільки він є найменш термодинамічно стійкою сполукою, і процес його утворення є кінетично контрольованим.

В якості метала-відновника для проведення металотермічного синтезу силіцидів хрому нами було обрано натрій, а співвідношення компонентів синтезу було розраховано за реакціями отримання відповідних силіцидів. Використовуючи стехіометричні співвідношення компонентів синтезу в реакціях отримання силіцидів, нами було отримано всі силіциди цього ряду.

Результати рентгенофазового аналізу підтвердили, що отримані продукти відповідають складу Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CrSi та CrSi<sub>2</sub> (рис. 1).

Дифракційні піки рентгенограм силіцидів можуть бути віднесені до гексагональної фази для CrSi<sub>2</sub> з параметрами кристалічної решітки a = 4,428 Å і c = 6,370 Å, тетрагональної Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (a = 9,185 Å, c = 4,648 Å) та кубічної для Cr<sub>3</sub>Si (a = 4,517 Å) та CrSi (a = 4,589 Å), що відповідає літературним даним [3]. Згідно з результатами РФА, домішок інших фаз або Si не виявлено. Результати вивчення мікроструктури порошків силіцидів свідчать про те, що вони складаються з наночастинок. Розмір отриманих частинок становить до 100 нм.

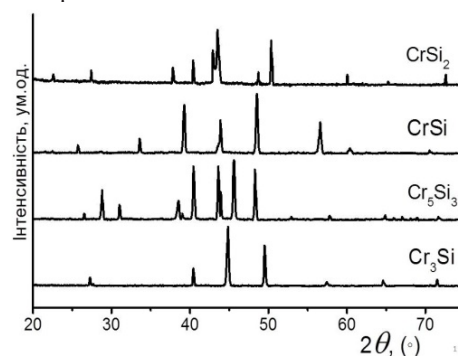


Рис. Рентгенофазовий аналіз порошків, отриманих методом металотермічного синтезу

[1] M. Mikula, B. Grancic, M. Drienovsky et al., *Surface & Coatings Tech.*, **232**, 349-356 (2013)

[2] F.M. Courtel, D. Dugway, Y. Abu-Lebden, I.J. Davidson, *J. of Power Sources*, **202**, 269-272 (2012)

[3] Z. Zhoua, Z. Li, X. Wang et all., *Thermochimica Acta*, **577**, 59– 65 (2014)

## ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ФОЛЬГ

Овчаренко О.О., Сахненко М.Д., Ведь М.В.

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна  
e-mail: neshly@mail.ru*

Розробка нових, удосконалених виробничо-технологічних процесів зумовлює потреби в новітніх матеріалах з комплексом якісно нових властивостей. Серед найбільш важливих розробок, що забезпечують підвищення якості і надійності обладнання і виробів, можна відзначити наноструктуровані матеріали. Створення композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) є одним з актуальних напрямків функціональної гальванотехніки. Модифікація існуючих матеріалів шляхом комбінації їх з речовиною іншої природи дозволяє значно підвищити такі фізико-механічні властивості, як твердість та зносостійкість, поліпшити корозійну стійкість та інші експлуатаційні властивості. Композиційні електрохімічні покриття з підвищеними експлуатаційними властивостями широко застосовують в машинобудуванні, авіаційно-космічній та іншій галузях промисловості. Таким чином, створення фольг з мідною металевою матрицею, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію, та встановлення їх фізико-механічних властивостей є безсумнівно актуальним завданням, що і зумовило мету дослідження.

Електросинтез фольг, армованих нанорозмірними частинками, проводили з пірофосфатного електроліту міднення при густині струму 2 — 3 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20 — 25 °С впродовж 60 — 120 хв. Електроосадження здійснювали на підкладку з полірованої нержавіючої сталі. Для армування фольг застосовували дисперсну фазу оксиду алюмінію додаванням до базового електроліту міднення 0,2 — 0,8 об'єму золю оксиду алюмінію, що містив 4 — 4,6 г/дм<sup>3</sup> дисперсної фази нанорозмірного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким чином, вміст вторинної фази в розчині електроліту варіювалася від 1 до 2,5 г/дм<sup>3</sup>. Гідрозоль оксиду алюмінію отримували хімічним диспергуванням високотемпературної форми γ — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водному розчині лугу при рН ≥ 13 протягом 10 — 30 хв. з подальшим декантуванням колоїдного розчину.

Вивчення мікроструктури отриманих фольг проводилася шляхом просвічувальної електронної мікроскопії в мікроскопі EM-200 за прискорювальної напруги 125 — 175 кВ. Для просвічувальної електронної мікроскопії зразки піддавали електрополіруванню на приладі ПТФ протягом 10 — 15 секунд. Випробування на розтягнення зразків електроосадженої міді, а також композитів мідь-оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили при кімнатній температурі на машині для механічних випробувань TIRAtest-2300 при швидкості сканування 0,36 мм/хв.

Отримані електронномікроскопічні знімки свідчать про наявність у складі мідної матриці частинок зміцнюючої фази, а також дозволяють судити про зміну розміру зерна міді при включенні в основу частинок нанорозмірного оксиду алюмінію. Встановлено, що середній розмір зерна чистої міді знаходиться в інтервалі 5 — 7 мкм, тоді як при отриманні мідних фольг з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розмір зерна міді зменшився до 1 мкм. Частинки допанту розташовані як в зернах, так і по межах зерен, при цьому структура матриці зберігається (рис.1).

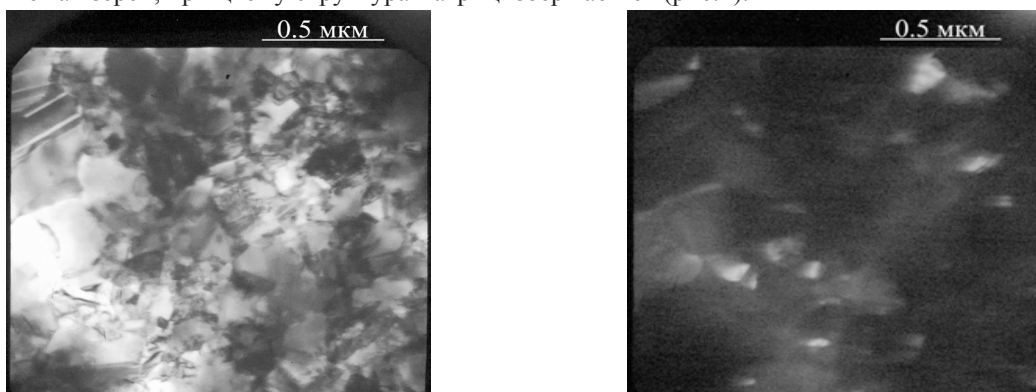


Рисунок — Мікроструктура фольги Cu - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 г/дм<sup>3</sup>), світле і темне поле.

Результати досліджень свідчать, що при збільшенні вмісту наноструктурного оксиду алюмінію в електроліті від 0,25 до 1,5 г/дм<sup>3</sup> значення мікротвердості збільшується від 900 до 1500 МПа, межі текучості від 175 до 360 МПа, межі міцності від 250 до 500 МПа при незначному зниженні пластичності. Причина такої поведінки композитів зумовлена внеском частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які виступають в ролі надійної перешкоди руху дислокацій, що характерно для дисперсійного механізму зміцнення за Орованаом (огинання частинок другої фази дислокаціями).

Визначено, що введення високодисперсної фази оксиду алюмінію в пірофосфатнітні електроліти міднення сприяє формуванню фольг з істотно вищими механічними характеристиками (мікротвердість, межа текучості, межа міцності) у порівнянні з монометалевими мідними фольгами, отриманими за аналогічними режимами, хоча при цьому зберігаються властивості матриці металу.

**СОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ(III) ЦИРКОНИЙ-КРЕМНЕЗЕМНЫМИ НАНОСОРБЕНТАМИ**

Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Чернюк О.О.

*Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail olga\_perlova@onu.edu.ua*

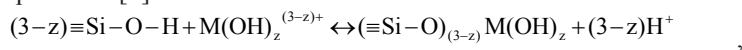
Перспективным направлением в исследованиях сорбции растворенных веществ на границе раздела фаз жидкость – твердое тело является использование сорбентов нового поколения, полученных методом битемплатного синтеза. Ранее нами было показано, что цирконий-кремнеземные наносорбенты, полученные данным методом, являются эффективными сорбентами для извлечения соединений урана [1] и тория из разбавленных водных растворов.

Целью данной работы явилось изучение некоторых закономерностей сорбции соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) на примере лантана и церия (III) опытными образцами цирконий-кремнеземных наносорбентов, синтезированных в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины.

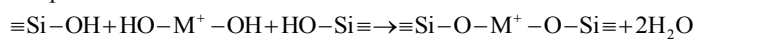
Сорбатами являлись соединения лантана и церия (III), присутствующие в их  $(0,1-2,5) \cdot 10^{-4}$  М растворах. В качестве сорбентов использовали цирконий-кремнеземные наносорбенты с удельной поверхностью 940 и 900 м<sup>2</sup>/г и содержащие в своем составе соответственно 17 и 22 % оксида циркония. Изoeлектрическая точка сорбентов, определенная микроэлектрофоретически, лежит в интервале значений pH 3,0-3,5. Опыты по сорбции соединений РЗЭ исследуемыми сорбентами проводили в режиме покоя при температурах 20, 30 и 40°C в течение 5-180 мин, после чего фазы разделяли ультрафильтрацией. Анализ ультрафильтратов на содержание РЗЭ осуществляли фотометрически с помощью арсената III. Об эффективности процесса сорбции судили по степени сорбции (S,%), степени превращения ( $F=S/S_x$ ) и удельной сорбции (A, моль/г).

Определены оптимальные условия проведения процесса сорбции (расход сорбента 0,4 г/л, интервал значений pH 10-11, время установления сорбционного равновесия при оптимальных значениях pH 150 мин (20°C), 90 мин (30°C), 60 мин (40°C), температура 40°C), при которых степень сорбции достигает 100%.

На основании знания форм нахождения лантана и церия (III) в растворах с различными значениями pH, наблюдаемого уменьшения значений pH растворов соединений РЗЭ после сорбции, установленного экспериментально Н-типа изотерм сорбции (по классификации Джайсла), можно предположить, что происходит химическая сорбция катионных гидроксокомплексов лантана и церия (III) в результате ионообменного взаимодействия сорбата с сорбентом [2]



сополимеризации сорбата и сорбента



образования водородных связей между сорбатом и сорбентом.

Кроме того, при оптимальных значениях pH растворов в них присутствуют гидроксиды лантана и церия молекулярной степени дисперсности, способные взаимодействовать с сорбентом по механизму сополимеризации и в результате образования водородных связей.

В области значений pH 2-5,5 сорбция РЗЭ незначительна (2-30%), так как имеет место электростатическое отталкивание негидролизированных высокозарядных катионов лантана и церия от положительно заряженной поверхности сорбента (pH 2-3) и наличие стерических препятствий при сорбции, (pH 3,5-5,5), невозможность реализации механизма сополимеризации и образования водородных связей. При pH выше оптимальных, по-видимому, происходит агрегирование отдельных молекул гидроксидов металлов в их мицеллы и выделение в отдельную фазу продуктов коагуляции мицелл, что препятствует эффективной сорбции соединений лантана и церия (III) вследствие относительно большого размера и отрицательного заряда частиц сорбата.

Увеличение количества ZrO<sub>2</sub> в составе сорбентов способствует развитию основной мезопористой структуры сорбентов, что приводит к повышению эффективности сорбции соединений РЗЭ на 8-10%.

На основании изучения кинетических закономерностей сорбции соединений лантана и церия исследуемыми сорбентами рассчитаны основные кинетические характеристики процесса сорбции (константа скорости сорбции, коэффициент внешнего массопереноса, коэффициент внутренней диффузии, кажущаяся энергия активации). Анализ полученных численных значений показал, что сорбция протекает в смешаннодиффузионной области: при F<0,7 преобладает внешняя диффузия сорбата к поверхности сорбента, а при F>0,7 внутренняя диффузия сорбата в порах сорбента.

1. Ярошенко Н.А., Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А. Сорбция соединений урана цирконий-кремнеземными наносорбентами // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85. № 6. – С. 856 – 862.

2. Безбородов А.А., Кобылянская А.Г., Жоров В.А. Адсорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на аэросиле// Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50, №4. – С. 1002 – 1004.

## МОРФОЛОГИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО НИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ЛИГАНДАМИ

Правда А.А., Ларин В.И., Радченкова А.П.

*НИИ химии Харьковского национального университета имени В.Н.Каразина, Харьков, Украина  
e-mail: pravda\_alla@email.ua*

При электролизе нитратных растворов, не содержащих модифицирующих добавок, медь выделяется на катоде в виде коричневого порошкообразного осадка. Исследования физико-механических свойств осадков меди, полученных из низкоконцентрированных нитратных растворов с лигандами, показали влияние последних на кристаллизационные стадии электроосаждения меди. При использовании добавок  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на катоде образуются компактные матовые мелкокристаллические осадки. В присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , трилона Б выделяются блестящие равномерные осадки различной цветовой гаммы с ярко выраженной текстурой. В случае введения в раствор нитрата меди  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  осаждаются как матовые, так и блестящие покрытия меди (в зависимости от рН электролита).

В результате проведенных рентгенографических исследований полученных покрытий установлено, что параметры решётки матовых образцов (с добавками  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) практически совпадают с параметрами решётки меди особой чистоты класса ВЗ. При использовании в качестве модифицирующих добавок  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и трилона Б (блестящие покрытия) параметр решётки больше, чем параметр решётки эталона. На дифрактограммах всех образцов присутствовали рентгеновские дифракционные линии меди (111), (200), (220), (311), (222). Анализ уширенных рентгеновских дифракционных линий показал, что покрытия, полученные из нитратного электролита с добавками, отличаются степенью искажений кристаллической решётки. Причём степень искажения зависит от природы добавки – в случае матовых осадков она меньше, чем в случае блестящих. В блестящих покрытиях (с добавками  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и трилона Б) наблюдается уширение рентгеновских линий. С физической точки зрения уширение рентгеновских линий – это увеличение ширины дифракционного максимума (линии на рентгенограмме) из-за наличия в образце дефектов кристаллического строения, дисперсных частиц или мелких зёрен. Результаты исследований наглядно характеризуют зависимость свойств электролитических осадков меди от природы лиганда, материала подложки и толщины покрытия.

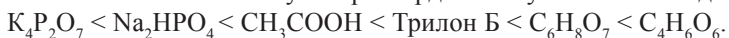
Анализ экспериментов, проведенных методами радиоактивных индикаторов, рентгенографии и электронной микроскопии, позволяет сделать вывод, что механизм образования блестящих слоёв связан с адсорбцией лигандов и их комплексов на поверхности катода и включением комплексов в кристаллическую решётку, что вызывает направленность роста медного осадка и образование текстур. Этот вывод наглядно характеризуется изменением микрорельефа поверхности, зависящего не только от природы лиганда, но и от толщины слоя. В случае уксусной, винной, лимонной кислот и трилона Б с увеличением толщины появляется ячеистая структура с ячейками изомерной формы.

Результаты наших исследований показывают, что блестящие осадки характеризуются наличием текстуры и более крупными размерами кристалла по сравнению с очень мелкокристаллической изомерной структурой матовых покрытий. На фоне мелкокристаллической структуры при увеличении толщины появляется ячеистая структура в случае ацетат-иона, ячейки разной высоты и изомерной формы. Введение ОП-7 изменяет эту структуру: она становится неявновыраженной мелкокристаллической и на её фоне появляются вытянутые полосы. Это объясняется радиоизотопными и поляризационными исследованиями данной системы, которые показали, что поверхностно-активное вещество ОП-7 вытесняет из двойного электрического слоя уксусную кислоту. Трилон Б даёт ячейки, вытянутые в направлении текстуры. Для него характерно образование отдельных более крупных резко выраженных на фоне шероховатой основы формы каплевидных кристаллов. Количество этих кристаллов растёт с толщиной покрытия.

Установлено, что для матовых покрытий большой толщины, полученных из электролитов с лимонной кислотой, характерна крупная структура, состоящая из кристалликов изомерной формы. Матовые осадки малой толщины в случае этого лиганда обладают мелкокристаллической пористой структурой. На фоне мелкокристаллической структуры блестящих покрытий в случае цитрат-иона есть текстура, медным слоем покрытия наследуются царапины подложки.

Результаты измерений также показывают, что микротвёрдость осадков сильно зависит от состава электролита. Матовые покрытия имеют более низкую микротвёрдость, чем блестящие. При увеличении толщины покрытия микротвёрдость растёт. Микротвёрдость осадков меди в нитратном электролите составляет 75-300 кгс/мм<sup>2</sup>, т.е. примерно такая же, как и покрытий, полученных из сернокислых и цианистых электролитов с добавками. Микрошероховатость, измеренная при толщине осадка ~30 мкм, остаётся низкой при повышении плотности тока.

По влиянию на величину микротвёрдости изученные лиганды можно расположить в следующий ряд:



СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ДВОШАРОВИХ СКАНДАТОТИТАНАТІВ  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ 

Полубінський В.В., Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: tit@univ.kiev.ua*

Підвищений інтерес до сполук сімейства Руддлеса – Поппера із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  обумовлений наявністю у них ряду цінних, практично важливих властивостей. Одним із факторів, які суттєво впливають на властивості цих сполук, є особливості будови їх ШПС, зокрема, характер та величина ступеня деформації основних структурних елементів ШПС – октаєдрів  $\text{BO}_6$  та полієдрів  $\text{AO}_9$  і  $\text{AO}_{12}$ . Введення в еквівалентні позиції ШПС різнотипних (як за розміром, так і за електронною будовою) атомів є одним із шляхів регулювання їх властивостей. Можливості такого підходу детально досліджені для сполук типу  $(\text{A}, \text{A}')_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , однак дані щодо існування і особливостей будови ШПС сполук складу  $\text{A}_{n+1}(\text{B}, \text{B}')_n\text{O}_{3n+1}$  вкрай обмежені.

Мета роботи – дослідження можливості утворення нових скандатотитанатів  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ , визначення будови їх двошарової ШПС та аналіз кристалохімічних особливостей сполук типу  $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$ .

Синтез полікристалічних зразків загального складу  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  проводився за керамічною технологією (послідовна термообробка при 1570 К ( $\tau = 3 + 3$  години) та 1670 К ( $\tau = 2$  години) з проміжними перешихтовками) із використанням прекурсорів  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  та  $\text{LnScO}_3$ . Рентгенівські дифракційні спектри зразків записано на дифрактометрі ДРОН - 3 в дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 секунд) на мідному фільтрованому випромінюванні.

Для синтезу нових сполук  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  із двошаровою ШПС нами використано два шляхи, а саме: “дорощування” другого шару октаєдрів  $\text{ScO}_6$  у одношаровому перовскітоподібному блоці титанату  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  перовскітом  $\text{LnScO}_3$  за схемою:  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LnScO}_3 = \text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  та взаємодія двошарових перовскітів за схемою:  $1/2\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7 + 1/2\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 = \text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ . Рентгенографічне дослідження зразків валового складу  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$ ), показало утворення чотирьох нових скандатотитанатів  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  з  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ . Дифрактограми цих сполук подібні дифрактограмам відомих двошарових сполук  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  та  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . Решта зразків очікуваних скандатотитанатів складу  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) виявилися двофазними і складаються з фази з двошаровою ШПС на основі  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  та фази зі структурою перовскіту на основі  $\text{SrTiO}_3$ . Дифрактограми нових скандатотитанатів  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) були проіндексовані в ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  відповідає наступним просторовим групам: центросиметричній  $Fm\bar{m}m$  та нецентросиметричній  $Fmm2$  і  $F222$ . Результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання показали, що відносна інтенсивність сигналу  $I_{2\omega}$  для  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) не перевищує  $0,01 I_{2\omega}$  для нецентросиметричного  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  із ШПС, що дозволяє виключити просторові групи  $Fm\bar{m}2$  і  $F222$ .

При побудові початкових моделей структур  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) використані координатні параметри атомів  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  із двошаровою ШПС (пр.гр.  $Fm\bar{m}m$ ). Співставлення експериментальних і розрахованих для цих моделей інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

ШПС  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) утворена безпосередньо не зв'язаними між собою перовскітоподібними блоками. Кожен із них складається з двох двовимірних в площині XY шарів, які утворені з'єднаними вершинами деформованими октаєдрами  $(\text{Sc}, \text{Ti})\text{O}_6$  (довжини відстаней  $(\text{Sc}, \text{Ti}) - \text{O}$  знаходяться в межах від 0,199 до 0,215 нм). Кожний октаєдр  $(\text{Sc}, \text{Ti})\text{O}_6$  має п'ять спільних вершин з сусідніми октаєдрами свого перовскітоподібного блоку. Сусідні блоки зсунуті один відносно іншого на половину ребра перовскітового куба в напрямку діагоналі площини XY і чергуються вздовж осі Z.

В ШПС  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  за характером розташування в шарах перовскітоподібних блоків можна виділити два типи атомів стронцію та РЗЕ:  $(\text{Sr}, \text{Ln})1$ , які знаходяться в слабдеформованих кубооктаєдричних пустотах між октаєдрами в середині перовскітових блоків і мають координаційне число 12 та атоми  $(\text{Sr}, \text{Ln})2$ , які зсунуті до границь перовскітоподібних блоків і “зшивають” їх між собою через зв'язки  $-\text{O}-(\text{Sr}, \text{Ln})2-\text{O}-$ , а їх координаційне число дорівнює 9. Розподіл атомів Sr та Ln по цим позиціям (4b і 8i) має статистичний характер.

З дев'яти атомів кисню полієдру  $(\text{Sr}, \text{Ln})2\text{O}_9$ , вісім (чотири  $\text{O}2$  та чотири  $\text{O}3$ ) належать до того ж блоку, що і атоми  $(\text{Sr}, \text{Ln})2$ , а дев'ятий атом кисню ( $\text{O}2$ ) є аксіальним атомом октаєдру  $(\text{Sc}, \text{Ti})\text{O}_6$  сусіднього блоку. Довжина цього міжблочного зв'язку  $(\text{Sr}, \text{Ln})2 - \text{O}2$  практично незмінна для всіх скандатотитанатів  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  (0,221 – 0,223 нм) і є найменшою з усіх зв'язків  $(\text{Sr}, \text{Ln})2 - \text{O}$  полієдру  $(\text{Sr}, \text{Ln})2\text{O}_9$ . Необхідність “зшивання” суміжних перовскітоподібних блоків обумовлює значно більшу ступінь деформації ( $\Delta$ ) зовнішньоблочних полієдрів  $(\text{Sr}, \text{Ln})2\text{O}_9$ , ніж у внутрішньоблочних кубооктаєдрів  $(\text{Sr}, \text{Ln})1\text{O}_{12}$ . Проте, зменшення розміру атомів РЗЕ в ШПС скандатотитанатів  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$  не призводить до зростання величин  $\Delta(\text{Sr}, \text{Ln})2\text{O}_9$ .

Проаналізовані особливості будови ШПС  $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ) та показано, що “дорощування” перовскітами  $\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$  другого шару октаєдрів  $\text{BO}_6$  в одношарових перовскітоподібних блоках  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  дестабілізує ШПС.

**ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С БИС(2-БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ)БИСТИАЗОЛОМ**

Полунин Р.А.<sup>1</sup>, Колотилов С.В.<sup>1</sup>, Козицкий А.В.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Сидоров А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: ingoldp@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация*

Создание активных элементов для преобразователей солнечной энергии в электричество представляет актуальную задачу современной физической химии и материаловедения. Интерес к фотовольтаическим системам на основе комплексов 3d-металлов обусловлен их дешевизной по сравнению с широко исследуемыми в последнее время комплексами Ru, Os, Pt и Re, а также по сравнению со сложными органическими молекулами.

Цель данной работы заключалась в изучении фотовольтаических характеристик комплекса цинка с бис(2-бензимидазолил)бистиазолом (BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub>).

BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub> получен путем бромирования 2-ацетилбензимидазола с последующей конденсацией с дитиоксамидом (рис. 1). Показано, что данное соединение характеризуется полосой поглощения в области 440 – 460 нм, что соответствует энергии электронных переходов 2,76 эВ. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub> в растворе в ДМФ проявляет два квазиобратимых процесса с при E<sub>1/2</sub> = -1,91 В и -1,51 В (относительно 0,1 М AgNO<sub>3</sub>/Ag; потенциал электрода равен -0,03±0,02 В относительно E<sub>1/2</sub> ферроцена), что соответствует энергии электронных уровней -3,07 эВ и -3,6 эВ. Кроме того, для BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub> найден необратимый процесс при E<sub>a</sub> = 1,11 В, что соответствует энергии электронного уровня -6,09 эВ. Данные циклической вольтамперометрии хорошо согласуются с данными электронной спектроскопии.

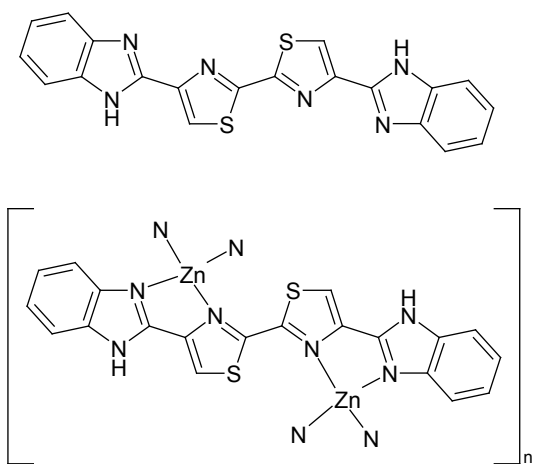


Рис. 1. Строение BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub> и предполагаемое строение Zn(BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub>)(OTf)<sub>2</sub>

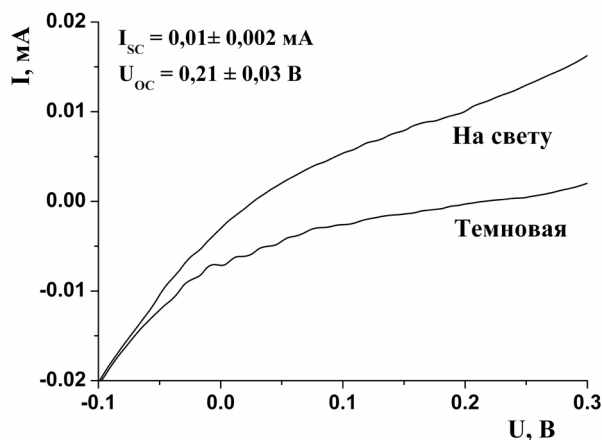


Рис 2. Фотовольтаические характеристики Zn(BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub>)(OTf)<sub>2</sub>

Для измерения фотовольтаических свойств Zn(BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub>)(OTf)<sub>2</sub> слой этого соединения был сформирован на пластинке FTO с нанесенным TiO<sub>2</sub>. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с платиновым противоеlectродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Установлено, что Zn(BIm<sub>2</sub>Tz<sub>2</sub>)(OTf)<sub>2</sub> проявляет слабую фотовольтаическую активность с I<sub>sc</sub> = 0,01 ± 0,002 мА и U<sub>oc</sub> = 0,21 ± 0,03 В (Рис. 2).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 13-03-90900), совместного проекта Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 03-03-14(У) и 14-03-90423).*

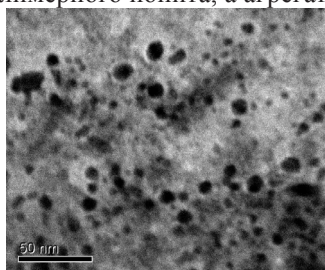
**ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ИОНООБМЕННИК НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ И ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ВИНМАТЕРИАЛОВ**

Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н.

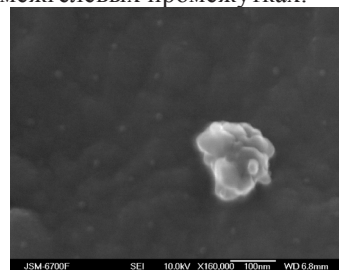
*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: ponomarouva@gmail.com*

Для повышения качества продуктов виноделия и гарантийных сроков их хранения одной из основных проблем является стабилизация вин против металлических и кристаллических помутнений. Основной причиной образования помутнений в винах и виноматериалах является повышенное содержание таких металлов, как кальций, железо, медь и др., которые выпадают в осадок в виде соответствующих тартратов, оксалатов и др. солей. В виноделии максимальное содержание кальция и железа регламентируется в зависимости от типа виноматериала. Например, предельно допустимая концентрация кальция составляет для белых столовых вин и шампанских виноматериалов 80 мг/дм<sup>3</sup>. Для молодого вина норма содержания железа 3-20 мг/л, а содержание кальция не должно превышать 200 мг/дм<sup>3</sup> [1]. Для предотвращения образования кальциевых помутнений в практике используют сорбционные способы декальцинации виноматериалов как с помощью ионообменных смол типа Amberlite IR-120, Dowex-50, Duolite C-20, которые достаточно хорошо поглощают кальций из виноматериалов (до 35-40% от исходного содержания), так и неорганических сорбентов типа силикагеля или бентонита [2], а так же гранулированного гидратированного фосфата циркония с атомным соотношением P/Zr 1,8/2,1 [3].

Органо-неорганические иониты были синтезированы путем импрегнирования сильнокислотной катионообменной смолы Dowex HCR-S (Dow Chemical) раствором ZrOCl<sub>2</sub> в глицерине с последующей обработкой H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, данную процедуру осуществляли многократно. Как свидетельствуют данные СЭМ и ТЭМ микроскопии (рис. 1), наночастицы ГФЦ находятся в матрице как в нативной форме (>14-30 нм), так и в виде агрегатов (>20 мкм): при этом неагрегированные крупные наночастицы располагаются в кластерах, локализованных в гелевой фазе полимерного ионита, а агрегаты наночастиц располагаются в межгелевых промежутках.



а)



б)

Рис. 1. ТЭМ (а) и СЭМ (б) изображения агрегатов и наночастиц ГФЦ в полимерной матрице.

Установлено, что для модельного виноматериала для молодого белого вина (содержание ионов железа 115,0 мг/л (0.02 моль·м<sup>-3</sup>) и кальция 568 мг/л (0.015 моль·м<sup>-3</sup>)) основные динамические показатели для органо-неорганических ионитов превосходят соответствующие для катионообменной смолы и ГФЦ.

Таблица - Основные динамические показатели

		Катионообменная смола Dowex HCR-S	Органо-неорганический ионит	ГФЦ
Динамическая емкость до проскока, ммоль·дм <sup>-3</sup>	Fe	77,2	112,7	4,7
	Ca	25,1	207,9	3,51
Степень извлечения на момент проскока, %	Fe	47,48	90,96	32,78
	Ca	77,32	96,06	70,19
Соотношение C <sub>Fe</sub> ' / C <sub>Ca</sub> ' на момент проскока		46,93	61,90	45,71

1. Вина виноградные и виноматериалы виноградные обработанные. Общие технические условия: ГОСТ 7208-93. [Введен в действие 01.01.1995.] – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 8 с.
2. Валушко Г.Г. Стабилизация виноградных вин / Г.Г. Валушко, В.И. Зинченко, Н.А. Мехузла. – Симферополь: «Таврида». – 2002. – 208 с.
3. Пат. № 2034646 Россия, МПК В01J20/06, В01D39/02, С12Н1/04. Сорбционно-фильтрующий материал для очистки виноматериалов, алкогольных напитков и виноградных соков / Шарыгин Л. М., Галкин В. М., Моисеев В. Е. – № 5041526/26; заявл. 25.03.1992; опубл. 10.05.1995.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ НА КРЕМНЕЗЕМЕ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ≡Si–H-ГРУППАМИ**

Стрелко В.В., Лапко В.Ф., Сварковская И.П., Герасимюк И.П., Каниболоцкий В.А.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: lapko.volodimir@gmail.com*

Одним из применений золь-гель метода является синтез неорганических сорбентов, обладающих восстановительными свойствами по отношению к ионам благородных металлов в водных растворах. Примером таких веществ является кремнеземный сорбент с поверхностными кремнийгидридными ( $\equiv\text{Si-H}$ ) и гидроксильными ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) функциональными группами – гидридполисилоксан (ГПС). Он образуется в процессе гидролитической поликонденсации алкоксисиланов – триэтоксисилана  $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  или смесей триэтоксисилана и тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , взятых в различных соотношениях [1, 2]. Восстановительная сорбция (ВС) ионов благородных металлов на поверхности гидридполисилоксана (например,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) позволяет получать нанесенные нанокластеры этих металлов непосредственно при взаимодействии адсорбированных ионов с поверхностными восстановительными группами носителя, т.е. в одну стадию (*in situ*), в мягких условиях и без применения каких-либо дополнительных восстанавливающих реагентов.

В данной работе золь-гель методом синтезированы образцы ГПС гидролитической поликонденсацией триэтоксисилана и тетраэтоксисилана при их соотношении 6 % мольн. и 94 % мольн. соответственно. При этом получен материал в виде прозрачных пленок и пластин, содержащий на поверхности 6 % кремнийгидридных ( $\equiv\text{Si-H}$ ) и 94 % гидроксильных ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) функциональных групп. Поскольку кремнийгидридные группы являются локальными центрами восстановления ионов благородных металлов, а гидроксильные группы могут создавать пространственные препятствия укрупнению (коалесценции) образующихся наночастиц металлов, то регулируемое соотношение  $\equiv\text{Si-H}$  и  $\equiv\text{Si-OH}$  – функциональных групп на поверхности ГПС является одним из факторов регулирования размеров и расположения формируемых путем восстановления в поверхностном слое нанокластеров благородных металлов. При фиксированном соотношении кремнийгидридных и гидроксильных групп на поверхности ГПС фактором, определяющим размеры образующихся нанокластеров, может быть также количество восстанавливаемого поверхностью металла.

Восстановительной сорбцией ионов палладия из водных растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  синтезированы образцы ГПС с массовыми долями иммобилизованных нанокластеров металла от 0,01 до 0,1 %. Образующиеся фазы палладия исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (прибор высокого разрешения „JSM-6700F”). Установлено, что при нанесении небольшого количества металла (0,01 – 0,05 % относительно массы материала) формируются нанокластеры палладия с размерами 10–20 нм, равномерно распределенные на поверхности ГПС. При иммобилизации большего количества металла (0,07 – 0,1 % масс.) происходит укрупнение наночастиц палладия и формирование полидисперсных систем кластеров, где наряду с нанокластерами указанных размеров присутствуют более крупные кластеры (20 – 30 нм и даже 50 – 60 нм). Кроме того, отмечается и формирование симметричных октаэдрических нанокристаллов палладия с размерами 200–270 нм. Укрупнение наночастиц металла обусловлено, очевидно, дополнительным восстановлением ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  на уже сформированных нанокластерах палладия.

Синтезированные композиционные материалы могут найти применение в нанoeлектронике, а также в качестве светочувствительных элементов нелинейно – оптических устройств по аналогии с данными [3]. Кроме того, эти материалы могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов процессов экологического катализа. Так, подобные композиции, содержащие нанесенные нанокластеры и крупнодисперсные фазы палладия на углеродных носителях, с успехом применяются для катализа реакций гидрогенолиза фреонов, гидродехлорирования токсичных хлорпроизводных органических соединений, селективного каталитического восстановления оксидов азота, окисления CO и др. [4, 5].

1. И.Б. Слиякова, Г.Б. Будкевич, И.Е. Неймарк // Докл. АН СССР. – 1964. – Т.154, №3. – С. 692 – 694.
2. И.Б. Слиякова, Г.Б. Будкевич, И.Е. Неймарк // Коллоид. журн. – 1965. – Т. 27, № 5. – С. 758 - 764.
3. Y. Yang, M. Hori, T. Hayakawa, M. Nogami // Surf. Science – 2005. – V.579. – P. 215 – 224.
4. В.А. Зажигалов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – №2. – С. 64 – 77.
5. В.А. Зажигалов, В.Ф. Лапко, И.В. Бачерикова, И.П. Герасимюк и др. // Укр. хим. журн. – 2011. – Т.77, №3-4. – С. 92 – 98.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ *D*-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Унрод В.И.

Черкасский государственный технологический университет, Черкассы, Украина  
e-mail: unrod@mail.ru

Созданию новых сплавов, которые способны проявлять особые эксплуатационные свойства при воздействии высоких температур, механических нагрузок и коррозионных сред уделяется большое внимание со стороны материаловедов. К таковым относятся перспективные материалы на основе бескислородных тугоплавких соединений-карбидов, боридов, нитридов *d*-переходных металлов и их композиций.

Как правило, целесообразным является изучение поведения гетерофазных систем при воздействии различных температур с учетом химического состава, физико-химической природы составляющих сплав компонентов, что достигается путем построения соответствующих диаграмм состояния. Среди многих исследователей, которые заложили научную основу современного материаловедения, следует отметить фундаментальные работы Г.В. Самсонова, Р.А. Андриевского, С.С. Орданьяна, Г. Глейтера, В.В. Скорохода и их последователей. Особое внимание уделялось термодинамической стабильности исследованных фазовых составляющих при высоких температурах и давлениях, условиям формирования структур сплавов, имеющих эвтектические превращения. Основным акцентом при создании уникальных свойств в двухкомпонентных сплавах являются учет размера исходных частиц, их химической чистоты, стехиометрии металлоподобных фаз, поведения веществ между собой в широком интервале воздействия температур, установления температур эвтектического превращения сплавов в жидкое состояние и возможности регулирования отвода теплоты в процессе кристаллизации.

Систематизация и анализ ряда исследованных нами диаграмм состояния систем  $MeC-MeB_2$ ,  $MeN-MeB_2$ ,  $SiC-MeC-MeB_2$ ,  $b-BN-MeB_2-MeC$  позволили выявить закономерности взаимодействия тугоплавких соединений и сформулировать термодинамические критерии существования квазибинарных разрезов для двойных и тройных систем. На основании экспериментальных исследований установлено, что изученные разрезы на основе исходных фаз  $MeC-MeB_2$  описываются эвтектическими диаграммами состояния.

Индивидуально металлоподобные соединения обладают высокой твердостью вследствие большого вклада ковалентной составляющей химической связи и поэтому отличаются повышенной хрупкостью.

Следовательно, целесообразно искать пути повышения пластических свойств подобного рода сплавов, изучая структуру и свойства исключительно в гетерофазных материалах. Решение задачи формирования заданной структуры сплавов наиболее эффективно осуществлять при исследовании процесса плавления и последующей кристаллизации, установив закономерности поведения сосуществующих фаз.

Плавление и термообработку исследованных систем осуществляют различными методами. Среди них наиболее перспективными определены метод индукционной плавки в магнитном поле, метод плавающей зоны с регулированием процесса направленной кристаллизации, а также плавление образцов в микрообъемах с помощью специально созданных установок для определения начала плавления в условиях высокого вакуума или высокого давления инертного газа, позволяющих сохранять стехиометрию фаз переменного состава карбидов и диборидов *d*-переходных металлов IV-V групп Периодической системы Д.И. Менделеева.

На примере изучения диаграмм состояния в системах  $MeC-MeB_2$ , где металлом является титан и цирконий, экспериментально было установлено, что растворимость диборидов в соответствующих карбидах не превышает 3...7 %, а металлоподобные карбиды в кристаллической структуре диборидов практически нерастворимы.

На основании построенных диаграмм состояния нами проведен комплекс исследований кристаллообразования ряда сплавов до- и заэвтектических составов, а также эвтектических составов. Анализ условий термообработки, при которой возможным является формирование специфической микроструктуры для двухфазных сплавов, показал, что при кристаллизации из расплава одна из ведущих фаз имеет форму пластин или стержней и отличается рядом особых свойств (повышенной пластичностью и пониженной твердостью). Было установлено, что сплавы эвтектического состава обладают повышенной термостойкостью при длительном отжиге вплоть до  $T = 0,8...0,9$  от температуры эвтектического плавления. Температура, при которой наблюдали термическую стабильность для изученных систем  $ZrC-ZrB_2$ ,  $TiC-TiB_2$ ,  $NbC-NbB_2$ , оценивается в 2500...2900 К. Подобное состояние эвтектического сплава можно трактовать с позиции энергетической характеристики кристаллографических связей на межфазных границах зерен, отличающихся когерентным или полукogerентным строением, а также минимизацией межфазной энергии, что позволяет сохранять структурно-чувствительные свойства композиций, такие как жаростойкость и термочность.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Христенко И.В., Ткаченко О.С., Остапенко Е.В.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина  
e-mail: khristenko@karazin.ua*

Гибридные органо-кремнеземные материалы обладают рядом полезных свойств и находят широкое практическое применение. Один из основных методов их получения – золь-гель технология.

В докладе представлены результаты исследований по оптимизации условий золь-гель синтеза ормосилов, содержащих алифатические амины, в присутствии додецилсульфата натрия в качестве темплата [1] и определений физико-химических характеристик материалов по данным зондирования поверхности ионами  $H^+$  и  $Cu^{2+}$ . Ранее было установлено [2], что аминоксодержащие ормосилы с сорбированными ионами меди (II) проявляют сенсорные свойства при электрохимическом определении нитрит-ионов, что делает их перспективными для использования в электрохимическом анализе.

С помощью темплатного золь-гель синтеза при одинаковом составе исходных реакционных смесей, но разных условиях синтеза и составах экстрагирующих смесей для удаления темплата получили ряд материалов. Для извлечения темплата использовали дистиллированную воду (1), водно-этанольный раствор ацетата аммония (2) и этанольные растворы с различными концентрациями моноэтаноламина (3,4). Сравнительная характеристика ИК-спектров материалов свидетельствует о том, что наличие в составе экстрагента органического основания приводит к более полному извлечению темплата из матрицы. Остаточное количество темплата в матрице материалов 1,2 делает их поверхность гидрофобной.

По данным зондирования поверхности ормосилов сольватохромными индикаторами Райхардта судили о полярности и кислотности приповерхностного слоя. Найдено, что кислотность среды в приповерхностном слое материалов 1 и 2 значительно выше, чем у материалов 3 и 4.

Сорбционная емкость материалов 2-4 по отношению к ионам  $H^+$  составляет  $1.30 - 1.60$  ммоль·г<sup>-1</sup>. Равновесия хемосорбции ионов  $H^+$  и  $Cu^{2+}$  из водных растворов всеми исследованными материалами адекватно описывает уравнение Ленгмюра, что свидетельствует о незначимости эффектов кооперативности и энергетической неоднородности.

[1] H.Zheng, C.Gao, S.Che Amino and quaternary ammonium group functionalized mesoporous silica: an efficient ion-exchange method to remove anionic surfactant from AMS // Microporous and mesoporous materials. – 2008. – V.116. – P.299-307

[2] Tkachenko O., Abdur Rahim, Baraban A. [et al.] Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – V.67. – P.145-154.

СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ  $\text{TiO}_2$  І  $\text{MnO}_2$  ЯК ФАКТОР ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СЕЛЕКТИВНОСТІ ЩОДО ЛІТІУ

Чабан М.О., Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Беляков В.М.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: mary.chaban@gmail.com*

Серед технологій виділення іонів літію з альтернативних джерел літійової сировини - морської води, геотермальних вод, розсолів - найбільш перспективними є іонообмінні методи із застосуванням селективних іонітів. Поміж останніх виділяються неорганічні іонообмінні матеріали - діоксид титану та діоксид мангану, які за умов модифікування методом направленої термічної синтезу (аплікування) набувають специфічної селективності щодо іонів літію. Для цього іоніти насичують заданим катіоном і піддають термообробці, в ході якої іоніт набуває кристалічної структури із включеннями введеного при синтезі іону. Після видалення формуючих іонів утворюються центри селективного поглинання цих іонів при наступній адсорбції. Особливістю даної роботи є синтез та дослідження властивостей іонітів, які є композитними матеріалами, отриманими за різних умов термічної обробки, на основі двох селективних складових -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{MnO}_2$ .

Результати дослідження сорбційно-структурних характеристик матеріалів методом низькотемпературної адсорбції азоту вказують на суттєвий вклад мезопор в пористу структуру поряд з мікропорами.

При цьому підвищення температури аплікування призводить до зменшення середнього радіуса пор при загальному зниженні кількості мікропор (Рис.1). Однак, при збільшенні температури обробки понад  $500\text{ }^\circ\text{C}$

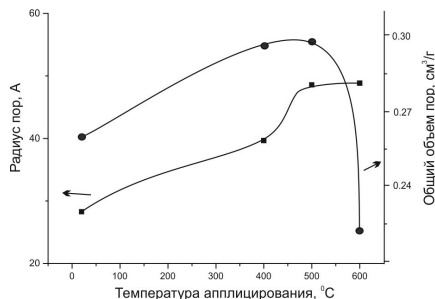


Рис. 1. Вплив температури обробки на середній радіус пор та загальний об'єм пор в синтезованих матеріалах на основі  $\text{TiO}_2$  - $\text{MnO}_2$

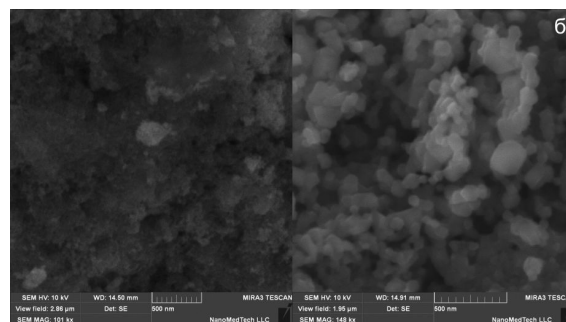


Рис. 2. SEM зображення іонообмінних матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$  - $\text{MnO}_2$ , прожарених  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (ліворуч),  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (праворуч)

відбувається різке зниження загального об'єму пор внаслідок усадки сорбційного матеріалу.

Дослідження за допомогою скануючого електронного мікроскопу двох матеріалів однакового складу, прожарених за різних температур, дозволяє зробити висновки про наявність нанорозмірних частинок матеріалу, що спікаються в процесі термообробки. Для сорбенту, обробленого при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , характерна більш щільна структура агрегатів, в порівнянні з матеріалом, обробленим при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Рис.2). Також при підвищенні температури в матеріалі відбуваються структурні перебудови з утворенням структури шпінелі і рутилу.

Отримані результати підтверджуються дослідженнями сорбційних властивостей матеріалів. На фоні значного сольового фону сорбція іонів літію синтезованими матеріалами зростає при підвищенні температури обробки внаслідок значної кількості сформованих селективних сорбційних центрів, тоді як загальна ємність матеріалу знижується. Підвищення температури обробки в інтервалі до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до ущільнення структури матеріалу і зниження кінетичних характеристик, проте при цьому утворюється більша кількість літій селективних сорбційних центрів, що позитивно впливає на сорбційну ємність і розподіл літію в системі іоніт-розчин. Описаний метод синтезу дозволяє отримувати мезопористі матеріали, що характеризуються високими коефіцієнтами розподілу літію та коефіцієнтом дифузії, властивим неорганічним сорбційним матеріалам.

НАНОСТРУКТУРОВАНІ Ni/SiO<sub>2</sub> ТА Pd/Ni/SiO<sub>2</sub> КАТАЛІЗАТОРИ В РЕАКЦІЯХ ВІДНОВЛЕННЯ  
НІТРОСПОЛУК ГІДРАЗИН ГІДРАТОМ

Шаранда Л.Ф.<sup>1</sup>, Лисюк Л.С.<sup>1</sup>, Огенко В.М.<sup>1</sup>, Волков С.В.<sup>1</sup>,  
Онисько П.П.<sup>2</sup>, Синиця А.Д.<sup>2</sup>, Рассукана Ю.В.<sup>2</sup>, Хомутник Я.Я.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: office@ionc.kiev.ua

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна  
e-mail: ioch@kiev.ua

Каталітичне відновлення ароматичних нітросполук до відповідних амінів має першорядний інтерес в органічному синтезі. Сполуки такого типу застосовують в синтезі фармацевтичних препаратів, агрохімікатів, барвників, нових матеріалів тощо. Проте, більшість використовуваних каталітичних систем або включають використання дорогих каталізаторів, що містять високий процент (5-10%) благородних металів (Pd, Ru, Pt тощо) або є незручними в використанні – пірофорність та неможливість рециркуляції каталізатора. При розробці каталітичної системи, поряд з розміром частинок, їх стабільністю до окиснення, важливими параметрами є також природа носія, його структура, фізико-хімічне оточення каталітичного центру. Роботи останніх років вказують на великий інтерес до створення гетерогенних каталізаторів для проведення реакцій відновлення нітросполук з застосуванням гідрату гідразину.

Метою роботи є розробка гібридних наноструктурованих каталізаторів шляхом створення пористої, функціоналізованої органічними групами кремнеземної структури з інкорпорованими металічними Ni і біметалічними Ni, Pd наночастинками та дослідження їх каталітичної активності в реакції відновлення нітроаренів до анілінів з використанням гідразин гідрату.

Синтез гетерогенних каталізаторів проводили шляхом кислотного гідролізу з використанням алкоксисиланів, в тому числі функціональних, в присутності цетилтриметиламоній броміду, як темплату та послідовним введенням комплексу нікелю з N-3-аміноетиламінопропилтриетоксисиланом. Після перетворення синтезованих золей в гелі, їх нагрівали в потоці водню при температурі 400 °С. Були синтезовані зразки з вмістом металічного нікелю 5.0 та 10.0 мас.% і вмістом паладію 1.0 мас.%. На дифрактограмах, одержаних за допомогою рентгенівської дифракційної спектроскопії, спостерігаються вузькі рефлекси при 2θ = 44.3°, 51.6° та 76.3°, що доводить наявність металічного нікелю (JCPDS, No.04-0850) на поверхні синтезованих каталізаторів. З підвищенням вмісту нікелю, інтенсивність дифракційних ліній металічного нікелю збільшується. На дифрактограмах паладійнікелевих каталізаторів, поряд з рефлексами, які відповідають металічному нікелю, наявні лінії, які можна віднести до формування PdxNi<sub>y</sub> кластеру.

Дослідження синтезованих каталізаторів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджують формування металічних частинок нікелю та частинок PdxNi<sub>y</sub> в синтезованих каталізаторах. Важливо зазначити, що наночастинки металічного нікелю не окислюються при зберіганні їх на повітрі. Методом скануючої електронної мікроскопії виявлено, що частинки нікелькремнеземного каталізатора є однорідними і мають сферичну форму з розміром 20-30 нм. Дослідження структурно-сорбційних характеристик синтезованих каталізаторів методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показують, що для всіх зразків при низьких значеннях відносного тиску (P/P<sub>0</sub> < 0.3) відбувається різке збільшення адсорбції азоту, що свідчить про наявність мікропор в матеріалі (таблиця 1). Водночас, в області відносного тиску 0.3 < P/P<sub>0</sub> < 0.7, спостерігається незначний гістерезис, характерний для мезопористих систем. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту синтезованих каталізаторів можна віднести до I-IV типу і за формою петлі гістерезису до типу H4 за класифікацією IUPAC.

Таблиця – Текстульні характеристики Ni/SiO<sub>2</sub> та Pd/Ni/SiO<sub>2</sub> каталізаторів

Зразок	V <sub>γ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>mic</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>mes</sub> , см <sup>3</sup> /г	R <sub>DR</sub> , Å	S <sub>BET</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>DET</sub> , м <sup>2</sup> /г
Ni(5)/SiO <sub>2</sub>	0.43	0.29	0.14	12.5	760	566
Pd(1)/Ni(5)/SiO <sub>2</sub>	0.37	0.25	0.12	12.1	669	526
Ni(10)/SiO <sub>2</sub>	0.3	0.18	0.12	12.1	494	377
Pd(1)/Ni(10)/SiO <sub>2</sub>	0.34	0.19	0.15	12.5	546	408

В якості субстрату для відновлення було обрано 3-трифлуорометилнітробензол. Трифлуорометильна група в молекулі виступає як зручний маркер, що дозволяє проводити моніторинг ступеню протікання реакції використовуючи спектри ядерного магнітного резонансу на ядрах <sup>19</sup>F. Окрім того, 3-амінобензотрифлуорид є важливим будівельним блоком, що широко використовується для синтезу різноманітних біологічно активних сполук. Виявлена висока ефективність каталізаторів при відновленні гідразин гідратом модельного 3-нітробензотрифлуориду. Відновлення здійснюється в м'яких умовах і приводить до відповідного аніліну. Повторне використання каталізаторів практично не знижує їх ефективність. Досліджені каталізатори в порівнянні з існуючими аналогами (Ni Ренея) не є пірофорними, більш зручні в використанні, а також є дешевшими (в порівнянні до Pd/C).

Робота виконана в рамках ЦКПФД НАН України "Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва" (грант 10-14).

## УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЛІТІЄВИХ БАТАРЕЙ З ПОЛІФТОРВУГЛЕЦЕМ

Яришкіна Л.О.<sup>1</sup>, Ковтун Ю.В.<sup>1</sup>, Тарасова Л.Д.<sup>1</sup>, Шевченко Л.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені акад. В. Лазаряна, Дніпропетровськ,  
e-mail: ecolab@email.dp.ua

<sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет імені О. Гончара, Дніпропетровськ, Україна

Однією з найважливіших проблем сучасної електрохімічної екології є проблема переробки, утилізації і знешкодження відпрацьованих електрохімічних виробів, зокрема батарей різних електрохімічних систем. Практично в усіх передових країнах відпрацьовані джерела струму віднесені до класу відходів, що вимагають обов'язкової переробки та знешкодження.

В останні десятиліття лідируючі позиції на ринку джерел струму займають літєві батареї, що призводить до накопичення нового виду відходів - відпрацьованих виробів, що містять залишки металевого літію, вуглець, токсичні фториди і так далі. Переробка таких відходів багато в чому стримується відсутністю раціональних технологій, що відносить дослідження у цей галузі до актуальних.

Нами були вивчені фізико-хімічні основи перероби відпрацьованих літєвих батарей системи ФУЛ (фторвуглець - літій). Із застосуванням квантово-хімічних методів і спеціальних аналізів, було встановлено склад відпрацьованих катодів і будова продукту розрядки батареї даної системи. Запропоновано ряд реагентів для вилучення з вуглецевої матриці продуктів інтеркаляції літію в поліфторвуглець. Визначено оптимальні умови обробки і вплив різних чинників на кінетику процесу. Небезпечною технологічною операцією при переробці літєвих батарей є нейтралізація літію. Детальне вивчення факторів, що впливають на взаємодію літію з водою дозволило спростити процес та відмовитися як від спиртів, так і від рідкого азоту, що пропонували в альтернативних технологіях. Параметри процесу розроблені на базі досліджень.

Для здійснення процесу створена пілотна установка, яка дозволяє переробляти в рік близько 3 тонн великогабаритних батарей. При переробці 1000 кг реактивної частини батарей можуть бути отримані наступні продукти:

- Близько 35 кг літій карбонату ;
- Близько 35 кг літій гідроксиду ;
- Близько 35 кг літій фториду ( всі продукти реактивної чистоти);
- Близько 350 кг літій тетрафтороборату (продукт відповідає вимогам якості на матеріали для літєвих батарей);
- Близько 430 кг технічного літій тетрафтороборату ;
- Близько 150 кг технічного вуглецю.

Запропонована технологія переробки може бути легко трансформована для утилізації батарей інших електрохімічних систем.

На підставі цих даних запропоновано технологічну схему переробки відпрацьованих виробів з отриманням товарних продуктів, що знаходять застосування в процесах виробництва джерел струму. Один з продуктів - літій тетрафтороборат було успішно випробувано в реальних літєвих елементах R 2325.

Потенційними споживачами розробленої технології та продуктів, отриманих в результаті утилізації літєвих батарей, можуть виступати фірми, що проводять утилізацію літєвих батарей; фірми, зайняті виробництвом реактивних матеріалів для літєвих батарей; фірми, що використовують солі літію для отримання різної продукції ( мастила, компоненти алюмінієвого виробництва, вихідні матеріали для отримання літію та його сплавів, фармакологія, спеціальна техніка та ін).

Спосіб утилізації відпрацьованого катода літєвих батарей та спосіб знешкодження та утилізації відходів металевого літію мають патентний захист в Україні.[1,2]

1. ПАТ. 59604 А України Спосіб утилізації відпрацьованого катода літєвих батарей: ПАТ. 59604 А України / В.М. Плахотник, А.А. Євтух, Н.Ф. Товмаш. - Заявл. 11.10.2002; Опубл. 2003, Бюл. №9. – 3с.
2. ПАТ. 61561 А України, С22 В26/12 С01 Д15/00 Н01 М12/00 Н01 М11/58 Спосіб знешкодження та утилізації відходів металевого літію: ПАТ. 61561 А України / В.М. Плахотник, А.В. Плахотник, Н.Ф. Товмаш, Н.Ю. Сорока, І.Л. Гулівець, Даял Мешри(США) - Заявл. 03.03.2003; Опубл. 17.11.2003, Бюл. №11. – 4с.

РІЗНІ СПОСОБИ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ У СТРУКТУРАХ СПОЛУК СИСТЕМ *R-T-M*

Гладишевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна  
e-mail: roman.gladyshevskii@lnu.edu.ua

У структурах багатокомпонентних інтерметалічних сполук спостерігаються різні способи заміщення атомів. Атом можна замінити на I) атом іншого хімічного елемента, II) два атоми (гантель), III) три атоми (трикутник), або IV) вакансію. Заміщення бувають впорядкованими або частково чи повністю неупорядкованими; вони можуть супроводжуватися пониженням симетрії і реалізацією нових структурних типів. Будуть представлені структури нових сполук потрійних систем *R-T-M*, де *R* – рідкісноземельний метал, *T* – перехідний *d*-метал, *M* – *p*-елемент, і обговорені фактори, що визначають різні способи заміщення атомів.

I) У кубічній структурі власного типу  $Y_7Ni_{49,28}Si_{19,72}$  (символ Пірсона *cI152*, просторова група *I-43m*, параметр комірки  $a = 12,38340(6)$  Å) два положення атомів зайняті виключно атомами Y, три положення – атомами Ni, два положення – атомами Si та три положення – статистичною сумішшю атомів Ni та Si у співвідношенні, близькому до 4:1. Правильні системи точок, зайняті статистичною сумішшю атомів, мають вищу точкову симетрію, ніж положення, зайняті виключно атомами Ni чи Si.

II) Гексагональний структурний тип  $Th_2Ni_{17}$  (*hP38*,  $P6_3/mmc$ ) є поширеною похідною типу  $CaCu_5$ , що виводиться кратним заміщенням третини атомів великого розміру на пари атомів меншого розміру. Уточнення структури нестехіометричної фази  $Tm_{1,93}Fe_{15,01}Si_{2,13}$  ( $R_{2-x}(T,M)_{17+2x}$ ) вказало на часткове неупорядкування як між атомами Tm та гантелями  $Fe_2$  вздовж кристалографічного напрямку [001], так і між атомами Fe та Si у сітках кагоме, а також на розщеплення положення, атоми якого (Fe та Si) оточують статистичну суміш  $Tm/Fe_2$  (*hP56-17,86*,  $P6_3/mmc$ ,  $a = 8,3981(4)$ ,  $c = 8,2538(6)$  Å).

III) У гексагональній структурі власного типу  $Yb_{0,67}Ni_2Al_6$  (*hP11-2,33*,  $P-6m2$ ,  $a = 4,18904(2)$ ,  $c = 9,09816(6)$  Å) атоми Yb та групи з трьох атомів Al утворюють статистичну суміш, яку можна вважати результатом помилок в укладці шарів, що містять атоми Yb та трикутники  $Al_3$  у співвідношенні 2:1, вздовж напрямку [001]. Фази з такою структурою спостерігаються в полікристалічних зразках, тоді як монокристали характеризуються тригональною надструктурою типу  $ErNi_3Al_9$  (*hR78*,  $R32$ ), в якій послідовні шари зміщені у відповідності до ромбоєдричної трансляції.

IV) Ромбічну структуру типу  $CeNiSi_2$  (*oS16*,  $Cmcm$ ) має фаза  $GdRe_{-0,25}Ge_2$  в полікристалічних зразках; атоми Gd та Ge повністю займають одне та два положення, відповідно, а атоми Re – одне положення із заповненням 25%. У випадку монокристалів відбувається впорядкування атомів Re та вакансій, що супроводжується пониженням симетрії до моноклінної та реалізацією нового структурного типу  $Gd_4ReGe_8$  (*mP52*,  $P2_1/c$ ,  $a = 5,8106(7)$ ,  $b = 16,060(2)$ ,  $c = 12,852(2)$  Å,  $\beta = 115,38(1)^\circ$ ).

**СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ R – M – Cu – O**  
(где R = Y и РЗЭ, а M = Ca, Sr, Ba)

Недилько С.А., Дзязько А.Г., Фесич И.В., Зеленко Н.А., Войтенко Т.А.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
e-mail: nedilko@univ.kiev.ua

Одним из перспективных классов оксидных керамических материалов со структурно-чувствительными свойствами являются высокотемпературные сверхпроводящие купраты иттрия, которые до сегодняшнего дня остаются не только сложными и недостаточно изученными, но и интересными объектами для фундаментальных и прикладных исследований. В последнее время особый интерес исследователей уделяется сверхпроводящим системам  $R_2Ba_4Cu_7O_{14+\delta}$  (R-247), R = Y,  $\delta = 1$  ( $T_c = 92$  K), Pr (10 – 16 K), Er (89 K), Dy (60 K) и  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  (Y-358) с  $T_c = 100$  K.

Недавнее сообщение [1] об открытии нового сверхпроводящего состава в семействе иттрий-бариевых купратов с химической формулой  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  и значительно высшей критической температурой, чем у  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  вызвало новый этап поиска ВТСП в системе R-Ba-Cu-O, где R = Y и РЗЭ. Предложено несколько небезуспешных попыток синтеза новых поликупратных сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O со следующими требованиями к составу:

- число атомов Ba и Y равно числу атомов Cu;
- число атомов Y должно уменьшаться, чтобы достичь высоких значений  $T_c$ , со стехиометрическим соотношением атомов (Y-123, Y-358 и др.).

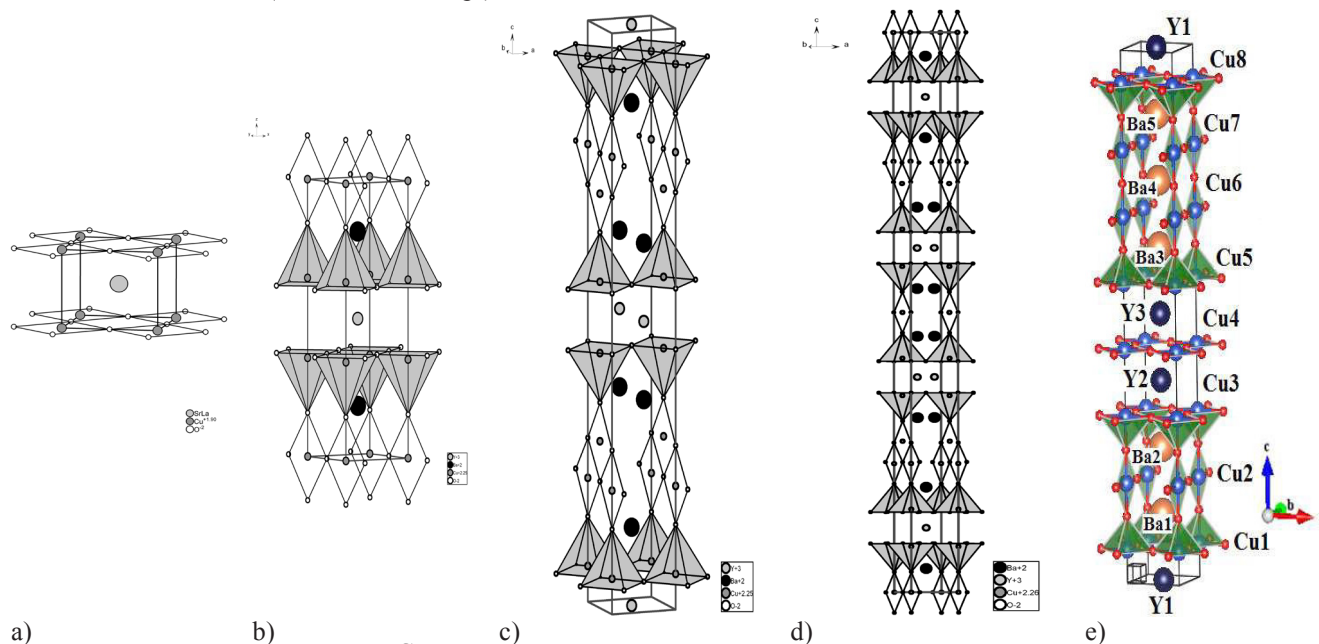


Рис. Структурная эволюция сверхпроводящих купратов.

Результаты исследований зависимости между составом, структурой и свойствами медьсодержащих ВТСП оксидов  $RBa_2Cu_3O_7$  (рис. b),  $RBa_2Cu_4O_8$  (рис. c),  $R_2Ba_4Cu_7O_{15}$  (рис. d) и  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  (рис. e) с R = Y и РЗЭ позволили сформулировать структурные и химические критерии для возникновения этих свойств:

– наличие слоистой анион-дефицитной перовскитоподобной структуры, в которой слои ( $CuO_2$ ) представляют собой бесконечную сетку соединенных вершинами квадратов  $CuO_4$ . Поэтому прототипом оксидных ВТСП является сверхпроводящие фазы  $ACuO_2$  (A = Ca, Sr), построенные из чередующихся плоских слоев  $CuO_2$ , между которыми расположены ионы щелочноземельных металлов (рис. a).

– формальная степень окисления меди в таких слоях должна находиться в диапазоне от +2,05 до +2,25 (дырочные сверхпроводники) или от +1,8 до 1,9 (электронные сверхпроводники);

– длина связи Cu – O в слое должна составлять 0,19 – 0,197 нм при расстоянии между ближайшими атомами меди 0,380 – 0,394 нм, а расстояние от атома меди к атомам кислорода, расположенными в соседних слоях, – 0,22 нм и больше.

[1]. A. Aliabadi, Y.A. Farshchi, M. Akhavan. A new Y-based HTSC with  $T_c$  above 100 K // *Physica C*, **469**(22), pp. 2012-2014 (2009).

## СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ $\text{Ce}^{3+}$ И $\text{Eu}^{2+}$ АЛЮМИНАТОВ И СИЛИКАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ II-III ГРУПП СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Доценко В.П., Березовская И.В., Ефрюшина Н.П.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: ssclab@ukr.net

С целью разработки люминофоров для энергосберегающих светодиодных источников света путем термической обработки совместно осажденных гидроксидов металлов и методом твердофазной реакции между наноструктурированными реагентами синтезированы активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  твердые растворы общей формулы  $\text{Y}_{3(1-x)}\text{R}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}$ ). Изучено влияние условий синтеза на гранулометрический состав, морфологию частиц и люминесцентные свойства полученных материалов. Показано, что термолизом осажденных из водных растворов гидроксидов редкоземельных элементов и алюминия удастся получить эффективные люминофоры с благоприятными гранулометрическим составом (размер частиц 1-10 мкм) и морфологией кристаллитов (Рис.1). Установлено, что смещение максимума люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с увеличением концентрации  $\text{R}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 583$  и  $563$  нм для  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , соответственно) по сравнению с  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (550 нм) обусловлено двумя факторами: увеличением расщепления  $5d$ -конфигурации иона  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллическим полем и ростом Стоксова сдвига люминесценции. На основе сопоставления спектров возбуждения люминесценции в области поглощения энергии кристаллической решеткой гранатов (75-200 нм) сделан вывод, что атомы алюминия вносят существенный вклад в плотность энергетических состояний вблизи дна зоны проводимости алюминатов гадолиния и тербия [1].

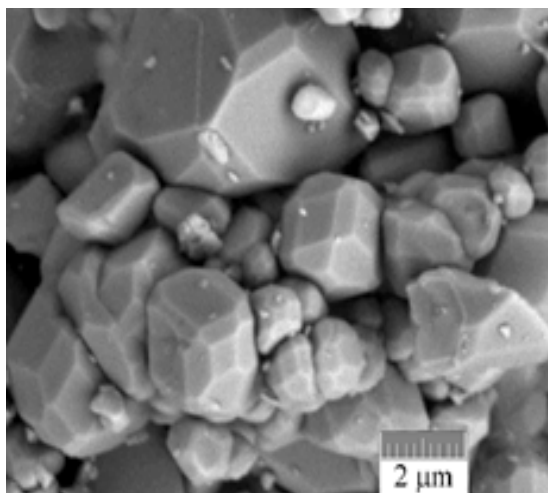


Рис. 1. - Микрофотография твердого раствора состава  $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5/3(1-x)})\text{Ce}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0.03$ )

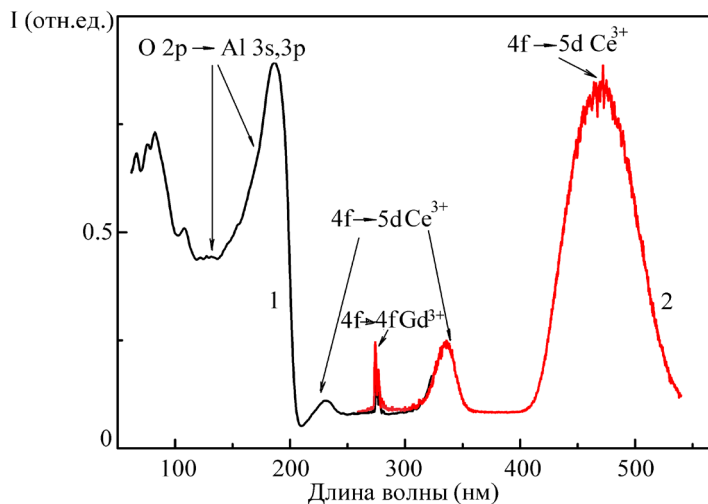


Рис. 2. - Спектры возбуждения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Gd}_{3(1-x)}\text{Ce}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0.01$ ) при возбуждении синхротронным излучением (кривая 1) и оптическими фотонами (кривая 2).

Впервые исследованы люминесцентные свойства ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в кальций-скандиевом силикате  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  со структурой граната. Установлено, что активированный ионами  $\text{Eu}^{2+}$   $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  обладает широкополосной люминесценцией в области 720-1100 нм с максимумом при 840 нм, которая связана с переходом  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  в ионах  $\text{Eu}^{2+}$ . Это первое наблюдение инфракрасной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в неорганическом соединении. При этом люминесценция ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  является наиболее длинноволновой эмиссией этих ионов среди более трех сотен исследованных до настоящего времени неорганических соединений. Поскольку полоса люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  расположена в области спектрального отклика кремниевых фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии сделан вывод, что оптимизированный материал может быть использован для повышения их эффективности путем преобразования коротковолновой части солнечного света (300-550 нм) в инфракрасное излучение [2].

[1] Dotsenko V.P., Berezovskaya I.V., Eftyushina N.P. et al. // Journal of Alloys and Compounds - 2013. - V. 550. - P.159-163.

[2] Berezovskaya I.V., Dotsenko V.P., Voloshinovskii A.S., Smola S.S. // Chemical Physics Letters - 2013. - V. 585. - P. 11-14.

## ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ {Ho, Tm}–Ag–Sn

Романів І.М.<sup>1</sup>, Ромака Л.П.<sup>1</sup>, Ромака В.В.<sup>2</sup>, Павлюк В.В.<sup>1</sup><sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна

e-mail: lotocka91@mail.ru

Методами рентгенофазового та металографічного аналізів побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ho–Ag–Sn та Tm–Ag–Sn при 870 К та 670 К в повному концентраційному інтервалі та досліджено вплив температури на утворення проміжних фаз. Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів з наступним гомогенізуючим відпалюванням при температурі дослідження протягом 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М (FeK $\alpha$ -випромінювання). Масиви дифракційних даних для структурних досліджень отримувалися на дифрактометрі STOE STADI P (графітовий монохроматор, CuK $\alpha_1$  випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм WinPLOTR [1]. Склад фаз контролювали за допомогою металографічного аналізу (електронний мікроскоп Carl Zeiss DSM 962).

В результаті рентгенофазового та мікроструктурного аналізів в системі Ho–Ag–Sn підтверджено існування тернарних сполук HoAgSn (СТ LiGaGe, ПГ  $P6/mmm$ ,  $a = 0,46161(3)$  нм,  $c = 0,7299(3)$  нм) і HoAgSn<sub>2</sub> (СТ Cu<sub>3</sub>Au, ПГ  $Pm-3m$ ,  $a=0,4517(2)$ - $0,4585(1)$  нм) при обох температурах дослідження, а Ho<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> (СТ Gd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>,  $a=0,4519(5)$  нм,  $b=0,7281(5)$  нм,  $c=1,5094(5)$  нм) тільки при 670 К. Обмежений температурний інтервал існування сполуки Ho<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> підтверджено методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC), що вказує на розпад станіду вище 585 К. Для сполуки HoAgSn<sub>2</sub> виявлено існування області гомогенності вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Ho, яка становить 12 ат. % Ag при 670 К та 15 ат. % Ag при 870 К. При 870 К на основі бінарної сполуки HoAg встановлено утворення твердого розчину заміщення до 5 ат. % Sn (Ho<sub>50</sub>Ag<sub>45</sub>Sn<sub>5</sub>,  $a=0,3599(1)$  нм). Розрахунок структури сполуки HoAgSn<sub>2</sub> підтвердив її належність до структурного типу Cu<sub>3</sub>Au з розподілом атомів Ho в позиції 1a (0 0 0), а статистична суміш (Ag, Sn) займає позицію 3c (0 1/2 1/2). Поміри температурної залежності магнітної сприйнятливості сполуки HoAgSn<sub>2</sub> в температурному інтервалі 2–300 К показали, що вона є парамагнетиком Кюрі-Вейса, а при низьких температурах впорядковується антиферромагнітно з температурою Нееля 6,5 К. Розрахований ефективний магнітний момент на атом Ho (10,42  $\mu_B$ ) є близьким до теоретичного значення (10,60  $\mu_B$ ) для іону Ho<sup>3+</sup>. Результати дослідження питомого електроопору узгоджуються з результатами магнітних досліджень HoAgSn<sub>2</sub>, екстремум на кривій температурної залежності питомого електроопору в області низьких температур відповідає температурі магнітного впорядкування.

За результатами дослідження системи Tm–Ag–Sn при 870 К встановлено утворення сполуки TmAgSn<sub>2</sub> (СТ Cu<sub>3</sub>Au, ПГ  $Pm-3m$ ,  $a=0,4503(5)$ - $0,4520(1)$  нм), яка характеризується невеликою областю гомогенності протяжністю до 5 ат. % Ag вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Tm. При стехіометричному складі 1:1:1 ми підтвердили утворення сполуки TmAgSn, яка кристалізується в структурному типі ZrNiAl (ПГ  $P-62m$ ,  $a = 0,7253(2)$  нм,  $c = 0,4447(1)$  нм). Згідно літературних даних, для цієї сполуки встановлено існування низькотемпературної модифікації зі структурним типом LiGaGe [2]. Вивчення зразків вздовж ізоконцентрати 33 ат. % Tm показало утворення сполуки Tm(Ag,Sn)<sub>2</sub> зі структурою типу CaIn<sub>2</sub> (неупорядкований варіант структурного типу LiGaGe) при вмісті 28–30 ат. % та 35 ат. % Sn. Додаткові дослідження сполуки еквіатомного складу TmAgSn при 670 К показали, що при цій температурі для станіду TmAgSn реалізується структурний тип LiGaGe ( $a=0,464(7)$ ,  $c=0,725(9)$  нм).

[1]. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.

[2]. Sebastian C. P., Heymann G., Heying B., Rodewald U. Ch., Huppertz H., Pöttgen R. Dimorphic ErAgSn and TmAgSn – High-Pressure and High-Temperature. Driven Phase Transitions // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. 1551–1555

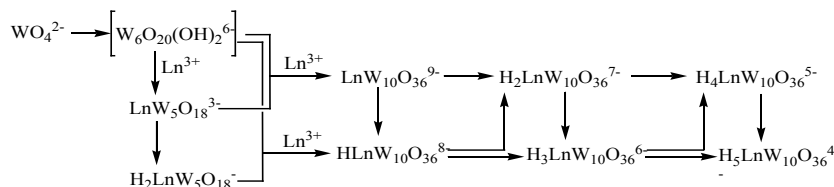
## ДЕКАВОЛЬФРАМОЛАНТАНІДАТ–АНІОНИ В РОЗЧИНІ ТА ТВЕРДІЙ ФАЗІ

Розанцев Г.М.<sup>1</sup>, Ігнат'єва В.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Донецький національний університет, Донецьк, Україна  
e-mail: g.rozantsev@donnu.edu.ua<sup>2</sup>Донецький національний медичний університет ім. М. Горького, Донецьк, Україна

Гетерополівольфрамати (ГПВ) структурного типу Піккока-Віклі завдяки електронній конфігурації  $d^0$  атому W(VI) та частково заповненому f-підрівню йонів рідкісноземельних елементів мають великі перспективи для створення селективних каталізаторів реакцій органічного синтезу, а продукти термолізу – для розробки матеріалів, які використовуються для створення люмінесцентних композицій, матеріалів для нанотехнології та медицини. У зв'язку з цим, вивчення рівноважних переходів у розчинах ГПВА лантанідів дозволяє визначити області домінування аніонних форм у залежності від концентрації та природи ГПВА та використати отримані дані для створення методик синтезу гетерополісолей з аніонами  $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ . У практичному аспекті визначені термодинамічні характеристики дозволяють прогнозувати деякі параметри здійснення такого синтезу без проведення попереднього, трудомісткого та тривалого експерименту. Аналіз цих характеристик надає нові дані про безперервність або періодичність зміни такого типу величин у залежності від природи лантаніду, що є предметом дискусії в літературі.

Проведені методом рН-потенціометричного титрування із подальшим математичним моделюванням за програмою CLINP 2.1 дослідження взаємодії в розчинах декавольфрамолантанідатів для всього ряду лантанідів дозволили:

– Запропонувати модель, яка адекватно з експериментом описує стан вольфрамолантанідатів у діапазоні кислотності (лужності)  $Z_H = C(H^+)/C(LnW_{10}O_{36}^{9-})$  ( $Z_{OH} = C(OH^-)/C(LnW_{10}O_{36}^{9-})$ ) від 0 до 5 та показати, що у вихідних розчинах одночасно протікають процеси гідролізу та гідролізу з деполімеризацією йонів  $LnW_{10}O_{36}^{9-}$ ; встановити, що у кислотній області відбувається поступове протонування ГПВА лантанідів 10-го ряду з утворенням  $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$  ( $n=1\div 5$ ), а в – лужній області спочатку відбувається процес деполімеризації до  $H_mLnW_5O_{18}^{(3-m)-}$  ( $m=0; 2$ ), а далі повне руйнування ГПВА лантанідів із утворенням важкорозчинних ортовольфраматів, що відповідає наведеній нижче схемі:



– Розрахувати концентраційні константи утворення ( $K_C$ ) ГПВА та побудувати діаграми розподілу, які дають можливість обрати оптимальні зони кислотності при синтезі солей.

– Методом Пітцера розрахувати термодинамічні константи утворення ( $K^\circ$ ) та стандартні енергії Гіббса утворення ( $\Delta G_f^\circ$ ) гетерополівольфрамолантанідат-аніонів.

– Показати вплив спин-спінової взаємодії, яка призводить до немонотоності та наявності вторинної періодичності з характерним гадолінієвим перегином у зміні стійкості та термодинамічних характеристик у залежності від природи гетероатому для всіх декавольфрамолантанідатів. У ряді випадків така зміна свідчить про вплив спин-орбітальної взаємодії та наявності дубль-дубль або тетродного ефекту.

– Синтезувати 13 нових солей з аніонами  $H_nLnW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ; синтезувати та структурно охарактеризувати гетерополісіль  $Na_9ErW_{10}O_{36} \times 35H_2O$  (рис. 1). Встановлено, що будова аніону є типовою для ГПВА лантанідів 10-го ряду: координація атому Ер представлена у вигляді тетрагональної антипризми, утвореної двома лігандами  $W_5O_{18}$ , які є лакунарними похідними від ісополіаніону  $W_6O_{19}^{2-}$ .

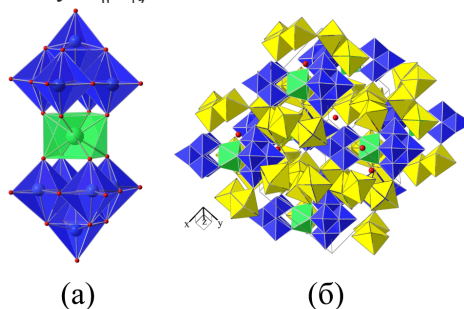


Рис. 1. (а) – будова структурної одиниці  $Er(W_5O_{18})_2$ , представлена в вигляді поліедрів; (б) – упаковка поліедрів в структурі  $Na_9ErW_{10}O_{36} \times 35H_2O$ .

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БЕЗВОДНЫХ ФОРМИАТОВ СВИНЦА И СЕРЕБРА

Пузан А.Н., Баумер В.Н.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина  
e-mail: anna\_puzan@mail.ru

Формиат серебра может быть использован при нанесении металлических покрытий, в электронной промышленности, для производства фильтров очистки воды и ее минерализации, а также при реставрации серебряных изделий [1-3]. Формиат свинца используют для приготовления пиррофорных материалов. Тем не менее, структура этих соединений неизвестна, поэтому целью работы является ее определение.

Формиаты получали взаимодействием муравьиной кислоты со свежесажженными карбонатами серебра и свинца. Исследование данных веществ проведено монокристалльным методом на дифрактометре Xcalibur 3 в MoK $\alpha$  излучении и порошковым методом на дифрактометре Siemens D500 в CuK $\alpha$  излучении.

Формула	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Pb	CHO <sub>2</sub> Ag
$M_r$	297.23	152.89
$T$ , К	293(2)	
Сингония	ромбическая	
Пр. группа	$P2_12_12_1$	$Pcnc$
$a$ , Å	6.51980(10)	7.1199(5)
$b$ , Å	7.41090(10)	10.3737(4)
$c$ , Å	8.7478(2)	6.4701(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	422.673(13)	477.88(4)
$Z$	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ , г/см <sup>3</sup>	4.671	4.250
Отражений измеренных	8063	2355
независимых	3464 ( $R_{\text{int}} = 0.0460$ )	1119 ( $R_{\text{int}} = 0.0196$ )
Данных/параметров	3464/65	1119/42
R-факторы ( $I \geq 2\sigma$ )	$R_1 = 0.0412$ , $wR_2 = 0.0709$	$R_1 = 0.0344$ , $wR_2 = 0.0757$
R-факторы (по всем данным)	$R_1 = 0.0509$ , $wR_2 = 0.0743$	$R_1 = 0.0638$ , $wR_2 = 0.0925$

В структуре AgCOOH наблюдается связь Ag–Ag = 2.919 Å, каждый атом серебра соединен с четырьмя атомами кислорода принадлежащих четырем формиат ионам, которые образуют трехмерную систему (рис.1). Данное соединение является нестабильным, начиная с момента его образования (кристаллы окрашены в коричневый цвет), через несколько часов образуется фаза серебра, наблюдаемая на рентгенограмме. На первой стадии образования частицы серебра имеют средний размер 10 нм, как показывает расчет по методу Ритвелда, и до окончательного разложения формиата размер кристаллитов практически не изменяется. После окончательного разложения фазы формиата средний размер кристаллитов увеличивается до 32 нм, что свидетельствует о рекристаллизации вещества.

В структуре Pb(COOH)<sub>2</sub> ион свинца окружен восьмью атомами кислорода принадлежащих восьми формиат ионам, некоторые кислороды являются мостиковыми (рис.2).

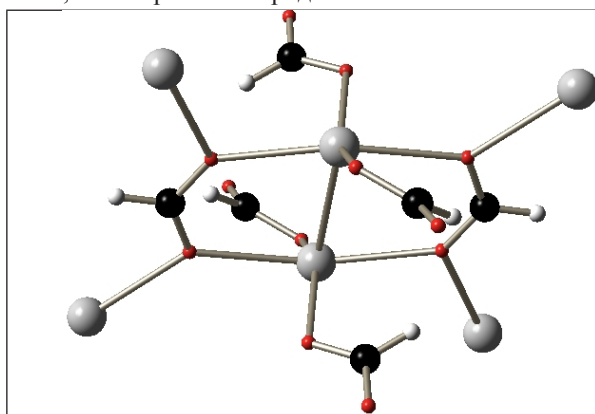
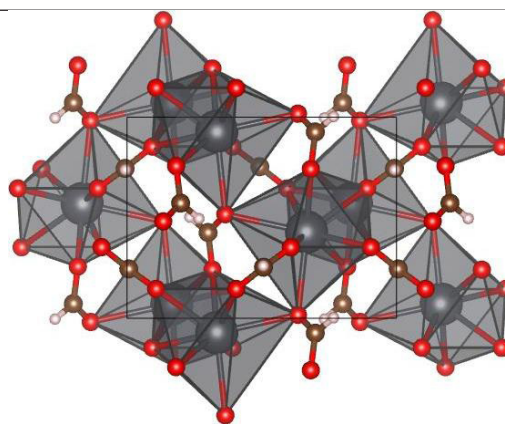


Рис.1 Структура AgCOOH

Рис.2 Структура Pb(COOH)<sub>2</sub>

[1] Пат. 2150354 RU. Способ получения порошка сплава серебро-палладий / Тимофеев Н.И. Богданов В.И.

[2] Пат. 2467809 RU. Способ приготовления материала из песка выветрившегося рифового коралла / Лисецкий В.Н. / 27.11.2012

[3] Фармаковский М.В. Консервация и реставрация музейных коллекций. – М.:1947. – 143 с.

## СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТОК ФЕРОМАГНІТНИХ ТА ЛІТІЙ ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ З ОБЕРНЕНИХ МІКРОЕМУЛЬСІЙ

Солопан С.О., Єленіч О.В., Кобилянська С.Д., Білоус А.Г.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: solopan@ukr.net*

На сьогоднішній день нанорозмірні частки функціональних оксидних матеріалів мають широкий науковий та практичний інтерес в різних галузях науки та техніки [1]. Проте серед цілого ряду проблем, які виникають при розробці та дослідженні функціональних наноматеріалів та наноструктур, основна полягає саме в їх синтезі. Існує велика кількість методів синтезу нанорозмірних часток, наприклад, осадження із водних розчинів, золь-гель синтез, спрій-піроліз та ін. [2]. Однак використання зазначених методів синтезу, як правило, призводить до одержання сильноагломерованих наночасток [3].

Останнім часом особливу увагу дослідників привертають методи синтезу наночасток, які дозволяють ізолювати їх одна від одної в процесі синтезу. Одними з таких методів є одержання наночасток з неводних розчинів або з розчинів мікроемульсій [4, 5]. Саме синтез з розчинів мікроемульсій дозволяє проводити реакцію утворення речовини в ізольованому об'ємі, розмір якого можна контролювати, змінюючи хімічний склад або концентрацію компонентів мікроемульсій. Тому метою даної роботи було розробка нових методик синтезу слабоагломерованих наночасток феромагнітних ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) та літій провідних ( $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ) матеріалів з розчинів мікроемульсій, вивчення хімічних процесів, які протікають під час синтезу, а також їх вплив на фізико-хімічні властивості.

Дослідження умов синтезу проводили використовуючи рентгенофазовий, диференційно термічний аналізи та ІЧ-спектроскопію. Визначення розмірів часток проводили за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу JEM-1230 (фірма JEOL, Японія). Дослідження магнітних властивостей проводили в широкому температурному інтервалі (0 – 300К) в діапазоні магнітних полів від 0 до 30 кОе.

В якості вихідних реагентів під час синтезу, використовували водні розчини солей нітратів металів, а також диацетилацетонатдіізопропілат (IV) титану. В якості осаджувача використовували мікроемульсії на основі водного розчину аміаку. Для створення обернених мікроемульсій використовували н-бутанол та різні поверхнево-активні речовини (ПАР): поліоксетилований алкілфенол (Triton X-100), цетилтриметиламоній бромід (СТАВ), поліетиленгліколь додециловий етер (Brij-35). В якості розчинника використовували циклогексан.

В результаті проведених досліджень встановлено, що після змішування мікроемульсій на основі розчинів солей металів та осаджувача (розчину аміаку) і поступовому нагріванні одержаної системи до температури 80°C відбувається утворення суспензії. У випадку синтезу феромагнітних наночасток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  було проведено центрифугуванні даної суспензії, та показано, що отримані зразки є нанорозмірними та кристалічними. В той же час встановлено, що використання різних типів поверхнево-активних речовин дозволяє впливати на розміри одержаних часток.

При синтезі феромагнітних наночасток  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  було показано, що після центрифугування суспензії отриманий порошок є рентгеноаморфним, та потребує додаткової термообробки. Після термообробки отриманих зразків в діапазоні температур 200-800°C було встановлено, що вже при 600°C зразки є однофазними та мають кристалічну будову. Проведено дослідження мікроструктури отриманих феромагнітних часток та їх магнітних властивостей (коерцитивної сили та намагніченості). Показано, що використовуючи різні ПАРи, можна отримати частки з розмірами 20-30 нм, причому розмір синтезованих часток залежить від використаного ПАР. Розмір часток в свою чергу впливає на їх електромагнітні властивості. Використання даної методики дозволяє синтезувати наночастки, які характеризуються суперпарамагнітними властивостями.

Враховуючи високу розчинність літію в водних та органічних середовищах при синтезі наночасток літій провідних матеріалів ( $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ) одержання осаду проводили шляхом відгонки частини розчинника та упарювання розчину. Було встановлено, що отриманий порошок, є рентгеноаморфним, а утворення кристалічної структури відбувається вже після додаткової термообробки при 700°C. Проведено дослідження мікроструктури отриманих часток. Показано, що з допомогою даного методу можна отримати нанорозмірні слабоагломеровані частки з розмірами 10-20 нм та вузьким розподілом по розмірах, які можуть бути використані для отримання високощільної кераміки як твердого електроліту при розробці акумуляторів.

[1] Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -78, № 8. -С. 731.

[2] Rodriguez J.A. Synthesis properties and applications of oxide nanomaterials. -New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

[3] Jena P., Khanna S.N., Rao B.K. Clusters and nanoassemblies: physical and biological systems. -Richmond: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005. -P. 465.

[4] Fanun M. Microemulsions: properties and applications. -London: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2008. -P. 560.

[5] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor //Chem. Rev. (2004), V.104, P.3893-3946.

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОЛІБДАТІВ І ВАНАДАТІВ ТРИВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ ЯК МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ КРІОГЕННИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ТЕРМОМЕТРІВ

Теребіленко К.В., Чорній В.П., Слободяник М.С., Неділько С.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: tereb@bigmir.net

Потреба у високоефективних та екологічних люмінофорах стимулює проведення систематичних досліджень одержання та фізико-хімічних характеристик оксидних сполук, властивості яких визначаються як власними, так і домішковими центрами люмінесценції. Це дає можливість впливати на властивості як індивідуальних сполук, так і матеріалів на їх основі. Неорганічні люмінофори з контрольованою кількістю активатора є перспективними матеріалами для виготовлення активних середовищ лазерів, є ключовими складовими люмінесцентних ламп, оптичних квантових генераторів та фотолюмінесцентних термометрів. Принцип роботи останнього базується на вимірюванні температурних залежностей інтенсивності фотолюмінесценції або часу загасання випромінювання люмінесцентного матеріалу від температури.

На сьогодні пропонується ряд оксидних сполук  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  та  $\text{SiO}_2:\text{Tb}$ , як основи робочих тіл кріотермометрів, які є ефективними до 77К. Однак, нові технологічні потреби потребують ефективних люмінофорів для діапазону кріогенних температур, від 4,2 (рідкий гелій) до 77 К (рідкий азот), що стимулює пошук нових складнооксидних сполук з широкими можливостями контрольованої зміни найближчого координаційного оточення центру світіння шляхом ізо- та гетеро валентного заміщення.

В представленій роботі розглянуто основні закономірності одержання молібдатів, ванадатів, змішаноаніонних сполук та композитів та їх основи у світлі взаємозв'язку « склад – дисперсність – будова та люмінесцентні властивості » які характеризуються температурною та концентраційною залежністю інтенсивності спектральних ліній. З метою виявлення впливу концентрації активатора та типу каркасу на люмінесцентні характеристики отримано та вивчено будову та властивості ряду ізовалентно заміщених  $\text{KBi}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_4)_y(\text{MoO}_4)_{1-y}$ ,  $\text{NaAl}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{NaAl}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{MoO}_4)_2$ , де  $x = 0,005 - 0,500$ . Досліджено особливості їх синтезу у вигляді монокристалів, високодисперсних порошків та композитів на їх основі й встановлено, що розмір зерен досліджуваних порошків має вплив на спектрально-люмінесцентні властивості. Так, було показано, що в умовах розчин – розплавної кристалізації спостерігається утворення композитів, що складаються з полікристалів  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  та субмікронних часточок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причому, легування хромом відбувається по двох складових. Як видно із рис. 1, при фокусуванні збуджуючого лазерного випромінювання на кристаліти  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  спостерігається зміна в спектральному розподілі інтенсивності люмінесценції кристалітів різного розміру. Така поведінка, в першу чергу може бути зумовлена нерівномірним розподілом легуючої домішки в межах двох фаз та зі зміною локального оточення. Можна очікувати, що і в випадку субмікронних кристаліків композиту емісію  $\text{Cr}^{3+}$  можна буде поміряти достатньо точно.

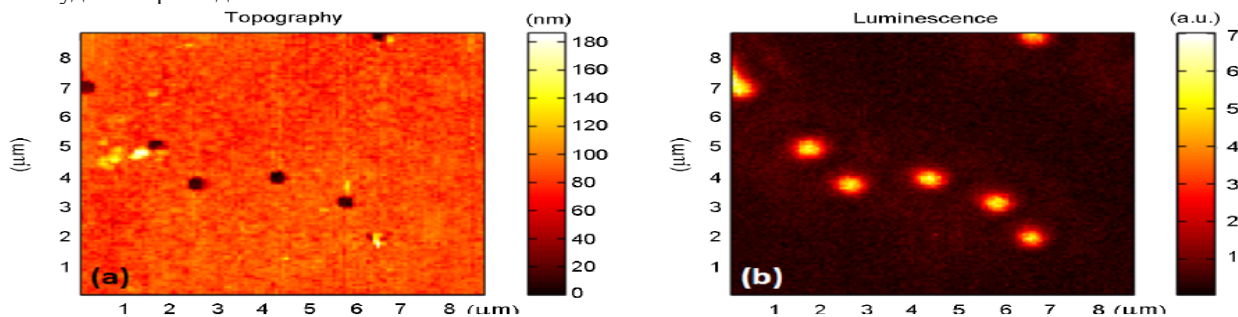


Рис. 1. Мікрофотографія скляної поверхні з часточками композитів  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  в білому світлі (а) та люмінесцентне зображення цієї ж ділянки (б).

Для твердого розчину на основі  $\text{BiVO}_4$ , показано, що введення до складу аніонної підґратки молібдену в вузькому інтервалі концентрацій від 1,0 до 10 % мол. стабілізує низькосиметричну моноклінну модифікацію, що вказує на те, що контрольоване введення активаторів до складу відомих оксидних матеріалів може призвести до якісної зміни як типу кристалічної упаковки так і фізико-хімічних властивостей. Детальний розгляд особливостей такого легування з залученням спектрально-люмінесцентних характеристик сприяє побудові цілісної картини взаємовпливу складу та будови оксидних сполук на властивості і визначає перспективи їх подальшого застосування в якості оптичних матеріалів в таких напрямках науки і нанотехнологій, як створення мікрочіпових лазерів та світлодіодів білого світла та вимірювання температури з нано- та мікро-метровою просторовою роздільною здатністю.

SCINTILLATION PROPERTIES OF  $\text{RbCaBr}_3:\text{Eu}^{2+}$  CRYSTALS

Rebrova N.V., Grippa A.Yu., Gorbacheva T.E., Pedash V.Yu., Cherginets V.L., Tarasov V.A.

*Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine**e-mail: nadinr1985@mail.ru*

The scintillators  $\text{CsMX}_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $M=\text{Ca, Sr}$ ;  $X=\text{Cl, Br, or I}$ ) [1-4] with perovskite-type structure have recently been extensively studied because of their scintillation properties and possible application as gamma-ray detectors. Rubidium compounds have been paid less attention. Thus, phase diagram of the system  $\text{CaBr}_2\text{-RbBr}$  shows that only one congruently melting compound with the mole ratio of original components 1:1 is formed, the formulae of the compound is  $\text{RbCaBr}_3$ , with a melting point of 742 °C [5].  $\text{RbCaBr}_3$  adopts an orthorhombic perovskite structure [6]. Till now, the scintillation and luminescence properties of  $\text{RbCaBr}_3:\text{Eu}^{2+}$  has not been studied yet, though one can assume the presence of the scintillation properties at this compound due to close structures of  $\text{RbCaBr}_3:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{CsCaBr}_3:\text{Eu}^{2+}$ . Hence, the aim of the present work was an investigation of luminescence and scintillation properties of single crystal of  $\text{RbCa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Br}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.08$ ).

The charges for growth of  $\text{RbCa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Br}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.08$ ) single crystals were prepared of stoichiometric mixtures of  $\text{CaBr}_2$  with  $\text{RbBr}$  and  $\text{EuBr}_2$ .  $\text{RbBr}$  (99.99%) is commercially available reagent, while  $\text{CaBr}_2$  and  $\text{EuBr}_2$  were preliminary synthesized. The single crystals of  $\text{RbCa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Br}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.08$ ) were grown with the vertical Bridgman–Stockbarger technique and their scintillation properties were discussed. The crystal which contains 5 mol% of  $\text{Eu}^{2+}$  demonstrated the best results. The radioluminescence spectrum of  $\text{RbCa}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Br}_3$  shows a single peak with maximum at 443 nm. Excitation photoluminescence spectrum of the crystal exhibits a broad excitation band from 250 to 420 nm. The maximum of the emission band is located at 442 nm. The decay curve for  $\text{RbCa}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Br}_3$  is fitted by a single-exponential decay function with the decay time of  $3.1396 \pm 0.0009 \mu\text{s}$ . The best light yield achieves at  $\text{RbCa}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Br}_3$  and corresponds to 37% of that of  $\text{NaI:Tl}$ .

[1] K. Yang, M. Zhuravleva, C.L. Melcher, Crystal growth and characterization of  $\text{CsSr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$  high light yield scintillators, *Physica Status Solidi RRL* 5(1) (2011) 43–45.

[2] V.L. Cherginets, N.V. Rebrova, A.Yu Grippa, Yu.N. Datsko, T.V. Ponomarenko, V.Yu. Pedash, N.N. Kosinov, V.A. Tarasov, O.V. Zelenskaya, I.M. Zenya, A.V. Lopin, Scintillation properties of  $\text{CsSrX}_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{CsSr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{X}_3$ ,  $X=\text{Cl, Br}$ ;  $0-y-0.05$ ) single crystals grown by the Bridgman method, *Materials Chemistry and Physics* 143 (2014) 1296–1299.

[3] M. Zhuravleva, B. Blalock, K. Yang, M. Koschan, C.L. Melcher, New single crystal scintillators:  $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}$  and  $\text{CsCaI}_3:\text{Eu}$ , *Journal of Crystal Growth* 352 (2012) 115–119.

[4] A.Yu Grippa, N.V. Rebrova, T.E. Gorbacheva, V.Yu. Pedash, N.N. Kosinov, V.L. Cherginets, V.A. Tarasov, O.A. Tarasenko, A.V. Lopin, Crystal growth and scintillation properties of  $\text{CsCaBr}_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{CsCa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Br}_3$ ,  $0-x-0.08$ ), *Journal of Crystal Growth* 371 (2013) 112–116.

[5] H.-H. Emons, G. Bräutigam, W. Horlbeck, Untersuchungen zum Phasengleichgewicht fest-flüssig in binären Mischungen aus Erdalkalimetall- und Alkalimetallbromiden, *Chemische Zvesti* 30 (6) (1976) 748–758.

[6] P.P. Larsen, Dissertation, Köln 2004.

ПОЛІМЕРНІ ПРОДУКТИ ТЕРМОЛІЗУ  $\text{Co(II)-Zn}$  ДИГІДРОГЕНФОСФАТІВАнтрапцева Н.М.<sup>1</sup>, Турко О.В.<sup>1</sup>, Коваль Л.Б.<sup>2</sup><sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна  
e-mail: ollchem\_chair@twin.nauu.kiev.ua<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

Полімерні фосфати двовалентних металів широко використовують для створення на їх основі різноманітних неорганічних матеріалів для потреб сучасної науки і техніки. Для практичної реалізації їх синтезу зневодненням гідратованих солей та керування цим процесом необхідні надійні дані про склад продуктів часткового і повного зневоднення, температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності.

Стосовно термолізу  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  такі дані одержані за зневоднення його в динамічних умовах нагрівання. Однак, більшість практичних технологічних процесів випалювання кристалогідратів здійснюють в ізотермічних умовах. Такі дані про  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в літературі відсутні.

Мета даної роботи – встановити склад полімерних продуктів зневоднення  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в ізотермічних умовах випалювання, температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності

Термообробку  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x < 1.0$ ) виконували в інтервалі 100-350°C ( $\pm 2$ ), витримуючи зразок при заданій температурі протягом 0.5, 1.5, 3.0, 5.0 і 7.0 годин. В продуктах зневоднення визначали загальний вміст фосфору і аніонний склад з кількісною оцінкою вмісту кожного з полімерних фосфатів.

Аналіз експериментальних даних свідчить про те, що термообробка дигідрогенфосфату складу  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 100°C протягом 0.5 – 7 годин супроводжується утворенням гетерофазної суміші твердої і рідкої фаз, що містять лише монофосфатний аніон. Конденсація аніона починається при нагріванні вихідного кристалогідрату до 150°C. У разі його термообробки при 150°C протягом 0,5 годин у твердій фазі утворюється 12,6% ди- і 1,2% трифосфату (рис. а). Збільшення тривалості випалу до 7 годин сприяє збільшенню ступеня поліконденсації до  $n = 4$ . Зразок, витриманий 7 годин при 225°C, являє собою найбільш складну суміш полімерних фосфатів з лінійною будовою аніона, ступінь поліконденсації в якій досягає 9 (рис. б).

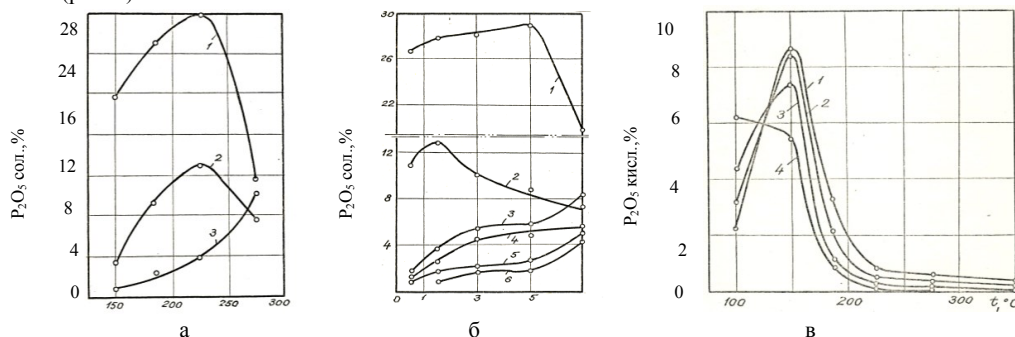


Рис. – Залежність вмісту полімерних фосфатів в продуктах термолізу  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  а – від температури (тривалість термообробки 0.5 годин); б – від тривалості термообробки (температура 225°C) 1 – ди-, 2 – три-, 3 – тетра-, 4 – пента-, 5 – гекса-, 6 – гептафосфат; в – залежність вмісту вільних фосфатних кислот від тривалості термообробки 1 – 0.5, 2 – 1.5, 3 – 3.0, 4 – 7.0 годин.

Утворення фосфату з циклічною будовою аніона – циклотетрафосфату (до 5,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) відбувається за витримання  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 275°C протягом 3 години. У разі збільшення тривалості термообробки за цієї температури до 7 годин 86% від загального вмісту  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{сол}}$  перебуває у вигляді фосфату з циклічною будовою аніона. При 350°C тверда фаза представлена практично одним конденсованим фосфатом, надійно ідентифікованим як безводний циклотетрафосфат складу  $\text{CoZnP}_4\text{O}_{12}$ .

Визначення загального вмісту вільних фосфатних кислот, що виділяються в продуктах зневоднення  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , показало, що він максимальний у разі термообробки при 150°C протягом 0.5 годин і складає 8,78%  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{кисл}}$  у вигляді монофосфатної кислоти (рис. в) За збільшення тривалості до 1.5 годин поряд із зменшенням загального вмісту фосфору розпочинаються процеси аніонної конденсації. У складі кислот крім моно- утворюється дифосфатна кислота (до 6% від загального  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{кисл}}$ ). Аналогічний характер змін як загального вмісту фосфору, так і аніонного складу кислотного компоненту зберігається за умов термообробки в інтервалі 150 – 185°C. За подальшого підвищення температури до 350°C, поряд із зменшенням загального змісту вільних фосфатних кислот, відбувається спрощення їхнього аніонного складу. У продуктах зневоднення  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x < 1.0$ ) при 350°C фосфатні кислоти відсутні.

Узагальнення одержаних результатів дозволяє простежити утворення, накопичення, перерозподіл і участь кожного з полімерних фосфатів і вільних фосфатних кислот у складних фізико-хімічних процесах, що відбуваються під час термообробки  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x < 1.0$ ), та вибрати оптимальні умови одержання різних за складом і будовою аніона полімерних продуктів термолізу.

## ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ НА БІОГАЗІ

Баклан В.Ю.

*Лабораторія паливних елементів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна  
e-mail: v\_baklan@ukr.net*

Високотемпературні паливні елементи (ВТПЕ) відрізняються відносною простотою, так як усі складові можуть бути тонкоплівковими. Матеріали для виготовлення таких паливних елементів є оксидами. Основним утворюючим елементом паливного елементу є електроліт, на обидві боки якого, у пласкому його варіанті, накладаються електроди: катод та анод. Для паливного елементу потрібен носій, чим може бути або один з електродів, або сам електроліт, які для забезпечення несучої здатності мають бути порівняно товстими (2 мм). Останнім часом найбільш поширеним варіантом побудови паливного елементу є така, в якій носієм є анод [1].

Класичним матеріалом для складових паливного елементу є електроліт – двооксид цирконію кубічної будови (стабілізований двооксидом ітрію або іншими оксидами такими як скандій та церій); анод – кермет Ni-ZrO<sub>2</sub>, катод – перовскіт із суміші лантану, стронцію та марганцю, а саме:

ЕЛЕКТРОЛІТ – (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>-(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,9</sub>-(CeO<sub>2</sub>)<sub>0,01</sub>;

АНОД – Ni-ZrO<sub>2</sub>;

КАТОД – La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> (перовскіт лантану, стронцію та марганцю).

Паливом є водень, кисень поступає з повітря на катод і іонізується на поверхні розділу цирконієвого керамічного електроліта та катода, іони кисню дифундують скрізь товщу розігрітого електроліту і реагують з паливом на аноді з утворенням CO<sub>2</sub>, води і виділенням тепла [2].

Крім цього, перевага ВТПЕ над іншими паливними елементами полягає в тому, що паливом в ньому можуть бути метан, пропан, метанол, етанол, оксид вуглецю та інші носії енергії з великим вмістом водню. ВТПЕ можуть споживати різні види органічного палива, такі як природний газ, вугілля, деревина, відходи сільськогосподарського виробництва, біогаз.

Біогаз одержують з органіки, наприклад, із зерна або з полігонів твердих побутових відходів в енергетичних цілях. Ємність (яма, бочка, цистерна тощо), куди завантажується сама різноманітна органіка і де вона потім бродить без доступу повітря і виділяє біогаз, називається біореактором, ферментатором чи метантенком. Найбільш ефективним з точки зору кількості виділяє мого біогазу є сахарний буряк.

Біогаз представляє собою суміш газів з продукту обміну речовин метанових бактерій, які утворюються за рахунок розчину органічної маси. Основні компоненти біогазу – ~70 % CH<sub>4</sub> (метан), ~ 30 % CO<sub>2</sub> (вуглецевий газ) і невелика кількість H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>. Таким чином, біогаз це газоподібне паливо, що виробляється при роботі мікроорганізмів.

Теплотворна здібність біогазу – від 5000 до 8000 ккал/м<sup>3</sup>, що фактично відповідає використовуючим у народному господарстві і побуту газовим сумішам. ВТПЕ на біогазі, як альтернативні джерела енергії, спроможні використовуватись у виробництвах, незалежних від центральної електромережі, а це дуже перспективний напрямок для України.

Важливим є виготовлення електродних матеріалів для паливних елементів на біогазі без використання в них дорогіших та дефіцитних матеріалів (платини, срібла тощо), як це роблять у деяких зарубіжних державах. Створення з вітчизняної сировини електроліту та каталізаторів процесів електроокиснення та електровідновлення для ВТПЕ, реагентами яких є біогаз (паливо) та кисень (з повітря) є економічно привабливим. Коефіцієнт корисної дії такого елементу досягає 48 % і головне – відсутні викиди СО та чадного газу, тому ВТПЕ можуть стати відмінною альтернативою для автономного енергозабезпечення будинків з мініелектростанціями (домашня мала енергетика), а також використовуватись в електромобілях. Слід визначити, що через деякий час ВТПЕ будуть конкурентно спроможними на ринку малої та середньої енергетики.

Сподіваємося, що ситуація зміниться вже в ближчий час. Пошук альтернативних джерел енергії і створення підприємств, незалежних від центральної електромережі – це треба розпочинати робити зараз, тому що все одно цим прийдеться займатися, незважаючи на те, коли на землі закінчиться нафта та природний газ [3].

1. Васильєв О.Д., Баклан В.Ю., Макордей Ф.В. Керамічні паливні комірки. Український досвід. Тези доповідей 1-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні енерго-і ресурсозберігаючої технології. Проблеми і перспективи». 28 вересня - 2 жовтня 2009 р., м. Одеса, Україна, С. 162 - 163.

2. Баклан В.Ю., Макордей Ф.В., Васильєв А.Д. Разработка высокотемпературных топливных элементов на Украине. Тезисы докладов V Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 16-18 ноября 2009, С. 122 - 123.

3. Альтернативні види палива: //URL: <http://www.rokf.ru//oddities/3950.htm/>.

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВАНАДАТІВ РЗЕ ВІД МЕТОДІВ СИНТЕЗУ

Войтенко Т.А., Неділько С.А., Неділько С.Г.<sup>2</sup>, Чукова О.В.<sup>2</sup>, Щербацький В.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, Київ, Україна  
e-mail: [voitana@ukr.net](mailto:voitana@ukr.net)

Сполуки на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Відомо, що властивості складних оксидів в більшості випадків суттєво залежать від методу синтезу. Вибір того чи іншого способу одержання дозволяє впливати на структурні, морфологічні характеристики (ступінь кристалічності, пористість, розміри зерен), оптичні, електричні властивості. Тому метою даної роботи є вивчення впливу методу синтезу, зокрема, твердофазного методу, методу співосадження та золь-гель методу на структурні, морфологічні та люмінесцентні властивості сполук складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{VO}_4$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Sm}$ )  $0 \leq x \leq 0,3$

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  – випромінювання з Ni-фільтром) та Shimadzu LabX XRD-6000 ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  – випромінювання, діапазон кутів  $10 < 2\theta < 90^\circ$ , зразки у вигляді порошків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв).

Мікроструктуру одержаних сполук вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi S – 2400.

Зразки складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{VO}_4$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Sm}$ )  $0 \leq x \leq 0,3$  було синтезовано твердофазним методом, методом сумісного осадження компонентів та золь-гель методу.

Спектри збудження люмінесценції одержували у широкому діапазоні довжин хвиль збуджуючого випромінювання: 50 - 200 нм (вакуумний ультрафіолет і 200 - 330 нм: синхротронне випромінювання, станція SUPERLUMI, лабораторія HASYLAB синхротрон DESY, м. Гамбург, Германия); ультрафіолет (250 - 350 нм) і збудження у видимому діапазоні 350 - 600 нм (НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовини», фізичний факультет).

Фазову індивідуальність сполук системи  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{VO}_4$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Sm}$ )  $0 \leq x \leq 0,3$  характеризували за допомогою РФА. Було встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом, методом сумісного осадження компонентів та золь-гель методом є однофазними. Симетрія чистого ортованадату лантану відповідає структурному типу монациту  $\text{P2}_1/\text{n}$ . В усіх випадках, при збільшенні концентрації европію при заміщенні лантану на европій відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури (просторова група  $\text{I41}/\text{amd}$ ).

Морфологію та розміри часточок, що можуть складатися з одного або кількох кристалітів, а також можуть містити аморфну частину, було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Показано, що поверхня кристалітів у випадку методу співосадження компонентів є більш рихлою і пористою. Розміри частинок при цьому, в порівнянні з твердофазним методом, зменшуються приблизно в 4 рази. На СЕМ-фотографіях об'єктів видно часточки різної форми і середніми розмірами, зокрема, 2 мкм для твердо фазного методу, 0,5 мкм для методу сумісного осадження компонентів, 0,3 мкм – для золь-гель методу. Таким чином, використовуючи золь-гель метод та метод сумісного осадження компонентів вдається одержувати матеріал з меншим розміром полікристалітів (приблизно сотні нанометрів), що в має вплив на люмінесцентні властивості одержаних сполук.

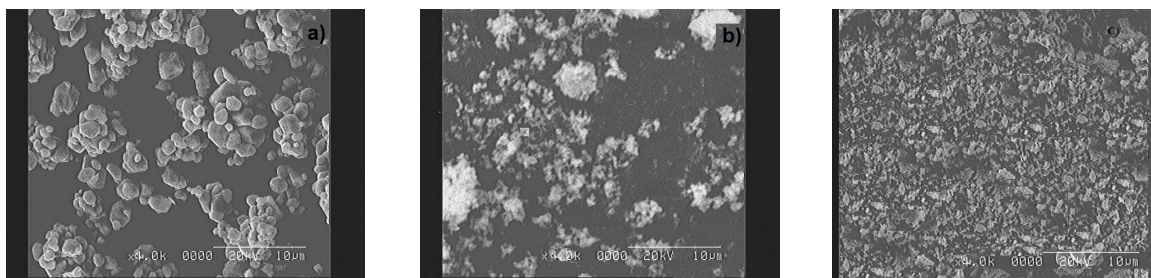


Рис. СЕМ-фотографії зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  з  $x=0,1$ , синтезованих а) твердофазним методом, б) методом співосадження, в) золь-гель методом

Для сполук  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  також були зняті спектри люмінесценції. Показано, що люмінесценція іонів  $\text{Eu}^{3+}$  у твердих розчинах  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  може бути викликана безпосередньо внутрішніми переходами в домішкових йонах. Має місце і енергетичний перехід від кристалічної матриці до  $\text{Eu}^{3+}$ -йонів. Ефективність передачі енергії від матриці до  $\text{Eu}^{3+}$ -йонів залежить від методу синтезу і концентрації іонів  $\text{Eu}^{3+}$ .

## ЗАМІЩЕННЯ ПЛЮМБУМУ НА КАЛЬЦІЙ В СТРУКТУРІ $Pb_{8-x}Na_x(AO_4)_6$ ( $A = P, V$ ) ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Жегайло А.О., Уточкін Д.М., Яблочкова Н.В., Ігнатів О.В., Гетьман Є.І.

Донецький національний університет, Донецьк, Україна  
e-mail: a.ignatov@donnu.edu.ua

З розвитком науково-технічного прогресу першочерговим завданням дослідників залишається пошук нових функціональних матеріалів з максимально високим рівнем заданих властивостей. Серед речовин, які широко використовують у сучасній техніці, особливе місце належить сполукам зі структурою апатиту, області застосування яких щороку стають все більш різноманітними.

Одним з найважливіших аспектів сполук родини апатиту є здатність до заміщення структурних одиниць іншими іонами, внаслідок чого утворюються тверді розчини, склад яких в залежності від кристалохімічних факторів може змінюватись в дуже широких межах. Зміна складу твердого розчину зазвичай супроводжується й зміною його властивостей, тому модифікування сполук, шляхом заміщення одних структурних одиниць іншими, є одним з методів створення нових функціональних матеріалів.

Серед досліджених різними авторами сполук зі структурою апатиту, що мають у своєму складі вакансії, провідне місце займають сполуки Плюмбуму. Системи з апатитами плюмбуму натрію привертають увагу науковців завдяки рухливості іонів в каналах структури внаслідок чого матеріали на їх основі знаходять використання в якості твердих електролітів. Метою даної роботи є вивчення заміщення плюмбуму на кальцій в системах  $Pb_{8-x}Na_x(AO_4)_6$  (де  $A = P, V$ ) та дослідження електрофізичних властивостей однофазних твердих розчинів що утворюються.

Синтез зразків складу  $Pb_{8-x}Ca_xNa_x(VO_4)_6$  здійснювався методом твердофазних реакцій за температури  $600^\circ\text{C}$  протягом 32 годин, в той час як тверді розчини  $Pb_{8-x}Ca_xNa_x(PO_4)_6$  отримували «напівкерамічним» методом з хімічною гомогенізацією в розчині та подальшим прожарюванням за температури  $800^\circ\text{C}$  протягом 33 години. Утворення твердих розчинів зазначеного складу обумовлено перебігом заміщення плюмбуму на кальцій в катіонній підґратці структури апатиту за схемою  $Pb^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ .

Дослідження зразків проводилося методами рентгенофазового аналізу та рентгеноструктурного аналізу порошку (дифрактометр ДРОН-3м), скануючої електронної мікроскопії (електронний мікроскоп JSM-6490LV із застосуванням рентгенівського енергодисперсійного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments)).

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що заміщення плюмбуму на кальцій в системах  $Pb_{8-x}Ca_xNa_x(VO_4)_6$  та  $Pb_{8-x}Ca_xNa_x(PO_4)_6$  перебігає відповідно в межах до  $x \leq 3,2$  та  $x \leq 5,0$ . Перебіг заміщення підтверджується зміною параметрів елементарної гексагональної комірки структури апатиту. Так у ванадатній системі параметр  $a$  елементарної комірки в однофазній області практично не змінюється, тоді як параметр  $c$  - лінійно зменшується зі збільшенням вмісту іонів кальцію в твердому розчині. У фосфатній системі спостерігається зменшення як параметру  $a$  комірки, так і параметру  $c$ . У багатофазній області параметри комірки практично не змінюються. Подібна зміна параметрів комірки пов'язана з меншим іонним радіусом  $Ca^{2+}$  в порівнянні з  $Pb^{2+}$ , внаслідок чого при заміщенні плюмбуму на кальцій відбувається стиснення елементарної комірки структури апатиту.

Дослідження деяких однофазних зразків методом скануючої електронної мікроскопії показало, що отримані порошки є дрібнодисперсними з розмірами агрегатів  $\approx 3-5$  мкм та зерен  $\approx 1.0$  мкм, окрім того спостерігається рівномірний розподіл хімічних елементів, що свідчить про утворення однорідних зразків.

Уточнення деяких особливостей кристалічної структури отриманих однофазних твердих розчинів проводилося методом рентгеноструктурного аналізу порошку з використанням алгоритму Рітвельда (програма FULLPROF.2k (версія 3.40) з графічним інтерфейсом WinPLOTR). Встановлено розподіл іонів кальцію за катіонними позиціями структури апатиту та зміну міжатомних відстаней в залежності від складу твердого розчину.

Електрофізичні властивості зразків досліджували на таблетках діаметром 0.8 і товщиною  $\approx 0.2$  см, спікання яких проводили за температури, що на  $20^\circ\text{C}$  перевищує температуру синтезу. Вимірювання проводили на вимірювачі параметрів LCR DE-5000 за змінним струмом в діапазоні частот від 100 Гц до 100 кГц, срібло використовували в якості електродів. Визначена зміна питомої провідності твердих розчинів за різних температур від складу та розрахована енергія активації провідності для зразка кожного складу.

## CVD – КОМПЗИТИ ХАЛЬКОГЕНІД МЕТАЛУ – ГЕРМАНІЙ: ХІМІЗМ ПРОЦЕСІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

Зінченко В.Ф.<sup>1</sup>, Чигринов В.Е.<sup>1</sup>, Магунов І.Р.<sup>1</sup>, Мозкова О.В.<sup>2</sup>, Кочерба Г.І.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: : vfizchenko@ukr.net

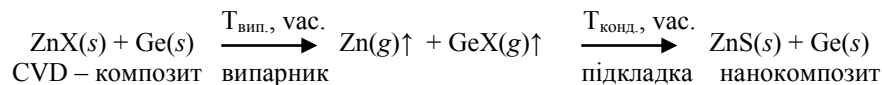
<sup>2</sup>Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал» ДКА України, Київ, Україна  
e-mail: borisgor@i.com.ua

<sup>3</sup>СНВП "Нові матеріали і технології», Одеса, Україна  
e-mail: nmt@paco.net

Халькогеніди металів та елементний германій широко використовуються як матеріали з високим показником заломлення для оптичних елементів тепловізійної техніки, оптоелектроніки та технологічних лазерів [1]. Особливого поширення у цьому сенсі набули халькогеніди цинку, кадмію, свинцю, олова, а також складні халькогеніди типу шпінелей  $MM'_2X_4$  (M–Mn, Zn, Cd, Eu, Yb; M'–Ga, In; X–S, Se) [2]. Як недолік слід зазначити їхні недостатні технологічність та експлуатаційні властивості у тонкоплівковому стані, обумовлені їхньою природою, а також наявністю оксидних домішок. останнім часом нами розроблено новий клас оптичних (плівкоутворюючих) матеріалів–т.зв. CVD (англ. «Chemical Vapor Deposition»)–композити складу халькогенід металу (бінарний або складний) германій. Вони здатні до спільного термічного випаровування у вакуумі за рахунок утворення летких сполук з наступним регенеруванням на підкладці з утворенням нанокompозиту [3,4] з високою міцністю.

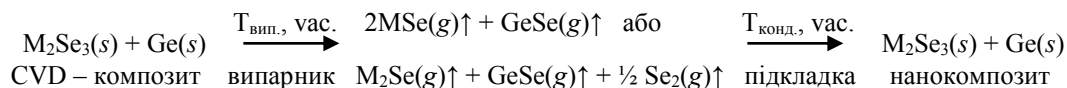
Детальний розгляд CVD–процесів у таких композитах із застосуванням термодинамічних розрахунків аналізом фазового складу вихідних компонентів, композитів та їхніх залишків від випаровування дозволив з'ясувати у загальних рисах особливості хімізму процесів. Встановлено особливості перебігу CVD– процесів в залежності від катіонної та аніонної заміни у халькогеніді на важчий аналог, а також з'ясовано важливу структурувальну функцію германію при конденсації на підкладках з різних матеріалів. Останній фактор обумовлений незмінною здатністю самого елементного германію до наноструктурування при конденсації його пари на підкладці, яку він надає й своїм партнерам по композиту [5,6]. Природу цього явища досі детально не з'ясовано.

У найпростішому випадку композиту складу  $ZnX-Ge$  CVD–процес може бути описаний як такий, що відбувається у дві послідовні стадії:



При застосуванні сполук типу  $M_2X_3$  (M–Sb, In) як компонентів композиту, хімізм CVD–процесу суттєво ускладнюється, хоча кінцевим продуктом у покритті залишається нанокompозит.

Так, у випадку композитів  $M_2Se_3-Ge$  схема CVD–процесу виглядатиме наступним чином:



Обговорено перспективи застосування такого роду матеріалів у інтерференційній оптиці нової генерації.

1. Абиљсиитов Г.А. Гонтарь В.Г., Горохов Ю.А., Колпаков А.А., Майоров В.С., Новицкий Л.А., Рукман Г.И., Сафонов А.Н, Сумерин В.В., Якунин В.П. Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т.2 // Под общ. ред. Абиљсиитова Г.А. М.: Машиностроение, 1991.– 436 с.
2. Zinchenko V. Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings // Functional Materials.–2000.–V.7, № 2.–P.353.–355.
3. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Собољ В.П., Бєлявіна Н.М. Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD // Фіз. і хім. твердого тіла. – 2011. - 12, №2. – С. 433 - 437.
4. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Тімухін Є.В., Садковська Л.В. Вплив взаємодії у системі ZnSe-Ge на властивості композитів та одержаних з них тонкоплівкових покриттів // Фіз. і хім. твердого тіла. – 2012. – 13, №3. – С. 785 - 789.
5. Višćor P., Cattell R., Ferrier R. P., Yoffe A. D. In situ studies of optical, structural and electrical properties of films evaporated and annealed in UHV / Proc. Sixth Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond. „Structure and properties of non-crystalline semiconductors”/ В.Т. Kolomoets (Ed.). Nauka, Leningrad, pp. 58-61 (1976).
6. Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O.V. Structural and spectral features of Germanium – based interference optics for infrared range of spectrum // Phys. Chem. Solid State. – 2012. –Т.13, № 1. – С.197-200.

## ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТОВСТИХ ПЛІВОК ЛІТІЙ ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ “TAPE CASTING”

Кобилянська С.Д., Солопан С.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: kobylyanska\_s@ukr.net

Значний інтерес до літійпровідних твердих електролітів зумовлений перспективою їх використання як складових хімічних джерел струму [1]. Особлива увага приділяється розробці Li-іонних акумуляторів, які успішно використовуються в різних пристроях, таких як гібридні електричні транспортні засоби, пересувні електростанції та поновлювані накопичувачі енергії [2]. Одними з перспективних матеріалів при розробці Li-іонних акумуляторів є титанати лантану-літію ( $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ) зі структурою перовськіту та складні фосфати титану-літію-алюмінію ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ) зі структурою NASICON, які характеризуються високими значеннями провідності по йонах літію [3]. В той же час глобальний процес мікромініатюризації техніки потребує розробки нових плівкових матеріалів з високим рівнем властивостей. Тому метою даної роботи була розробка методу одержання товстих, щільних плівок літійпровідних матеріалів ( $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ) з контрольованою товщиною та дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

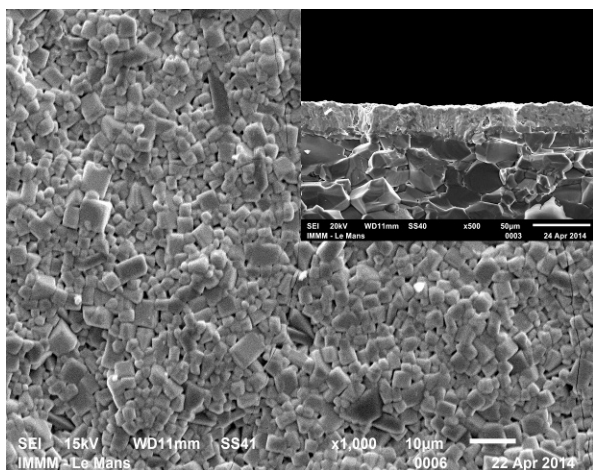


Рис. 1 Фотографія поверхні та торця (вставка) плівки  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$

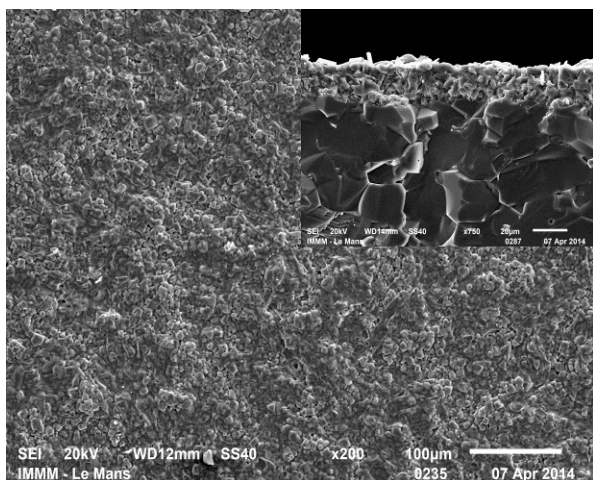


Рис. 2 Фотографія поверхні та торця (вставка) плівки  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

Дослідження умов одержання плівок проводили використовуючи рентгенофазовий аналіз. Визначення морфології та товщини плівок проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6510 (фірма JEOL, Японія). Дослідження провідності плівок проводили у діапазоні 100 Гц - 1 МГц використовуючи аналізатор імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical).

Синтез плівок проводили методом “tape casting” за методикою, описаною в роботі [4]. При синтезі плівок використовували попередньо синтезовані золь-гель методом нанорозмірні частки [5]. Попередній помел синтезованих наночастинок та гомогенізацію компонентів суспензії для нанесення плівок проводили за допомогою планетарного млина “Fritsch Pulverisette 7 premium line”. Нанесення плівок проводили на підкладки з  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  за допомогою приладу “Film Applicator COATMASTER 510”.

В результаті проведених досліджень було оптимізовано умови термообробки плівок та встановлено, що при повільній термообробці (від 1 до 5°/хв.) спостерігається утворення великої кількості тріщин та плівка має високу пористість та малу механічну стійкість до підкладки. В той же час використання методу термічного удару плівок при температурі 500°C та подальшій термообробці при більш високих температурах (1000-1300°C) вдається отримати щільні однорідні рівномірні плівки (рис.1, 2). Зокрема було встановлено, що у випадку плівок  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  оптимальною температурою термообробки є 1100°C, а для плівок  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  1200°C. В той же час проведення термообробки при більш високих температурах призводить до плавлення плівки ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ) або дифузії в підкладку ( $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ). Проведені дослідження провідності синтезованих плівок в залежності від температури термообробки.

- [1] Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. – М.: Наука, 1992. – с.263.
- [2] D. Linden, T. B. Reddy, Handbook of batteries / 3d ed. (2004) The McGraw-Hill Companies.
- [3] Y. J. Shan, L. Q. Chen, Y. Inaguma [et al.] //Journal of Power Sources, V. 54: 397 (1995).
- [4] A.K. Maiti, B. Rajender //Materials Science and Engineering A333 (2002) 35–40.
- [5] С.Д. Кобилянская, О.Н. Гавриленко, А.Г. Белоус // ЖНХ, Т. 58, № 6: 1 (2013).

СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  $\text{LaSn}_{3-x}\text{Mg}_x$ 

Кордан В.М., Зелінська О.Я., Павлюк В.В.

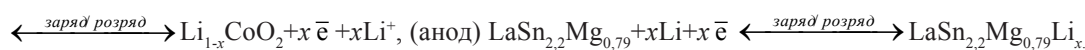
Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна  
e-mail: pavlyuk@franko.lviv.ua

Багатокомпонентні сплави на основі Магнію є перспективними електродними матеріалами як для літій-іонних так і для метало-гідридних джерел енергії. Під час систематичного вивчення сплавів системи  $\text{La-Mg-Sn}$  виявлено утворення твердого розчину на основі бінарної сполуки  $\text{LaSn}_3$ , досліджено його кристалічну структуру, область гомогенності та процес електрохімічного літування.

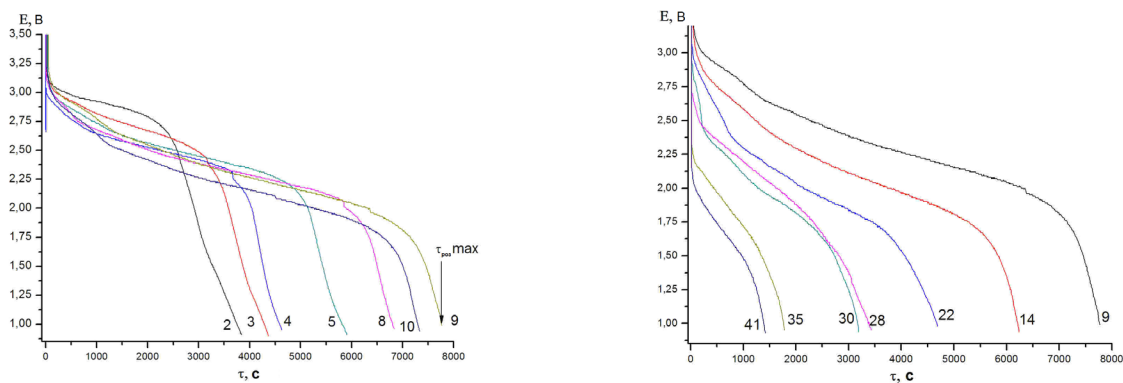
Сплави для дослідження синтезували шляхом сплавлення металів високої чистоти в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал зразків проводили у вакуумованих кварцових ампулах при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 800 год, після чого загартовували у холодній воді. Контроль гомогенності та рівноважності зразків проводили рентгенографічно.

На основі рентгенофазового аналізу зразків (порошковий дифрактометр STOE STADI P,  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання, пакет програм FullProf [1]) виявлено, що утворений твердий розчин  $\text{LaSn}_{3-x}\text{Mg}_x$ , як і бінарний інтерметалід, кристалізується в кубічній структурі типу  $\text{AuCu}_3$  (прост. група  $Pm\bar{3}m$ , симв. Пірсона  $cP4$ ) і має протяжність 24 ат. %. Параметри елементарної комірки змінюються в межах  $a = 0,4769(1)\text{-}0,4756(2)$  нм.

Для дослідження здатності до оборотного втілення атомів Літію було обрано зразок складу  $\text{La}_{25}\text{Mg}_{10}\text{Sn}_{65}$ , у якому фаза  $\text{LaSn}_{3-x}\text{Mg}_x$ ,  $x = 0,79$  є домінуючою (~94 мас. %) і електрохімічно активною; інші фази  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  через щільність укладки не володіють здатністю до втілення. Дослідження ефективності електрохімічного літування проводились в моделях хімічних джерел струму "Swagelok cell" з використанням аналогово-цифрового модуля з автоматичною реєстрацією та пакету програм LabView [2]. Тестування зразка (41 цикл заряд-розряд) здійснювали в гальваностатичному режимі при струмі 0,2-0,3 мА. Як анод використовували досліджуваний сплав масою 0,52 г, розтертий в порошок з електролітом (1М розчин  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  у суміші з диметилкарбонатом та етиленкарбонатом) до однорідної маси. Як катод використовували розтертий і змочений електролітом порошок  $\text{LiCoO}_2$  (прост. група  $R\bar{3}m$ , симв. Пірсона  $hR12$ ,  $a = 0,2815$  нм,  $c = 1,405$  нм). У зібраному вигляді катод і анод були відокремлені сепаратором, також змоченим в розчині електроліту. Процес заряду і розряду можна зобразити такою схемою: (катод)  $\text{LiCoO}_2$



Для дослідження катодного та анодних матеріалів після заряджання використали рентгенівську дифракцію. Атоми Літію втілюються в тетраедричні та октаедричні пустоти структури  $\text{LaSn}_{3-x}\text{Mg}_x$ . При максимальному включенні Літію утворюється фаза складу  $\text{Li}_{0,014}\text{LaSn}_{2,2}\text{Mg}_{0,79}$ . Відносне зменшення об'єму елементарної комірки катодного матеріалу після заряджання становило 1,04 % ( $V = 0,0964(2)\div 0,0954(2)$  нм<sup>3</sup>). Відносне збільшення об'єму елементарної комірки анодного матеріалу становило 0,94 % ( $V = 0,107(8)\div 0,108(1)$  нм<sup>3</sup>). Це свідчить про те, що комірка анодного матеріалу після втілення атомів Літію незначно змінюється, а отже і менше руйнується, тому такий матеріал може мати значний ресурс дії. З 1 по 8 цикл відбувалася активація об'єму зразка, на 9 циклі матеріал вийшов на оптимальний режим роботи. Номінальна напруга розряду для 9 циклу становила 2,50-1,75 В, питома ємність становила 0,44 А·год/кг, питома енергоємність – 0,97 Вт·год/кг.

Рисунок 1. Розрядні криві для сплаву  $\text{LaSn}_{3-x}\text{Mg}_x$ ,  $x = 0,79$ 

[1] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Abstr. Sat. Meet. Powd. Diff., XV Congr. IUCr, Toulouse, France, 1990, p.127.

[2] В.П. Федоров, А.К. Несторенко, *Цифровая обработка сигналов в LabView*, Изд.: ДМК Пресс, 2007, 456 с.

## ТРАДИЦИОННЫЕ И СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Магунов И.Р., Мазур О.С.

*Физико-химический институт им.А.В.Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: i\_magunov@mail.ru*

Сульфид цинка применяется в оптической и электронной промышленности более 70 лет. Для получения люминофоров для телевидения и спецлюминофоров основным был способ осаждения сульфида цинка сероводородом из раствора цинковой соли (обычно сульфаты), предварительно освобожденных от примесей. Это было наиболее крупнотоннажное производство сульфида цинка с годовым выпуском более тысячи тонн. Однако, применение сероводорода для синтеза ограничивает этот способ из-за серьезных требований к экологической безопасности.

Известен, но не очень распространен из-за аппаратурной сложности и слабой управляемости процесса, так называемый способ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), при котором сульфид цинка синтезируется из элементов, что позволяет широко варьировать соотношением исходных компонентов (цинк и сера) и, соответственно, получать материалы с различными оптико-механическими характеристиками.

Для получения монолитных блоков с целью изготовления оптических деталей (окна, призмы, зеркала) используется прямой синтез в газовой фазе (газовая фаза содержит цинк и сероводород или серу): так называемый способ CVD. В настоящее время способ CVD часто совмещают с горячим прессованием при повышенных температурах.

Предыдущими исследованиями было показано [1], что вне зависимости от способа получения в оптическом материале на основе сульфида цинка всегда присутствуют оксидные фазы различного состава, часто одновременно присутствуют две полиморфные формы ZnS (вюртцит и сфалерит), что ограничивает применение материала как в проходной оптике, так и при получении тонкопленочных покрытий. Развитие новых направлений науки и техники (особенно, аэрокосмической, военной и электронной отраслей) требует получения сульфида цинка с улучшенными оптико-механическими характеристиками.

Для получения сульфида цинка с новыми улучшенными свойствами предложено его легирование углеродом, различными металлами (Fe, Cr, Ni), сульфидами галлия, РЗЭ, сульфотторидами РЗЭ, фторидом церия. Это позволяет получить оптический материал на основе сульфида цинка с уникальными механическими и оптическими характеристиками.

Несколько в стороне по своему химизму и конечному результату стоит способ легирования сульфида цинка  $Sb_2S_3$  [2]. По этому способу, состоящему из нескольких стадий, в результате обменных реакций практически полностью удалось освободиться от кислородных примесей, что позволило получить при резистивном напылении материала практически нестираемые алмазоподобные тонкопленочные покрытия [3].

1. Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Стоянова И.В., Мазур О.С., Чигринов В.Э. Исследования взаимодействия в системе ZnS(ZnO)-Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 9. – С. 1154-1158.

2. Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Садковская Л.В., Стоянова И.В., Тимухин Е.В., Витюкова Е.О., Ковалевская И.П. Взаимодействие в системе ZnS-ZnO-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 12. – С. 78-82.

3. Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Антонович В.П., Мозкова О.В., Кочерба Г.І., Мазур О.С. Розробка і властивості халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики, що функціонує у екстремальних умовах. // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – № 1(5). – С. 89-98.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНЫХ ПАРАВОЛЬФРАМАТОВ Б НАТРИЯ–МЕДИ (II) $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ И $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Мельник Н.А.<sup>1</sup>, Иванцова Э.С.<sup>1</sup>, Баумер В.Н.<sup>2</sup>, Радио С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Донецкий национальный университет, Украина, 83001, Донецк, Украина  
e-mail: radio@donnu.edu.ua

<sup>2</sup> ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина

В работе представлены итоги изучения взаимодействий в водных растворах  $\text{Cu}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  с разным соотношением  $\nu(\text{Cu}^{2+}) : \nu(\text{H}^+) : \nu(\text{WO}_4^{2-})$  и различной кислотностью  $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-})$ . Установлены условия синтеза медь (II)–содержащих полиоксовольфраматов, проведена идентификация их состава комплексом современных методов анализа (ИК–спектроскопия, рентгенофазовый анализ продуктов термолитиза, рентгеноструктурный анализ). Были синтезированы неописанные в литературе средние соли меди (II) – ортовольфрамат  $\text{CuWO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и паравольфрамат Б  $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ , и двойные соли натрия–меди (II) с анионом паравольфрамата Б –  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ .

Из подкисленного до кислотности  $Z = 1,17$  раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  синтезирован  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . Результаты интересны тем, что показывают возможность образования паравольфрамата Б натрия–меди (II) в результате «самосборки» в подкисленном водном растворе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Полученная соль подобна описанному в [ 1 ] двойному паравольфрамату Б  $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \{ \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \} \{ \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \}_2 \{ \text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \} (\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , отличающемуся содержанием молекул кристаллогидратной  $\text{H}_2\text{O}$  и полученному в результате спонтанной кристаллизации из раствора метавольфрамата аммония  $(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с добавлением  $\text{NaOH}$  до pH 6,2. Следует отметить, что получение  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  оказывается, пожалуй, первым примером синтеза практически одного и того же соединения с использованием противоположных концов диаграммы состояния изополивольфрамат-анионов в водных растворах [ 2 ].

Из подкисленного до  $Z = 1,29$  равновесного раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  синтезирован  $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . Методом рентгеноструктурного анализа проведена расшифровка структур  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (триклинный, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.6836(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.9066(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.6475(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.561(4)^\circ$ ,  $\beta = 75.685(3)^\circ$ ,  $\gamma = 67.666(4)^\circ$ ,  $V = 1648.68(12) \text{ \AA}^3$  при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $Z = 1$ ,  $d_{\text{выч}} = 3.882 \text{ г/см}^3$ ) и  $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (триклинный, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.1668(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.4654(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.9980(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.344(3)^\circ$ ,  $\beta = 91.934(3)^\circ$ ,  $\gamma = 112.522(3)^\circ$ ,  $V = 2696.17(16) \text{ \AA}^3$  при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 4.406 \text{ г/см}^3$ ). Полиэдрическое изображение структур (проекция вдоль оси  $x$ ) приведено на рис. 1–2.

Для подтверждения зарядовых состояний атомов вольфрама и меди было проведено вычисление сумм валентностей связей (BVS). Расчет подтверждает, что атомы W и Cu находятся в степени окисления +6 и +2 соответственно.

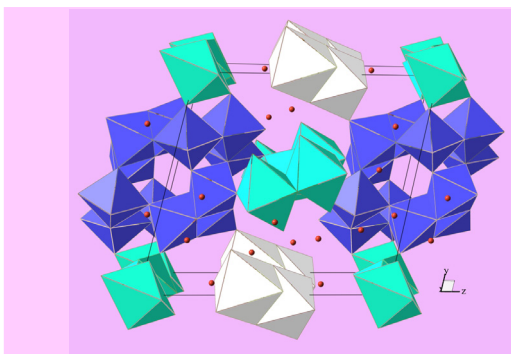


Рисунок 1. Упаковка полиэдров в структуре  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (октаэдры  $\text{WO}_6$  показаны синим цветом,  $\text{NaO}_6$  – белым, полиэдры  $\text{CuO}_6$  – зеленым, красными шариками показаны  $\text{H}_2\text{O}$ , не входящие в координационную сферу ионов металлов).

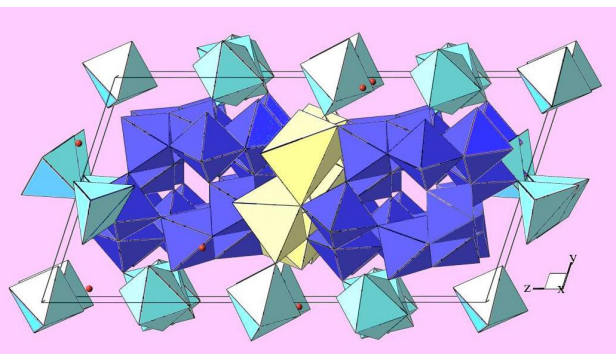


Рисунок 2. Упаковка полиэдров в структуре  $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (октаэдры  $\text{WO}_6$  показаны синим цветом, полиэдры  $\text{NaO}_6$  – желтым,  $\text{CuO}_6$  – голубым, красными шариками показаны молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , не входящие в координационную сферу ионов металлов).

В структуре  $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются три типа координационных полиэдров атомов меди – искаженные тетрагональные дипирамиды, искаженные треугольные дипирамиды и октаэдры; атомы натрия в структуре находятся в семивершинниках.

[1] Q.-J. Kong, C.-J. Zhang, Y.-G. Chen // J. Mol. Struct. – 2010. – Vol. 964, № 1–3. – P. 82.

[2] G.M. Rozantsev, S.V. Radio, N.I. Gumerova // Pol. J. Chem. – 2008. – Vol. 82, № 11. – P. 2067.

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ГАЛІЮ В СПОЛУЦІ TbNiIn<sub>2</sub>

Наконечна Г.<sup>1</sup>, Ничипорук Г.<sup>1</sup>, Галаджун Я.<sup>1,2</sup>, Муць І.<sup>1</sup>, Пьоттген Р.<sup>2</sup>, Заремба В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

<sup>2</sup>Інститут неорганічної та аналітичної хімії, Університет м. Мюнстер, Мюнстер, Німеччина

e-mail: galka\_n@franko.lviv.ua

Рентгенівським фазовим та EDX аналізами (порошковий дифрактометр ДРОН 2.0М, FeK $\alpha$ -випромінювання; електронний скануючий мікроскоп РЕММА-1000-2) синтезованих методом електродугової плавки та відпалених при 870 К зразків досліджено взаємодію компонентів у системі TbNiIn<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> (x = 0-2).

Розчинність Галію в сполуці TbNiIn<sub>2</sub> (СТ MgCuAl<sub>2</sub>, ПГ *Стсм*) є обмеженою і становить ~8 ат.%. При заміщенні атомів Індію на Галій у твердому розчині TbNiIn<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> (x = 0 - 0,32) об'єм елементарної комірки закономірно зменшується, що узгоджується із значеннями розмірів відповідних атомів. Подальше зростання вмісту Галію у системі TbNiIn<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> призводить до структурної трансформації з утворення нової сполуки із протяжною областю гомогенності, структурні дослідження для якої проведено методами монокристала і порошку.

Монокристали для структурних досліджень було отримано після спеціальної термічної обробки сплаву складу Tb<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,25</sub>In<sub>0,25</sub>Ga<sub>0,25</sub>. Масив експериментальних інтенсивностей одержано на дифрактометрі STOE IPDS II (MoK $\alpha$ -випромінювання). Розшифрування та уточнення структури виконано з використанням пакету програм SHELX-2013 [1]. Сполука уточненого складу TbNiIn<sub>1,08</sub>Ga<sub>0,92</sub> кристалізується в структурному типі PrNiIn<sub>2</sub> [2] (ПГ *Стсм*, a = 0,4218(2); b = 1,7253(1); c = 2,0945(8) нм, R1 = 0,0110, wR2 = 0,0172 для 1270 відбить *hkl*).

Для полікристалічного зразка складу Tb<sub>0,25</sub>Ni<sub>0,25</sub>In<sub>0,29</sub>Ga<sub>0,21</sub> (порошковий автодифрактометр STOE STADI P, CuK $\alpha$ -випромінювання) структуру нової фази уточнено до складу TbNiIn<sub>1,14</sub>Ga<sub>0,86</sub> з використанням програмного пакету FullProf [3] (ПГ *Стсм*, a = 0,42251(2); b = 1,72954(13); c = 2,1001(13) нм, R<sub>Bragg</sub> = 0,0606, R<sub>f</sub> = 0,0442). Одержані результати добре корелюють між собою.

Структура нової сполуки характеризується статистичним розміщенням атомів Індію та Галію у трьох ПСТ: 4c (0 0,11310 1/4), 4c (0 0,71998 1/4) і 8f (0 0,06556 0,04168), та повністю заповненим атомами Галію положенням 8f (0 0,59953 0,14530). Координаційні многогранники такі ж, як і у прототипі.

Розчинності Індію в сполуці TbNiGa<sub>2</sub> [4] не спостерігали. Зразки системи TbNiIn<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> в області багатій Галієм виявились багатозадовими і складними для інтерпретації.

1. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, A64 (2008), 112-122.
2. V.I. Zaremba, Ya. M. Kalychak, V.P. Dubenskiy, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // *J. Solid St. Chem.* 152 (2000), 560-567.
3. Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12-19.
4. В.А. Ромака, Ю.Н. Гринь, Я.П. Ярмолук, Р.В. Сколоздр, А.А. Яртысь // Укр. Физ. Журнал 28 (1983), 227-230.

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛІТІЙ-МАНГАНОВИХ ШПІНЕЛЕЙ СКЛАДУ $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ , СИНТЕЗОВАНИХ МОДИФІКОВАНИМ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ

Потапенко Г.В.<sup>1</sup>, Кириллов С.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна

e-mail: avoloshka@ukr.net

Розвиток альтернативних джерел енергії, насамперед, літій-йонних акумуляторів потребує поглибленого аналізу фізико-хімічних та електрохімічних характеристик електродних матеріалів, які є основою їх складовою.

Літій-манганова шпінель використовується з початку 80-х років у якості позитивного електроду для літій-йонних акумуляторів завдяки своїй низькій вартості, нетоксичності й безпеці для оточуючого середовища. Незважаючи на те, що з часів першого випробування у якості позитивного електродного матеріалу літій-манганової шпінелі пройшло так багато часу, вона й досі продовжує привертати значну увагу дослідників.

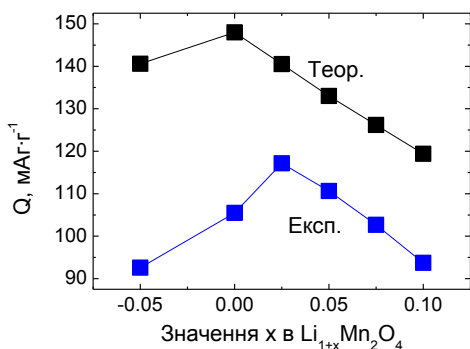
Одним із способів покращення електрохімічних характеристик  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  є введення додаткової кількості йонів літію у структуру шпінелі, отримуючи сполуки загальної формули  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (або  $\text{Li}[\text{Li}_q\text{Mn}_{2-q}]\text{O}_4$ ) у нанорозмірній формі. Перевагами методів, які дозволяють отримувати електродні матеріали з меншим розміром частинок, є те, що в результаті відбувається збільшення площі контакту електрод/електроліт для можливого інтеркалювання/деінтеркалювання йонів літію у структуру електродного матеріалу, тобто досягаються високі швидкості зарядження/розрядження електродного матеріалу.

Нанорозмірні шпінелі складу  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  були синтезовані модифікованим цитратним методом з використанням нітратів літію, марганцю та лимонної кислоти у співвідношенні 1:2:3. Вивчення фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів (рентгенівська дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, порометричні дослідження) дає вельми схожі дані, які є наслідком близькості хімічного складу досліджуваних шпінелей.

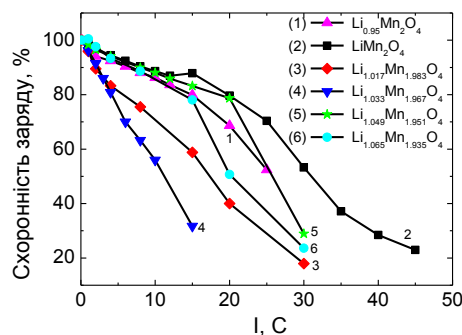
На рис. 1 представлена залежність величин теоретичних та практичних ємностей від вмісту літію у літій-манганових шпінелях. Зі збільшенням вмісту літію у сполуках практичні питомі ємності, отримані за малих струмів, збільшуються. Експериментальні дані симбатні розрахованим величинам ємностей, окрім даних для стехіометричної літій-манганової шпінелі.

На рис. 2 подано електрохімічні характеристики досліджуваних літій-манганових шпінелей, отримані циклуванням макетів  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$  у комбінованому режимі (зарядження струмом +1.0C із дозарядженням до +0.1C і розрядження струмами 1-45C). Найкращі результати демонструє електрод на основі зразку стехіометричної шпінелі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , який здатен розряджатися струмами, більшими за 40C. Однак швидкості розрядження для електродів на основі інших зразків літій манганових шпінелей, окрім  $\text{Li}_{1.033}\text{Mn}_{1.967}\text{O}_4$ , також виявляються значними.

Отже, синтезовані матеріали здатні розряджатися великими струмами і є перспективними для використання в якості електродних матеріалів для літій-йонних акумуляторів високої потужності.



**Рис. 1.** Залежність теоретичних та практичних ємностей від вмісту літію у сполуках  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .



**Рис. 2.** Залежність схоронності заряду від величини струму розряду для  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

ТЕТРАРНА ПОХІДНА СТРУКТУРНОГО ТИПУ ВаHg<sub>11</sub> У СИСТЕМІ Се-Ta-Ag-Al

Пукас С.Я., Климентій Н.О., Муць Н.М., Гладисhevський Р.Є.

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна  
e-mail: s\_pukas@franko.lviv.ua

У роботі [1] повідомлено про існування тетрарної сполуки Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6</sub>Al<sub>26</sub>. Для неї вказано структурний тип ВаHg<sub>11</sub> (просторова група *Pm-3m*) і визначено параметр елементарної комірки  $a = 0,8677$  нм. Згідно з працями [2,3] при співвідношенні компонентів 3:1:7:26 у металічних системах реалізується структурний тип Y<sub>3</sub>TaNi<sub>6+x</sub>Al<sub>26</sub> [4]. Зокрема, у системах *R-T-Ni-Al* встановлено існування 16 сполук зі структурою цього типу [5], а у системах {Ca,Sr}-*T-Au-Al* та *R-T-Au-Al* виявлено існування 23 сполук зі структурою типу Y<sub>3</sub>TaNi<sub>6+x</sub>Al<sub>26</sub> та 14 сполук зі структурою типу ВаHg<sub>11</sub> [1]. Крім цього відомо, що у системі Се-Ag-Al існує сполука зі структурою типу ВаHg<sub>11</sub> (CeAg<sub>3,1</sub>Al<sub>7,9</sub>,  $a = 0,8653$  нм) [6]. Структурний тип Y<sub>3</sub>TaNi<sub>6+x</sub>Al<sub>26</sub> є тетрарним варіантом структурного типу ВаHg<sub>11</sub> з одним додатковим положенням *1b* просторової групи *Pm-3m*, частково зайнятим атомами Ni, та розщепленим положенням *12j* (відповідні положення зайняті атомами Al та Ni у співвідношенні ~1:1).

З метою визначення координат атомів у структурі сполуки Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6</sub>Al<sub>26</sub> синтезовано сплав складу Ce<sub>8,3</sub>Ta<sub>2,8</sub>Ag<sub>16,7</sub>Al<sub>72,2</sub>, гомогенізовано його при 600°C впродовж 720 год, та для цього зразка знято масив рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрі HZG-4a (проміння Cu K $\alpha$ ). Уточнення кристалічної структури проведено методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [7].

Склад основної фази у дослідженому зразку можна описати формулою Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6,75(11)</sub>Al<sub>25,25(11)</sub>. Кристалічна структура сполуки Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6,75</sub>Al<sub>25,25</sub> є тетрарним варіантом структурного типу ВаHg<sub>11</sub> (табл. 1). Положення атомів Ва займають атоми Се, а одне з чотирьох положень атомів Hg займають атоми Та, ще одне – атоми Al та два – статистична суміш атомів Al та Ag.

Аналізуючи тетрарні похідні структурного типу ВаHg<sub>11</sub> – Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6,75</sub>Al<sub>25,25</sub> та Y<sub>3</sub>TaNi<sub>6+x</sub>Al<sub>26</sub>, можна зауважити: у випадку структурного типу Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6,75</sub>Al<sub>25,25</sub> положення *1b* просторової групи *Pm-3m* відсутнє, а положення *12j* не розщеплене, хоча також зайняте атомами двох елементів, Al та Ag; у структурному типі Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6,75</sub>Al<sub>25,25</sub> статистична суміш атомів Al та Ag також характерна для положення *8g*, яке у випадку структурного типу Y<sub>3</sub>TaNi<sub>6+x</sub>Al<sub>26</sub> зайняте виключно атомами Al (табл. 2).

Таблиця 1 – Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6,75</sub>Al<sub>25,25</sub> (сР36, *Pm-3m*,  $a = 0,86717(3)$  нм,  $M1 = 0,568(5)Al + 0,432(5)Ag$ ,  $M2 = 0,804(6)Al + 0,196(6)Ag$ )

Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{iso}, \text{нм}^2$
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Ce	3 <i>c</i>	0	1/2	1/2	0,0094(5)
Ta	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0085(9)
M1	12 <i>j</i>	1/2	0,1548(3)	0,1548(3)	0,0067(5)
Al	12 <i>i</i>	0	0,2273(5)	0,2273(5)	0,0067(5)
M2	8 <i>g</i>	0,3379(4)	0,3379(4)	0,3379(4)	0,0067(5)

Таблиця 2 – Розподіл атомів за правильними системами точок просторової групи *Pm-3m* та коефіцієнти заповнення позицій у структурних типах ВаHg<sub>11</sub>, Ce<sub>3</sub>TaAg<sub>6,75</sub>Al<sub>25,25</sub> та Y<sub>3</sub>TaNi<sub>6+x</sub>Al<sub>26</sub>

Структурний тип			Правильна система точок	Коефіцієнт заповнення позиції
ВаHg <sub>11</sub>	Ce <sub>3</sub> TaAg <sub>6,75</sub> Al <sub>25,25</sub>	Y <sub>3</sub> TaNi <sub>6+x</sub> Al <sub>26</sub>		
Ва	Се	Y	3 <i>c</i>	1
Hg1	Та	Та	1 <i>a</i>	1
Hg2	0,568Al + 0,432Ag	Al1	12 <i>j</i>	0,487
		Ni1		0,513
Hg3	Al	Al2	12 <i>i</i>	1
Hg4	0,804Al + 0,196Ag	Al3	8 <i>g</i>	1
–	–	Ni2	1 <i>b</i>	0,145

[1] S.E. Lattner, D. Bilc, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1346-1355.

[2] P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, *Handbook of Inorganic Substances 2014*, De Gruyter, Berlin, 2014, 1717 p.

[3] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, Release 2013/14, ASM International, Materials Park (OH), 2013.

[4] R.E. Gladyshevskii, K. Cenzual, *J. Alloys Compd.* 240 (1996) 266-271.

[5] I. Kurylyshyn, N. Muts, V. Davydov, M. Manyako, R. Gladyshevskii, *Coll. Abs. X Int. Conf. Crystal Chem. Internet. Compd.*, Lviv, 2007, p. 129.

[6] G. Cordier, G. Dörsam, R. Kniep, *J. Magn. Mater.* 76/77 (1988) 653-654.

[7] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* 28 (1995) 366-367.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ФЛЮСОВ ДЛЯ КОНВЕРТЕРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ИЗ ОТХОДОВ ПУ ИЗДЕЛИЙ**Семченко Г.Д., Повшук В.В.*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина  
e-mail: sgd.ceram@mail.ru*

Стальной лом после загрузки в конвертер накрывают флюсами, способствующими образованию шлака. После этого в ванну заливают чугун и «зажигают» расплав. В качестве флюса могут использовать «мягкую» известь (пористые куски размером 10-50 мм), боксит, содержащий не только оксид алюминия (60 %) и кремнезем (20 %), но и оксиды железа (40 %), плавиковый шпат ( $\text{CaF}_2$  75-95 %) с целью ускорения растворения извести в основном шлаке. Возможно применение в качестве флюсов шлакообразующих смесей извести, плавикового шпата и боксита.

Стойкость футеровки конвертера можно повысить, применяя флюсы, содержащие магний. В промышленности распространено применение ожелезненного известково-магнезильного флюса ИМФ-30 и ожелезненного доломита. В ИМФ-30 содержится 48-62 %  $\text{CaO}$  и 25-35 %  $\text{MgO}$ .

Присадка в ванну конвертера ИМФ-30 позволяет получать высокое содержание в шлаке  $\text{MgO}$  только на конечной стадии продувки. Между тем, основной износ футеровки конвертера происходит не только на конечной стадии продувки ванны, но и начальной. Поэтому нужен флюс, который содержал бы относительно высокое количество  $\text{MgO}$ . Применение флюса ожелезненного ФОМ, содержащего 80-90 %  $\text{MgO}$ , позволяет уже в первые минуты продувки ванны наводить шлак, содержащий магний. Средняя стойкость футеровки конвертеров в случае с применением ФОМ совместно с самораспадающимися гранулами (СМГ) может быть увеличена на 500 плавков.

Известны составы обожженных высокомагнезильных флюсов для сталеплавильного производства в конвертерах, которые включают углерод, оксид магния, оксид кальция и специальные добавки, содержащие  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для которых характерен молекулярный гидроудар при попадании в конвертер, что ускоряет взаимодействие введенных компонентов флюса со шлаком и ускоряет создание гарнисажа футеровки конвертера, защищающего его от износа.

Предложены составы флюсов с использованием для их изготовления боя периклазоуглеродистых изделий и отходов футеровки конвертеров из них, которые имеют достаточно высокие показатели физико-механических свойств брикета флюса без применения термообработки. В предложенных флюсах  $\text{MgO}$  содержится в количестве не менее 65 %. В качестве связующих масс на основе периклазоуглеродистого материала фракций 8-0 мм предложено использовать жидкое стекло или органические вещества, которые обеспечивают брикету после прессования при давлении 70 МПа прочность при сжатии 17-21 МПа при пористости брикета 55 %. Достаточно высокая прочность предохраняет брикет от растрескивания при транспортировке и при загрузке в конвертер, исключает образования пыли, не требует обжига из-за набора прочности после прессования при выдержке в течение 70-72 часов в закрытом объеме, где проходят экзотермические реакции между оксидом магния и влагой связующих, что повышает прочность брикета за счет создания прочного сростка пористого тела.

Таким образом, разработанная технология обеспечивает получение пористого брикета достаточной прочности за счет создания заданных структурно-механических характеристик брикета, снижение уноса пыли при обработке расплава шлака, уменьшение энергозатрат на производство брикета за счет исключения высокотемпературного обжига, улучшает экологическую обстановку за счет использования в технологии боя ПУ изделий и отходов отработавших футеровок из них.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФАЗИ  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$ 

Слівінський Т.В., Токайчук Я.О., Аксельруд Л.Г., Гладішевський Р.Є.

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна  
e-mail: taras.slivinskiy@gmail.com

Під час проведення систематичних досліджень з вивчення хімічної взаємодії компонентів і кристалічної структури сполук у системах  $R\text{-Al-Ga}$  ( $R$  – рідкісноземельний метал) знайдено нову тернарну фазу  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$ . Її кристалічну структуру визначено рентгенівським дифракційним методом монокристалу.

Монокристал у формі призми було відібрано зі сплаву  $\text{Sm}_{21,5}\text{Al}_{50}\text{Ga}_{28,5}$ , синтезованого електродуговою плавкою та гомогенізованого при  $600^\circ\text{C}$  впродовж 720 год. Масив експериментальних рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі Rigaku AFC7 (проміння  $\text{Mo K}\alpha$ ), оснащеному детектором Mercury CCD та скоректовано на поглинання аналітичним методом. Розрахунки, пов'язані з розшифровкою та уточненням кристалічної структури, проведено за допомогою пакету програм WinCSD [1].

Структуру фази  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$  розшифровано прямими методами та уточнено в анізотропному наближенні до значень  $R1 = 0,0481$ ,  $wR2 = 0,0502$  та  $Goof = 1,01$ . Вона належить до ромбічної сингонії, символ Пірсона  $oI28$ , просторова група  $Immm$ , параметри елементарної комірки  $a = 4,30508(7)$ ,  $b = 9,98603(17)$ ,  $c = 12,7418(2)$  Å. Координати та еквівалентні параметри зміщення атомів у структурі фази  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$  приведено в таблиці.

Таблиця – Координати та еквівалентні параметри зміщення атомів у структурі фази  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$ .

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{екв}}, \text{Å}^2$
Sm1	$4i$	0	0	0,31565	0,78(1)
Sm2	$2a$	0	0	0	0,65(2)
Al1	$8l$	0	0,2722	0,1429	0,43(5)
Al2	$4h$	0	0,2139	1/2	0,90(8)
Al3	$2d$	1/2	0	1/2	0,81(11)
Ga	$8l$	0	0,37374	0,33716	0,86(2)

Структура фази  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$  є повністю впорядкованим тернарним варіантом (надструктурою) структурного типу  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  (символ Пірсона  $oI28$ , просторова група  $Immm$ ) [2]. Атоми Al та Ga впорядковано займають чотири положення: правильні системи точок  $8l$ ,  $4h$  і  $2d$  зайняті атомами Al, тоді як друга правильна система точок  $8l$  – атомами Ga. Така надструктура до типу  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  знайдена вперше.

До структурного типу  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  належить структура бінарного алюмініду  $\text{Sm}_3\text{Al}_{11}$ . При температурі дослідження ( $600^\circ\text{C}$ ) сполука  $\text{Sm}_3\text{Al}_{11}$  не існує (синтезований нами зразок відповідного складу виявився двофазним і містив  $\text{SmAl}_3$  та Al), а при невеликому вмісті Ga утворюється тернарна фаза  $\text{Sm}_3\text{Al}_{8,31}\text{Ga}_{2,69}$  [3] зі структурою типу  $\text{Ho}_3\text{Ni}_{1,8}\text{Ga}_{9,2}$  [4], що є частково впорядкованим тернарним варіантом структурного типу  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ . Можна припустити, що тернарна фаза  $\text{Sm}_3\text{Al}_{8,31}\text{Ga}_{2,69}$  є частиною стабілізованого атомами Ga твердого розчину на основі бінарного алюмініду  $\text{Sm}_3\text{Al}_{11}$ , що існує при температурі  $>600^\circ\text{C}$ . Подальше заміщення атомів Al на атоми Ga приводить до повного впорядкування атомів  $p$ -елементів і реалізації структури типу  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$ .

Координаційними многогранниками атомів Al у структурі типу  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$  є кубооктаедри, тоді як атомів Ga – тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом. Заміщення атомів Al на атоми Ga у вихідній структурі типу  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  відбувається виключно в положенні  $8l$ , що характеризується найменшим координаційним числом (9) і, відповідно, найменшим об'ємом координаційного многогранника (тетрагональна антипризма). Під час такого заміщення атомів у системі Sm-Al-Ga утворюються тернарні фази зі структурами типів  $\text{Ho}_3\text{Ni}_{1,8}\text{Ga}_{9,2}$  (часткове впорядкування атомів Al та Ga) та  $\text{Sm}_3\text{Al}_7\text{Ga}_4$  (повне впорядкування атомів Al та Ga). Ще одним повністю впорядкованим тернарним варіантом структурного типу  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  є  $\text{Dy}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$  [5], для якого два положення,  $8l$  і  $4h$ , зайняті атомами Co, а два інші положення,  $8l$  і  $2d$ , – атомами Sn.

[1] L.G. Akselrud, P.Yu. Zavalii, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wolfel, *Mater. Sci. Forum.* 133-136 (1993) 335-340.

[2] A.H. Gomes de Mesquita, K.H.J. Buschow, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 497-501.

[3] Т.В. Слівінський, Я.О. Токайчук, Р.Є. Гладішевський, *Зб. тез допов. 13 Всеукр. конф. міжн. участю студ. асп. "Сучасні проблеми хімії"*, Київ, 2012, с. 33.

[4] Ю.М. Гринь, *Допов. Акад. наук УРСР, Сер. А* (2) (1982) 76-79.

[5] R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B.* 50 (1995) 175-179.

## СИНТЕЗ ПЛІВОК ЦИНК СУЛЬФІДУ

Созанський М.А., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й., Гумінілович Р.Р.

Національний університет «Львівська Політехніка», Львів, Україна  
e-mail: sozanskyi.m@gmail.com

У роботі отримано плівки цинк сульфідну на скляних підкладках методом хімічного осадження, використовуючи основний і додатковий комплексоутворювачі.

При осадженні тонких плівок цинк сульфідну з водних розчинів виникають труднощі з їх чистотою. Крім ZnS можуть осаджуватися побічні сполуки, такі як: цинк оксид ZnO, цинк гідроксид Zn(OH)<sub>2</sub>, цинк оксосульфід ZnS<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> або композиційний шар складу Zn(S<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) [1]. Отримання сполуки ZnS як основного продукту на поверхні скляних підкладок можна вирішити введенням додаткового комплексоутворювача.

Для синтезу плівок готували робочі розчини, використовуючи в різних комбінаціях 0,1 і 1,0 М цинк хлорид, 14,28 М амоній гідроксид, 1 М тіосечовину і 80 % гідразин гідрат або 0,5 М тринатрій цитрат. Аміак використовувався як основний, а гідразин гідрат і тринатрій цитрат – як додаткові комплексоутворювачі. Розчин наливали у ванну, в яку занурювали попередньо очищені скляні підкладки площею 5,76 см<sup>2</sup>. Вміст ванни нагрівали до 85 °С протягом 40-90 хв. Після осадження підкладки промивали дистильованою водою і сушили на повітрі.

Оптичні характеристики одержаних плівок цинк сульфідну досліджено на спектрофотометрі Lambda 25 (Perkin-Elmer). Для порівняння використовували ідентичні з досліджуваними скляні підкладки. Оптичні спектри підтверджують наявність в плівках сполуки ZnS (Рис. 1). При довжинах хвиль від 300 нм і вище світлопропускання плівок зростає. Ширина забороненої зони плівок ZnS, синтезованих методом хімічного осадження з використанням пар комплексоутворювачів – аміаку з гідразином (а) і аміаку з тринатрій цитратом (б), дорівнює 3,84 еВ та 3,71 еВ, відповідно.

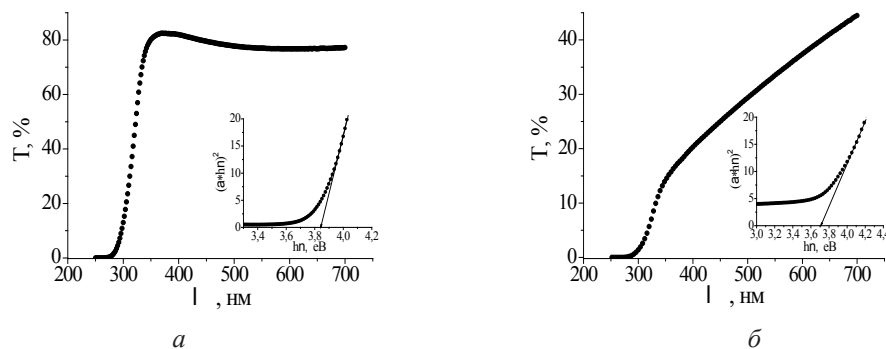


Рис 1. Спектри світлопропускання плівок ZnS, отриманих методом хімічного осадження з використанням гідразину гідрату (а) і тринатрій цитрату (б)

Морфологію поверхні плівок (Рис. 2) досліджували на атомно-силовому мікроскопі РЕМ-106И («Селмі»). Для синтезованих зразків ZnS характерна морфологічна однорідність. В обох випадках на поверхні плівки спостерігаються включення важкої фази. У випадку використання гідразин гідрату утворень є менше, але розмір їх більший. Така відмінність може бути пояснена різними швидкостями реакцій утворення ZnS. Проведений мікроаналіз зразків показав, що в обох випадках співвідношення Zn/S є близьким до стехіометричного з надлишком атомів сульфуру.

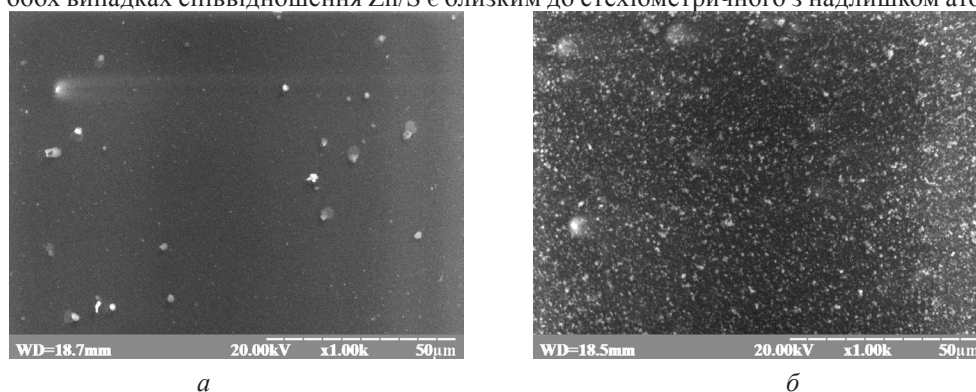


Рис 2. Морфологія поверхні плівок ZnS, отриманих методом хімічного осадження з використанням гідразину гідрату (а) і тринатрій цитрату (б)

1. Hubert C., Naghavi N., Canava B., Etcheberry A., Lincot D. // Thin Solid Films, 2007, Vol. 515, P. 6032-6035.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК  $V_5Si_3$  ТА  $VSi_2$ Стисло Р.О.<sup>1</sup>, Гагор А.<sup>2</sup>, Белан Б.Д.<sup>1</sup>, Маняко М.Б.<sup>1</sup>, Гладішевський Р.Є.<sup>1</sup><sup>1</sup>Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна<sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

e-mail: bohdana@franko.lviv.ua

У системі V-Si утворюються сполуки  $V_5Si_3$  та  $VSi_2$  [1], про які вперше було повідомлено в роботах [2,3], де на основі аналізу дебаєграм визначено, що їхні кристалічні структури належать до типів  $W_5Si_3$  та  $CrSi_2$ , відповідно. Згідно з базою даних [4], координати атомів у структурі сполуки  $V_5Si_3$  були визначені на основі рентгенівських порошкових дифракційних даних [5], тоді як для сполуки  $VSi_2$  на основі дослідження монокристалу підтверджено її структуру [6]. В цій роботі ми представляємо результати нашого дослідження кристалічної структури сполук  $V_5Si_3$  та  $VSi_2$  рентгенівським дифракційним методом монокристалу.

Монокристали сполук  $V_5Si_3$  та  $VSi_2$  були відібрані з литих зразків, отриманих сплавленням металів високої чистоти в електродуговій печі в атмосфері аргону. Масиви експериментальних рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі KM4-CCD (проміння Mo K $\alpha$ ). Кристалографічні параметри сполук уточнено за допомогою програми SHELXL-97 [7]. Сполука  $V_5Si_3$  кристалізується зі структурою типу  $W_5Si_3$ : просторова група  $I4/mcm$ , символ Пірсона  $tI32$ ,  $a = 9,4132(11)$ ,  $c = 4,7250(11)$  Å,  $V = 418,67(12)$  Å<sup>3</sup>;  $R = 0,0280$ ,  $wR = 0,0490$  для 145 незалежних відбиттів з  $F > 2\sigma(F)$ , а сполука  $VSi_2$  – зі структурою типу  $CrSi_2$ : просторова група  $P6_222$ , символ Пірсона  $hP9$ ,  $a = 4,5656(12)$ ,  $c = 6,371(3)$  Å,  $V = 115,01(6)$  Å<sup>3</sup>;  $R = 0,0162$ ,  $wR = 0,0290$  для 80 незалежних відбиттів з  $F > 2\sigma(F)$ . Координати та параметри зміщення атомів у структурах сполук  $V_5Si_3$  та  $VSi_2$  приведені в таблицях.

Таблиця 1 – Координати та параметри зміщення атомів (Å<sup>2</sup>) у структурі сполуки  $V_5Si_3$ .

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}}$
V1	16k	0,07554(10)	0,22382(9)	0	0,0031(3)
V2	4b	0	1/2	1/4	0,0087(5)
Si1	8h	0,16546(17)	0,66546(17)	0	0,0044(5)
Si2	4a	0	0	1/4	0,0026(6)

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
V1	0,0028(5)	0,0033(5)	0,0031(4)	0,0002(3)	0	0
V2	0,0096(7)	0,0096(7)	0,0069(10)	0	0	0
Si1	0,0035(7)	0,0035(7)	0,0063(10)	0,0012(8)	0	0
Si2	0,0038(9)	0,0038(9)	0,0003(13)	0	0	0

Таблиця 2 – Координати та параметри зміщення атомів (Å<sup>2</sup>) у структурі сполуки  $VSi_2$ .

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}}$
V	3c	1/2	0	0	0,0029(2)
Si	6i	0,1628(2)	0,3256(4)	0	0,0042(2)

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
V	0,0033(4)	0,0037(8)	0,0020(4)	0,0019(4)	0	0
Si	0,0042(4)	0,0056(7)	0,0034(4)	0,0028(4)	0,0003(5)	0

[1] P. Villars, K. Cenzual, J.L.C. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, S. Iwata (Eds.), *Pauling File Binaries Edition, Inorganic Materials Database*, ASM International, Materials Park (OH), 2002.

[2] E. Parth, H. Nowotny, H. Schmid, *Monatsh. Chem.* 86 (1955) 385-396.

[3] H.J. Wallbaum, *Z. Metallkd.* 33 (1941) 378-381.

[4] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2013/14*, ASM International, Materials Park (OH), 2013.

[5] C.J. Rawn, J.H. Schneibel, C.L. Fu, *Acta Mater.* 53 (2005) 2431-2437.

[6] K. Tanaka, K. Nawata, H. Inui, M. Yamaguchi, M. Koiwa, *Intermetallics* 9 (2001) 603-607.

[7] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A64 (2008) 112-122.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ  $\text{SmSi}_2$ Стисло Р.О.<sup>1</sup>, Гагор А.<sup>2</sup>, Белан Б.Д.<sup>1</sup>, Маняко М.Б.<sup>1</sup>, Гладишевський Р.Є.<sup>1</sup><sup>1</sup>Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна<sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

e-mail: bohdana@franko.lviv.ua

Згідно з діаграмою стану у системі Sm-Si безпосередньо з розплаву утворюється сполука  $\text{SmSi}_2$ , яка існує в двох поліморфних модифікаціях [1]. У праці [2] на основі аналізу дебаєграм встановлено, що структура високотемпературної модифікації належить до тетрагонального типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$  (символ Пірсона  $tI12$ , просторова група  $I4_1/amd$ ). Згідно з працею [3] структура низькотемпературної модифікації належить до ромбічного типу  $\alpha\text{-GdSi}_2$  ( $oI12$ ,  $Imma$ ). Координати атомів у структурах обох модифікацій  $\text{SmSi}_2$  досі не були уточнені [4].

Монокристал сполуки  $\text{SmSi}_2$ , придатний для рентгеноструктурного дослідження, був відібраний з литого сплаву  $\text{Sm}_{15}\text{V}_{18,5}\text{Si}_{66,5}$ , синтезованого сплавленням металів високої чистоти в електродуговій печі в атмосфері аргону. Масив рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі KM4-CCD (проміння  $\text{Mo K}\alpha$ ). Кристалічну структуру високотемпературної модифікації  $\text{SmSi}_2$  уточнено за допомогою програми SHELXL-97 [5]: структурний тип  $\alpha\text{-ThSi}_2$ ,  $tI12$ ,  $I4_1/amd$ ,  $a = 4,0785(15)$ ,  $c = 13,487(9)$  Å,  $V = 224,3(2)$  Å<sup>3</sup>;  $R = 0,0465$ ,  $wR = 0,0955$  для 74 незалежних відбиттів з  $F > 2\sigma(F)$ . Координаційними многогранниками є гексагональна призма з усіма центрованими гранями для атомів Sm та тригональна призма з трьома додатковими вершинами для атомів Si.

Кристалічну структуру низькотемпературної модифікації  $\text{SmSi}_2$  визначено на основі масиву рентгенівських порошкових дифракційних даних, отриманого на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння  $\text{Fe K}\alpha$ ) зі сплаву  $\text{Sm}_{33,3}\text{Si}_{66,7}$  відпаленого при 600°C впродовж одного місяця. Уточнення структури проведено методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [6]: структурний тип  $\alpha\text{-GdSi}_2$ ,  $oI12$ ,  $Imma$ ,  $a = 4,0500(5)$ ,  $b = 4,0670(5)$ ,  $c = 13,6438(16)$  Å,  $V = 224,73(5)$  Å<sup>3</sup>;  $R_B = 0,0738$ ,  $R_p = 0,0451$ ,  $R_{wp} = 0,0565$ . Уточнення коефіцієнтів заповнення позицій для атомів Si вказало на відсутність вакансій. Структура типу  $\alpha\text{-GdSi}_2$  є деформованою похідною структури типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$  і координаційні многогранники атомів для НТМ  $\text{SmSi}_2$  подібні до відповідних поліедрів у структурі ВТМ  $\text{SmSi}_2$ .

Таблиця 1 – Координати та параметри зміщення атомів (Å<sup>2</sup>) у структурі ВТМ  $\text{SmSi}_2$ .

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{екв}}$
Sm	$4a$	0	3/4	1/8	0,0178(10)
Si	$8e$	0	1/4	0,2909(6)	0,035(2)

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sm	0,0224(11)	0,0224(11)	0,0085(11)	0	0	0
Si	0,045(7)	0,032(6)	0,027(4)	0	0	0

Таблиця 2 – Координати та параметри зміщення атомів (Å<sup>2</sup>) у структурі НТМ  $\text{SmSi}_2$ .

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{300}$
Sm	$4e$	0	1/4	0,6216(7)	0,38(7)
Si1	$4e$	0	1/4	0,0257(13)	0,80(11)
Si2	$4e$	0	1/4	0,1970(14)	0,92(10)

[1] P. Villars, K. Cenzual, J.L.C. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, S. Iwata (Eds.), *Pauling File Binaries Edition, Inorganic Materials Database*, ASM International, Materials Park (OH), 2002.

[2] G. Brauer, H. Haag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 267 (1952) 198-212.

[3] J.A. Perri, I. Binder, B. Post, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 616-619.

[4] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2013/14*, ASM International, Materials Park (OH), 2013.

[5] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A64 (2008) 112-122.

[6] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* 28 (1995) 366-367.

## НАПРАВЛЕННОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛОВ

Тимухин Е.В., Стамикосто Е.В., Еремін О.Г.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: timukhin@ukr.net

Разработка методов получения материалов на основе фторидов металлов с уменьшенным содержанием кислородсодержащей примеси является актуальной задачей для оптической, ядерной и др. отраслей.

Рассмотрены подходы по прогнозированию взаимодействия в оксидно-фторидных системах. Показано, что направление взаимодействия происходит преимущественно в сторону выравнивания кислотно-основных свойств в системе. Например, оксиды металлов с наибольшей основностью (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов) будут взаимодействовать в первую очередь с фторидами металлов с наименьшей основностью (фториды алюминия, циркония, гафния и т.п.). В качестве параметра основности соединения предложено следующее уравнение:

$$O = I \cdot \frac{z_X}{I_X^2} \cdot \frac{r_M^2}{z_M} \quad (1)$$

где  $z_M$ ,  $z_X$ ,  $r_M$ ,  $r_X$  – формальные заряды и радиусы ионов металла и неметалла, соответственно,  $I$  – ионность связи металл-неметалл.

Параметр основности может быть использован для оценки направления протекания взаимодействия в случае обменных процессов. Реакция будет проходить преимущественно в сторону уменьшения разности основностей соединений (без учета коэффициентов) между соединениями (табл. 1).

Таблица 1 - Прогнозирование направления протекания реакций обмена между  $MgO-MF_x$  ( $M - Pb, Al, Zr$ )

Реакция	Схема реакции	$\Delta O_{кр.}$		Направление реакции	$\Delta G^{\circ}_{1073}$ , кДж/моль $MgF_2$
		исх. в-в	прод. р-ии		
1	$MgO + PbF_2 = MgF_2 + PbO$	0,249	0,256	$\approx$	-45,4
2	$3MgO + 2AlF_3 = 3MgF_2 + Al_2O_3$	0,291	0,108	$\rightarrow$	-78,6
3	$2MgO + ZrF_4 = 2MgF_2 + ZrO_2$	0,241	0,020	$\rightarrow$	-121,9

Основываясь на приведенном выше утверждении о направлении взаимодействия в оксидно-фторидной системе, предложен способ удаления кислородсодержащей примеси из оптических материалов на основе фторида магния для интерференционной оптики. В качестве фторирующих агентов выбраны фториды свинца, алюминия и циркония. Методами РФА (табл. 2), ДТА, ТГА и ИК спектроскопии подтверждено фторирование оксидной примеси во фториде магния менее основными фторидами, за исключением фторида свинца. В результате взаимодействия наблюдалось уменьшение содержания оксидных примесей во фториде магния и образование менее активных оксидов алюминия и циркония.

Таблица 2 - Данные рентгеновского фазового анализа образцов систем  $MgF_2(MgO)-MF_x$  ( $x = 2-4$ ;  $M - Pb, Al, Zr$ )

Номер образца	Фторид с содержанием 10 масс. %	Фазовый состав
1	$PbF_2$	$MgF_2 + MgO$ (~3-4%) + несколько слабых неиндефиц. линий
2	$AlF_3$	$MgF_2$ + ряд четких неиндефиц. линий, $MgO$ нет
3	$ZrF_4$	$MgF_2 + x$ -фаза, $MgO$ нет
4	Исх.	$MgF_2 + MgO$ (~5%)

Наблюдается существенное улучшение оптических характеристик некоторых покрытий, полученных из образцов фторида магния с уменьшенным содержанием оксидных примесей.

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,1$ )Фесич І.В.<sup>1</sup>, Мельник А.К.<sup>2</sup>, Дзязько О.Г.<sup>1</sup>, Неділько С.А.<sup>1</sup>, Трачевський В.В.<sup>3</sup><sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна<sup>2</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна<sup>3</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

e-mail: fesych@univ.kiev.ua

Складнооксидні сполуки на основі  $\text{LaCoO}_3$  є типовими модельними об'єктами для дослідження електронної структури, зарядового та спінового упорядкування і знаходять широке практичне використання. Метою даної роботи було вивчення впливу часткового гетеровалентного заміщення  $\text{La}^{3+}$ , яке, як відомо, призводить до виникнення змішано-валентного стану  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  та кисневих вакансій, на дефектність та магнітну поведінку кобальтатів, модифікованих іонами літію та лужноземельних металів.

Слід зазначити, що спектри ЕПР досліджуваних зразків при кімнатній температурі, є суперпозицією п'яти (чистий  $\text{LaCoO}_3$ , сигнал S1-S5) та чотирьох (заміщений  $\text{LaCoO}_3$ , сигнал S2-S5) ліній лоренцевої форми. Цей факт свідчить про наявність в структурі кобальтатів кількох дефектних центрів, ідентифікація та параметри яких наведено в табл.

Таблиця

Параметри сигналів на ЕПР спектрах зразків  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,1$ )

Сигнал	g-фактор	$\Delta H$ , G	Характеристика сигналу
S1	5,00	680	ізовані іони $\text{Co}^{2+}$ в октаедричному кисневому оточенні – структурні дефектні центри
S2	2,80	1250	феромагнітні кластери $\text{Co}^{3+}\text{-Co}^{4+}$
S3	2,25	1500	парамагнітні іони $\text{Co}^{2+}$ від домішки $\text{Co}_3\text{O}_4$
S4	2,14	40	поверхневі комплекси супероксидного аніон-радикалу $\text{O}_2^{\cdot-}$ ( $\alpha$ -кисень) з іонами $\text{Co}^{3+}$ – $[\text{Co}^{3+}\cdots\text{O}_2^{\cdot-}]^{\cdot}$
S5	2,02	1650	дефектні центри $\text{Co}^{2+}$ , які утворюються при десорбції решіткового кисню $\text{Co}_{(\text{surf})}^{3+} \text{O}_2^- \text{Co}_{(\text{surf})}^{3+} \longrightarrow \text{Co}_{(\text{surf})}^{2+} \text{V}_\text{O} \text{Co}_{(\text{surf})}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$ ( $\beta$ -кисню) з поверхні або в процесі дифузії кисню з об'єму матеріалу на поверхню $\text{Co}_{(\text{bulk})}^{3+} \text{O}_2^- \text{Co}_{(\text{bulk})}^{3+} + \text{Co}_{(\text{surf})}^{2+} \text{V}_\text{O} \text{Co}_{(\text{surf})}^{2+} \longrightarrow \text{Co}_{(\text{bulk})}^{2+} \text{V}_\text{O} \text{Co}_{(\text{bulk})}^{2+} + \text{Co}_{(\text{surf})}^{3+} \text{O}_2^- \text{Co}_{(\text{surf})}^{3+}$

Дослідження магнітних властивостей складних оксидів кобальту  $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{M}_{2x}\text{CoO}_{3\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,1$ ) проводилось в широкому температурному діапазоні (20-300K) методом феромагнітного резонансу (ФМР). Показано, що залежності інтегральної інтенсивності сигналу ФМР, яка пропорційна магнітній сприйнятливості зразків, має вигляд кривої з максимумом, на положення якого суттєво впливає природа лужноземельного металу. Така поведінка може бути пояснена утворенням стану типу “кластерного спінового скла”. Величини подвійних інтегралів сигналів ФМР, нормовані на масу зразків, свідчать про антиферомагнітний характер обмінної взаємодії між іонами кобальту.

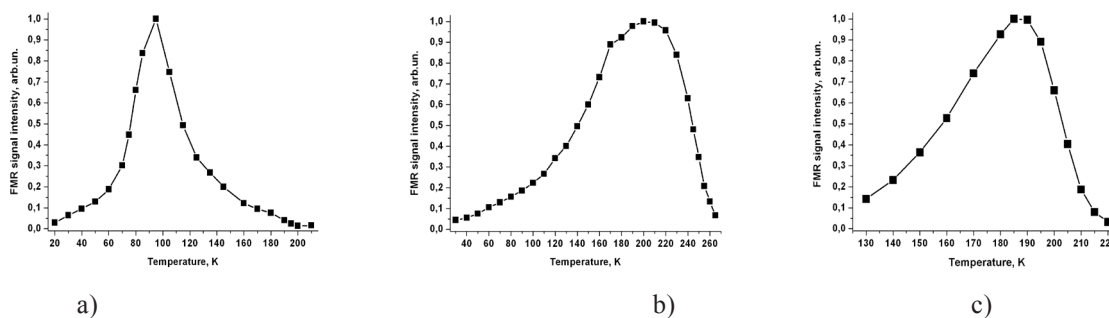


Рис. Температурна залежність інтегральної інтенсивності сигналу ФМР для зразків  $\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{M}_{0,2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$  де  $\text{M} = \text{Ca}$  (a),  $\text{Sr}$  (b),  $\text{Ba}$  (c)

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 11БФ037-01 “Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціоналізованих матеріалів”.

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ГЕРМАНІЮ, КОБАЛЬТУ ТА НІКЕЛЮ  
В СПОЛУКАХ  $RCu_2In$  ( $R = Y, La$ )

Хархаліс А.<sup>1</sup>, Беднарчук О.<sup>2</sup>, Ничипорук Г.<sup>1</sup>, Заремба В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

<sup>2</sup>Інститут низьких температур і структурних досліджень Вроцлав, Польща

e-mail: galka\_n@franko.lviv.ua

Зразки досліджуваних систем синтезували методом електродугової плавки шихти компактних металів в атмосфері очищеного аргону з подальшим гомогенізуючим відпалом при 870 К впродовж місяця. Фазовий аналіз та структурні дослідження проводили рентгенівським методом порошку (дифрактометри PANalytical X'Pert Pro та STOE STADI P,  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання) та локального рентгеноспектрального аналізу (електронний скануючий мікроскоп РЕММА-102-02).

Згідно результатів досліджень у системах  $RCu_{2-x}Ge_xIn$  ( $R = Y, La$ ) встановлено обмежену розчинність Германію в сполуках  $RCu_2In$  зі структурою типу  $MnCu_2Al$  [1], яка становить 7,5 ат. % Ge у сполуці з Ітрієм та 2,5 ат. % Ge у сполуці з Лантаном. Параметри комірки змінюються в межах:  $a = 0,6608(8)-0,6494(1)$  нм для  $YCu_{2,0-1,7}Ge_{0-0,3}In$  та  $a = 0,6891(1)-0,6678(3)$  нм для  $LaCu_{2,0-1,9}Ge_{0-0,1}In$ . Області з більшим вмістом Германію досліджених є багатофазовими з домінуванням фаз  $R(Cu,Ge)_2$  і  $R(Cu,In)_2$  зі структурою типу  $AlB_2$  та  $R_2(Cu,Ge)_2In$  зі структурою типу  $Mo_2FeB_2$ , що добре узгоджується з результатами взаємодії компонентів у потрійних системах R-Cu-In та R-Cu-Ge.

У системах  $RCu_{2-x}Co_xIn$  ( $R = Y, La$ ) встановлено відсутність розчинності Кобальту в сполуках  $RCu_2In$ , так як параметри комірки вихідної фази зі збільшенням вмісту четвертого компонента не змінюються. В області концентрацій до 30 ат. % Co складовими є фази зі структурами типів  $MnCu_2Al$  та  $MgCu_4Sn$ , а при зростанні вмісту Кобальту - фази зі структурами типів  $PrCo_2Ga$  та  $ZrNiAl$ , що добре узгоджується з результатами досліджень потрійних систем Y-{Cu, Co}-In. У системі  $LaCu_{2-x}Ge_xIn$  в області до 20 ат. % Co домінує фаза зі структурою типу  $MnCu_2Al$ . Зі зростанням концентрації Кобальту зразки виявились багатофазовими і складними для інтепретації.

У системах  $RCu_{2-x}Ni_xIn$  ( $R = Y, La$ ) розчинності Нікелю у вихідних сполуках та зміну параметрів комірки вихідної фази не спостерігали. У всьому концентраційному інтервалі в рівновазі існують фази  $RCu_2In$  та  $RCu_{1-x}Ni_xIn$  (стр. тип  $ZrNiAl$ ), а також  $Y(Cu_{1-x}Ni_x)_4In$  (стр. тип  $MgCu_4Sn$ ) у системі з Y та фаза зі структурою типу  $CeCu_{4,38}In_{1,62}$  у системі з La. Одержані добре корелюють з результатами дослідження потрійних систем R-Cu-In і R-Ni-In ( $R = Y, La$ ) [2].

1. A.E. Dwight, C.W. Kimball  $ScT_2X$  and  $LnT_2X$  compounds with the  $MnCu_2Al$ -type structure // J. Less. Comm. Met. 1987. Vol. 127. P. 179-182.

2. Ya.M. Kalychak, V.I. Zaremba, R.Pöttgen, M. Lukachuk, R.-D. Hoffmann Rare Earth – Transition Metal – Indides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. 2005. Vol.34. 132 p.

## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ФОСФАТА $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$ , АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ $\text{Eu}^{3+}$

Хоменко Е.В., Ефрюшина Н.П., Доценко В.П.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: ssclab@ukr.net*

В последние годы фосфаты состава  $\text{M}^I\text{M}^{II}\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ , где  $\text{M}^I = \text{K}^+$ ;  $\text{M}^{II} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ , привлекают повышенное внимание ввиду перспектив их использования в качестве основ фотолуминофоров для белых светоизлучающих диодов [1] и покрытий, повышающих эффективность фотоэлементов солнечных батарей [2]. Однако, сведения о структуре и свойствах соединений этого состава остаются ограниченными. В частности, данные о системах  $\text{M}^I\text{M}^{II}\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ , где  $\text{M}^I = \text{Na}^+$ , полностью отсутствуют.

В настоящей работе впервые синтезирован тройной фосфат состава  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$ . Для его получения рассчитанное количество  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  растворяли в азотной кислоте. К полученному раствору при постоянном перемешивании последовательно добавляли предварительно приготовленные растворы  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Эту смесь выдерживали на водяной бане в течение 8-10 ч при температуре 70-80°C до образования кристаллического осадка-прекурсора. Полученный прекурсор высушивали и обжигали в две стадии с промежуточным измельчением сначала при 350°C в течение 3 ч, а затем еще 3 ч при 1000°C на воздухе. Аналогичным путем был получен и  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$ , активированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Активатор в виде  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  растворяли в азотной кислоте вместе с  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$  изоструктурен  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$ , который согласно литературным данным кристаллизуется в гексагональной сингонии.

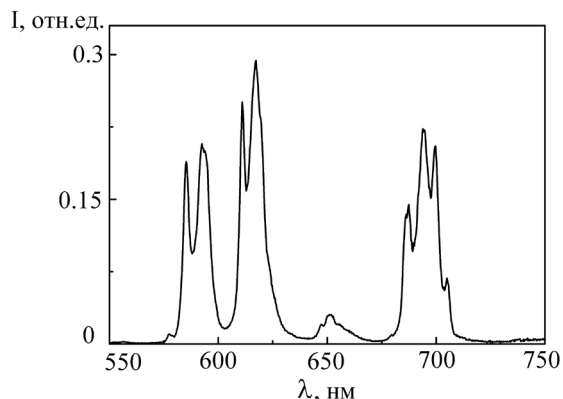


Рис. 1. Спектр люминесценции  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$ , активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , при  $\lambda_{\text{возб}} = 396$  нм.

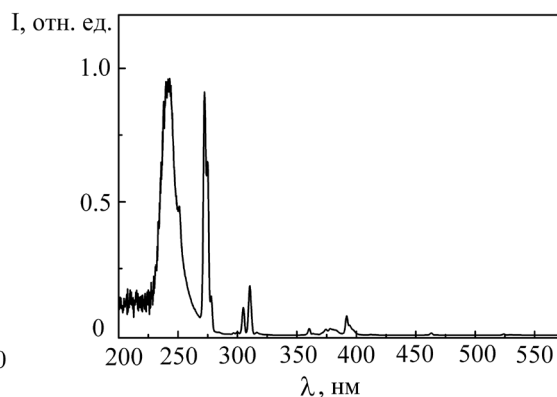


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ , для  $\lambda_{\text{люм}} = 584$  нм

Изучены люминесцентные свойства ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$ . Спектр люминесценции активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 396$  нм состоит из ряда узких полос в области 575-715 нм, обусловленных  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  переходами в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  (Рис. 1). Спектр возбуждения люминесценции  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  для  $\lambda_{\text{люм}} = 584$  нм состоит из широкой полосы в области 228-260 нм, обусловленной переносом заряда с 2р орбиталей  $\text{O}^{2-}$  на свободные  $4f^6$  орбитали ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и группы полос в интервале 357-400 нм, связанных с  $4f^6 \rightarrow 4f^6$  переходами в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  (Рис. 2). Полосы с максимумами 272, 275, 277 нм и 304, 310 нм имеют иную природу и вызваны переходами  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$  и  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$  в ионах  $\text{Gd}^{3+}$ , соответственно. Это предполагает наличие эффективной передачи энергии от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектры возбуждения люминесценции  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ , зарегистрированные для  $\lambda_{\text{люм}} = 577, 584, 610, 620$  и 693 нм, имеют аналогичный характер. Это указывает на то, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают в  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2$  одну кристаллографическую позицию. Эффективное поглощение энергии в ультрафиолетовой области спектра с последующим преобразованием ее в видимое излучение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  позволяют рассматривать  $\text{NaSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  как перспективный люминесцентный материал.

1. Saito A., Kato H., Kobayashi M., Sato Y., Kakihana M. // Optics and Photonics Journal. – 2013. – Vol. 3. – P. 19-24.
2. Chen Y.-C., Huang W.-Y., Chen T.-M. // J. Rare Earths. – 2011. - Vol. 29, issue 9. - P. 907-910.

СТРУКТУРНА ХІМІЯ ТОНКИХ ПЛІВКОВИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТИПУ  $A^{II}B^{VI}$

Шаповал П.Й.

Національний університет «Львівська Політехніка», Львів, Україна  
e-mail: shapoval@lp.edu.ua

Тонкі плівки групи  $A^{II}B^{VI}$  ( $Zn, Cd$ )<sub>x</sub>( $S, Se$ )<sub>y</sub>, а також їх гетероструктурні комбінації є важливими напівпровідниковими сполуками. Завдяки своїм напівпровідниковим властивостям при великій ширині забороненої зони, фотопровідності, фотовольтаїчним, фотохімічним та люмінісцентним властивостям широко використовуються у виробництві високоефективних фотоелементів сонячних батарей, напівпровідникових лазерів, фоторезистів, детекторів рентгенівського випромінювання, люмінофорів.

Незважаючи на значну кількість публікацій у вітчизняній і зарубіжній науковій літературі, присвячених отриманню плівок групи  $A^{II}B^{VI}$  різними методами на модельних підкладках, відсутні дані комплексного дослідження впливу параметрів осадження і природи підкладки на утворення зв'язків “підкладка-плівка” і “плівка-плівка”. Такі дослідження дозволять встановити взаємозв'язок між композиційними, морфологічними, оптичними та електричними властивостями, будовою і мікроструктурою напівпровідникових плівок і створять передумови для керованого синтезу напівпровідникових епітаксialних плівок та структур на їхній основі з наперед заданими властивостями.

В основу досліджень покладено використання методів хімічного осадження і хімічного поверхневого осадження, які дозволяють вирішити питання одержання однорідних за складом тонких напівпровідникових плівок  $A^{II}B^{VI}$  та підкладах  $Si, CdTe, CuIn(S,Se)_2, ZnO$ .

Структура плівок відрізняється від структури об'ємного матеріалу аналогічного складу і може змінюватися залежно від умов отримання. Процеси отримання епітаксialних плівок пов'язані зі взаємодією атомів осаджуваної сполуки з поверхнею підкладки. На границі фаз відбуваються складні процеси, які впливають на механізм осадження плівок, їх зчеплення з підкладкою, характер зародження і росту плівки. Все це може бути причиною зміни геометрії, оптичних та електричних властивостей границі розділу на локальному та інтегральному рівнях.

В результаті проведених досліджень синтезовано з водних розчинів тонкі напівпровідникові плівки  $ZnS, CdS, CdSe, CuIn(S,Se)_2, ZnO$  методами хімічного осадження.

Вивчено вплив природи вихідних речовин, температури, рН середовища, тривалості осадження, концентрацій реагентів на оптичні, морфологічні, електричні властивості плівок та ступінь їхньої кристалічності.

Для визначення вмісту йонів кадмію і цинку у тонких плівках запропоновано використання методу інверсійної вольтамперометрії. На основі проведених досліджень запропоновано експрес-метод оцінки товщини тонких плівок.

Показано, що використання безаміачних методів осадження або використання додаткових комплексоутворювачів дозволяє синтезувати тонкі плівки стехіометричного складу і зменшити можливість утворення побічних продуктів (оксиди, гідроксиди, оксосульфіди чи їх композиції) як в об'ємі так і на поверхні покриття.

Термічна обробка тонких плівок  $A^{II}B^{VI}$  дозволяє збільшити ступінь кристалічності тонких плівок і усунути частину дефектів поверхні. Також встановлено, що найбільший вплив на структуру напівпровідникових плівок, товщиною менше 100 нм має природа підкладки.

На основі проведених досліджень було створено фоточутливі структури n-CdS/p-CdTe із задовільною гетерограницею. Проведено вимірювання темнових та світлових вольтамперних характеристик, досліджено спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення створених гетеропереходів.

На мікротекстурованих пластинах кремнію  $Si(100)$  з розвинутою поверхнею та заданим мікрорельєфом створено тривимірні гетероструктури  $CdS/Si$  та  $CdSe/Si$ , які демонструють можливість реалізувати високу ефективність перетворення світла на підкладках великої площі.

Отримано тонкоплівкові структури  $CdS/CdSe, CdSe/CdS, CdS/ZnO, CdSe/ZnO, CdS/CuIn(S,Se)_2, ZnS/CuIn(S,Se)_2$  і досліджено їх оптичні та морфологічні властивості.

## ЛИТИРОВАННЫЙ ОКСИД КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННЫЙ МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ ИЗ СМЕСИ ОКСИДА КОБАЛЬТА $\text{Co}_3\text{O}_4$ И КАРБОНАТА ЛИТИЯ

Шматок Ю.В., Глоба Н.И., Кириллов С.А.

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: gnl-n@ukr.net*

Литированный оксид кобальта ( $\text{LiCoO}_2$ ) более двух десятилетий является одним из основных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов. К его преимуществам относятся высокая удельная емкость (274 Ач/кг) и энергия (1070 Вт·ч/кг), хорошая циклируемость и низкий уровень саморазряда. К параметрам, способным влиять на электрохимические характеристики  $\text{LiCoO}_2$ , относятся: кристалличность, размеры и морфология частиц. Эти свойства, в свою очередь, зависят от метода синтеза.

$\text{LiCoO}_2$  синтезируют твердофазным методом с использованием высоких температур. Использование золь-гель, гидротермального методов позволяет снизить температуру синтеза. Их общим недостатком является относительно большая длительность процесса и вызванные этим энергетические затраты, что отражается на цене  $\text{LiCoO}_2$ .

Уменьшение длительности температурного воздействия может быть эффективно достигнуто использованием микроволнового (МВ) метода нагрева, который также позволяет предотвратить процессы укрупнения частиц и образования агрегатов. Отсутствие этих процессов способствует получению однородных и мелкодисперсных материалов, что в конечном итоге определяет электрохимические характеристики  $\text{LiCoO}_2$ .

Процесс синтеза с использованием МВ метода зависит от свойств исходных реагентов, в частности, от их восприимчивости к микроволновому излучению (МВИ). В связи с этим выбор исходного сырья является достаточно важной задачей, как для процесса синтеза, так и для свойств  $\text{LiCoO}_2$ .

В представленной работе рассмотрено влияние исходных компонентов, используемых при МВ синтезе, на свойства  $\text{LiCoO}_2$ . МВ синтез проводили в бытовых микроволновых печах, с рабочей частотой 2,45 ГГц. Как исходные компоненты были использованы оксиды кобальта в виде  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которые получали термическим разложением основного карбоната кобальта ( $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  – обр. 1), нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – обр. 2) и ацетата кобальта ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – обр. 3). Рентгенофазовый анализ показал, что обр. 1 и 2 были идентичными между собой с небольшими отличиями в размере кристаллитов и величине насыпной плотности. Тем не менее, результаты электронной микроскопии не показали существенной разницы в размерах частиц. Обр. 3 содержал кроме  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оксид кобальта в виде  $\text{CoO}$ , что затрудняло его использование непосредственно при синтезе  $\text{LiCoO}_2$ .

Чтобы определить восприимчивость оксидов к МВИ, их нагревали в микроволновой печи при мощностях 280, 460, 600 Вт. Было показано, что, несмотря на незначительные отличия рентгеновских характеристик образцов, их взаимодействие с микроволновым излучением было различным. Так при мощности МВИ 460 Вт обр. 1 нагревался до  $600 \pm 20$  °С в течение 1 мин. Для обр. 2 температура  $500 \pm 20$  °С была достигнута за 4,5 мин. Обр. 3 нагревался до температуры  $600 \pm 20$  °С за 2,5 мин. При увеличении мощности время потраченное на нагрев, уменьшалось, а при снижении соответственно увеличивалось.

В дальнейшем для синтеза  $\text{LiCoO}_2$  были использованы оксиды обр. 1 и обр. 2, которые смешивали с карбонатом лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) в соотношении Li:Co – 1,05:1. Гомогенизованную смесь подвергали МВ нагреву. Скорость нагрева смеси  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  зависела от исходных соединений, используемых для получения  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Для обр. 1 время нагрева до температуры  $600 \pm 20$  °С составляло от 1,1-1,3 мин. Обр. 2 нагревался до более чем 650 °С за 3,5 мин. При повторной обработке время разогрева увеличивалось. Для обр. 1 до 3,5 мин, а на 3 цикле рост температуры не превышал 300 °С за 8 мин. Для обр. 2 температура выше 200 °С не поднималась уже на 2 цикле нагрева. По данным рентгенофазового анализа после МВ обработки прекурсоры включали  $\text{LiCoO}_2$  и незначительное количество исходных соединений. Промежуточные продукты после МВ нагрева отжигали в муфельной печи при температуре 850 °С в течении 4 часов.

По данным гравиметрического анализа насыпная плотность оксидов составляла для обр. 1 – 1,5 г/см<sup>3</sup> и обр. 2 – 1,8 г/см<sup>3</sup>, а синтезированных из них  $\text{LiCoO}_2$  соответственно 3,1 г/см<sup>3</sup> и 2,6 г/см<sup>3</sup>. По результатам рентгенофазового анализа оба образца имеют гексагональную структуру, характерную для высокотемпературной формы  $\text{LiCoO}_2$ . В обр. 2 отмечается меньший уровень кристалличности в сравнении с обр. 1 и наличие незначительного количества примесей, которые были определены как непрореагировавший исходные соединения. Данные электронной микроскопии также показали, что полученные образцы по размеру и форме частиц отличаются незначительно, а их размеры составляют 1-4 мкм.

Гальваностатическое циклирование проводили в элементах дисковой конструкции габаритов 2016 с электролитом ЭК:ДМК 1М  $\text{LiClO}_4$ . Разрядная удельная емкость  $\text{LiCoO}_2$  при токах 0,2С и 1С составила для обр. 1 120-124 и 108-110 мАч/г соответственно, а для обр. 2 – 102-105 и 95-98 мАч/г.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 

Штонда А.С., Шульжук Б.В., Богомолов А.Г., Яблочкова Н.В.

*Донецкий национальный университет, Донецк, Украина  
e-mail: o.shtonda@donnu.edu.ua*

Твердый раствор переменного состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  образуется при различной степени замещения титана и кальция в структуре  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО) ниобием и натрием соответственно. Интерес к получению керамики на основе ССТО и изучению ее свойств связан с наличием у ССТО гигантских величин относительной диэлектрической проницаемости, что делает его потенциальным кандидатом для создания новых керамических конденсаторов с высокой емкостью. Модифицированная керамика на основе ССТО может обладать новыми практически важными свойствами, например, более низкими диэлектрическими потерями или более широким частотным и/или температурным рабочим диапазоном. Использование для этих целей твердых растворов замещения является важным с точки зрения возможности модификации состава керамики с сохранением исходной структуры ССТО. Так как гигантские величины диэлектрической проницаемости проявляются среди соединений именно с такой структурой [1, 2]. Целью данной работы стало установление возможности и условий получения керамики на основе ССТО состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ , и установление взаимосвязи состава, структуры и свойств.

Образцы согласно формулам  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  в диапазоне  $x$  от 0 до 1 были получены обычным твердофазным способом с использованием оксидов и карбонатов. Установлено, что для получения однофазных образцов только лишь со структурой ССТО при значениях  $x=1$  требуются более низкие температуры, чем для чистого ССТО ( $x=0$ ), а оптимальная температура синтеза образцов твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  находится в диапазоне 1000–1050°C. Плотность керамики при этом относительно теоретической для всех значений  $x$  составляет около 90%. Повышение температуры спекания до 1050°C ведет к плавлению и частичному разложению керамики при  $x=1$ . Разложение происходит с образованием примеси фазы со структурой рутила  $\text{TiO}_2$  и сопровождается резким ухудшением диэлектрических свойств керамики.

Параметры кристаллической структуры определялись по данным рентгеновской дифракции с использованием уточнения по методу Ритвелда. Рост параметра  $a$  (рис. 1) свидетельствует о замещении более мелких более крупными ионами, а линейный характер его зависимости от состава – о единой схеме замещения на всем диапазоне  $x$ . Таким образом, подтверждается схема замещения, согласно которой более крупные ионы  $\text{Nb}^{5+}$  замещают более мелкие  $\text{Ti}^{4+}$ , а крупные ионы  $\text{Na}^+$  более мелкие  $\text{Ca}^{2+}$ . Указанной схеме замещения не противоречат характеры зависимостей межатомных расстояний от состава (не приведены).

Данные микрорентгеноспектрального анализа подтверждают вхождение натрия и ниобия в состав основной фазы, но за счет летучести некоторых компонентов, например, натрия, возможны некоторые отклонения от состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  (табл.).

Табл. Относительное содержание элементов в керамике  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 

$x$	Ca	Na	Cu	Ti	Nb
0,2	0,8(2)	0,0(2)	3,5(3)	3,6(3)	0,14(8)
0,6	0,3(2)	0,3(3)	3,5(4)	3,2(5)	0,6(2)
0,8	0,19(4)	0,4(1)	3,6(4)	2,9(3)	0,9(2)
1	0,01(4)	0,6(2)	3,5(1)	2,7(2)	1,10(4)

Замещение титана ниобием, а кальция натрием при малых величинах  $x$  (0–0,4) ведет к увеличению удельного сопротивления керамики, снижению относительной диэлектрической проницаемости и снижению тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  при комнатной температуре и частоте 1 кГц. Выше значения  $x$ , чем 0,4, зависимости приобретают обратный характер. Причиной этому могут быть особенности кристаллической структуры, обнаруженные нами в составах керамики при  $x$  от 0,2 до 0,6, и, вероятнее всего, связанные с неравномерным распределением натрия и кальция в решетке ССТО.

[1] Subramanian M. A., Li D., Duan N., et al. J. Solid State Chem., 2000, Vol. 151, No. 2, p. 323–325.

[2] Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C., et al. Appl. Phys. Lett., 2009, Vol. 94, No. 12, p. 122903-1-3.

**EFFECT OF SYNTHESIS METHOD ON PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS  
BASED ON  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  SYSTEM**

Plutenko T.A.<sup>1</sup>, Vyunov O.I.<sup>1</sup>, Belous A.G.<sup>1</sup>, Makovec D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Solid State Chemistry, Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Department for Materials Synthesis, Jozef Stefan Institute, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia*

*e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua*

Positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) materials are widely used in the electronics as sensors, current limiters for overcurrent protection, self-regulating heaters and current stabilizers. PTCR effect manifested by an increase of several orders in resistivity magnitude near the phase transition temperature from the ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic phase. This effect in pure barium titanate is caused by the sintering in a reducing atmosphere with subsequent heating in air. In this case, dielectric layers at grain boundaries are formed. Barium titanate based ceramics are sintered at 1350–1450 °C. Too high sintering temperatures can lead to melting and destruction of the furnace material, and to decrease in durability of heating elements. We have previously shown that addition of lithium-bismuth titanate results in the formation of solid solution greatly reduces the sintering temperature and increases the maximum resistance value of pure barium titanate. This leads to improvement in PTCR characteristics for practical use. Furthermore, it was shown that the main contribution to PTCR effect in such solid solutions is caused by grain boundary and outlayer region of ceramic's grain. These regions contain additional amount of lithium and bismuth in comparison with ceramics' grains that leads to increase in the maximum resistance value. However at high temperatures, lithium and bismuth compounds vaporize and this leads to decrease the electrophysical characteristics of PTCR ceramics. In order to improve the characteristics of the PTCR effect it is important to reduce lithium and bismuth losses, for example, by lowering the sintering temperature of the solid solution. It is known that the sintering temperature of barium titanate synthesized by chemical methods is lower than that synthesized by solid phase reaction technique. Therefore, in order to reduce sintering temperature of ceramic it is expedient to synthesize solid solution  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  using barium titanate pre-synthesized by oxalate method.

The aim of this work is the synthesis of solid solutions  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  using barium titanate synthesized by solid-phase and oxalate methods and compare electrical properties of ceramics based on these solid solutions.

Solid solutions  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  were prepared by solid state reaction technique using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  as starting reagents. As the barium-containing initial reagents,  $\text{BaCO}_3$  (*SS method*) or pre-synthesized by oxalate method  $\text{BaTiO}_3$  (*OC method*) were used. For the preparation of barium titanate by oxalate method,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  were used. Solid solutions were synthesized in air in a temperature range 800–1100 °C. Ceramic samples were sintered in a reducing atmosphere in the temperature range 1050–1300 °C. Oxidation of materials was carried out for 30 minutes in the air at 700 °C. To identify the phases formed during the synthesis X-ray diffraction analysis was used. Structural parameters of materials were refined with the full-profile Rietveld analysis. Ceramic samples were examined using the complex impedance over a wide frequency and temperature ranges. Chemical compositions were determined by atomic absorption spectroscopy.

It was found that single-phase product of solid solution is formed at temperatures above 850 °C (*SS method*), and above 1050 °C (*OC method*). It was shown that the change in the unit cell parameters in the system  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  with increasing  $x$  obeys the Vegard's rule. The sintering temperature range for powders synthesized by *SS method* is 1220–1310 °C, while for powders synthesized by the *OC method* is 1150–1225 °C. Lower sintering temperatures (or lower sintering time) of samples synthesized by the *OC method* may be associated with increased activity of the powder. It was shown that in some ceramic's grains in materials synthesized by solid state method an additional pyrochlore phase of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  appears due to the evaporation of lithium and bismuth compounds. Concentration of pyrochlore phase increases with increasing in sintering temperature. The additional phases are absent in materials synthesized by *OC method*. Using the methods of trilonometric titration and atomic absorption spectroscopy the content of bismuth and lithium in ceramic samples was determined. It was found that in materials  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , where  $x = 0.1, 0.2$  and  $0.3$ , synthesized by *SS method* bismuth losses after sintering are 1.2, 1.7 and 2.1 wt. % from overall mass of bismuth, and lithium are 9.4, 15.2 and 22.7 wt. % from overall mass of lithium, respectively. At the same time, in materials synthesized by the *OC method*, the bismuth losses are 0.4, 0.8 and 1.0 wt. %, and lithium – 5.4, 7.6 and 12.9 wt. %, respectively. Losses of volatile components during sintering of solid solution synthesized by *OC method* are lower due to high activity of the powder and, as a consequence, low sintering temperature. At the same time, materials synthesized by the *OC method* exhibit lower the minimum resistance than materials synthesized by the *SS method*. Thus, the materials synthesized by the *OC method* exhibit better properties for practical use than the materials synthesized by *SS method*.

## НОВІ ТЕРНАРНІ АНТИМОНІДИ У СИСТЕМІ Lu-Pd-Sb

Жак О.В., Гладка І.А.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна,  
e-mail: olgashak@yahoo.com

Аналіз літературних даних свідчить про значне зацікавлення до вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах, які містять рідкісноземельний метал (РЗМ,  $R$ ), паладій та стибій [1]. Проте на сьогодні ізотермічний переріз діаграми стану побудовано лише системи Er-Pd-Sb, в якій виявлено існування п'яти тернарних антимонідів [2]. Решту систем  $R$ -Pd-Sb вивчали лише з метою синтезу окремих тернарних сполук та дослідження їхніх кристалічних структур та деяких фізичних властивостей. Зокрема, за результатами вивчення магнітних і транспортних властивостей тернарних фаз складів  $RPdZ$  та  $RPd_2Z$  ( $Z = Sb, Bi$ ) прогнозують можливе застосування сполук еквіатомного складу як термоелектриків, натомість фази Гейслера мають значно менше виражені термоелектричні властивості [3]. Сполуки  $LaPd_2Sb_2$  (структура типу  $CaBe_2Ge_2$ ) та  $LaPdSb_2$  (структура типу  $ZrCuSi_2$ ) виявляють надпровідні властивості за температур нижчих 1,4 та 2,7 К, відповідно [4, 5]. Сполуки складу  $CeTSb_2$  ( $T = Ni, Cu, Pd$  і  $Ag$ ) та  $CePdX$  ( $X = As, Sb$ ) мають незвичайні фізичні властивості, такі як ефект Кондо, змінна валентність, важкоферміонна поведінка тощо [5, 6]. Найменше тернарних антимонідів РЗМ і паладію синтезовано у системах з Європієм (дві сполуки), Тулієм (три сполуки) та Лютецієм (одна сполука). Тому нашою метою було дослідження деяких сплавів системи Lu-Pd-Sb рентгенівськими методами аналізу.

Для приготування зразків використовували метали такої чистоти (масові частки основного компоненту): компактні тулії та лютеції (0,995), паладій (0,9999) та стибій монокристалічний (0,9999). Для синтезу зразків шматочки РЗМ, паладію і стибію, взяті у стехіометричному співвідношенні, сплавляли у електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Для гомогенізації литі зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 600 °С не менше 1000 год, після чого їх гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Для деяких зразків провели кількісне визначення складу фаз методом сканувальної електронної мікроскопії (електронний мікроскоп Supra 55VP, Zeiss, Німеччина) в поєднанні з енергодисперсійним рентгеноспектральним мікроаналізом.

Рентгенівський фазовий та структурний аналіз виконували за дифрактограмами, отриманими на порошковому дифрактометрі STOE STADI P ( $Cu K_{\alpha 1}$ -випромінювання, інтервал кутів  $6 \leq 2\theta \leq 115^\circ$ ). Усі обчислення проведено за допомогою комплексу програм WinCSD [7]

У синтезованих зразках вперше виявлено утворення двох нових тернарних антимонідів лютецію і паладію та рентгеноструктурним методом порошку вивчено їхні кристалічні структури:

**LuPdSb**: просторова група  $F-43m$ , структурний тип  $MgAgAs$ ,  $a = 0,64523(2)$  нм,  $R_1 = 0,0277$ ,  $R_p = 0,0626$ ;

**LuPd<sub>2</sub>Sb**: просторова група  $Fm-3m$ , структурний тип  $MnCu_2Al$ ,  $a = 0,66261(3)$  нм,  $R_1 = 0,0364$ ,  $R_p = 0,1184$ .

Отримані сполуки доповнюють ізоструктурні ряди  $RPdSb$  (тип  $MgAgAs$ ) та  $RPd_2Sb$  (тип  $MnCu_2Al$ ), які утворюють РЗМ ітрієвої підгрупи.

[1] Sologub O.L., Salamakha P.S. Rare Earth – Antimony Systems. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky. Elsevier Science B.V., 2003. Vol. 33. P. 35-146.

[2] Зелінська М. В. Синтез, кристалічна структура та властивості тернарних пніктидів у системах Er-{Ni, Pd}-{P, As, Sb} та споріднених з ними. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, ЛНУ. 2007. 20 с.

[3] Gofryk K., Kaczorowski D., Plackowski T., Leither-Jasper A., Grin Yu. Magnetic and transport properties of the rare-earth Heusler phases  $RPdZ$  and  $RPd_2Z$  ( $Z = Sb, Bi$ ). Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 094409.

[4] Ganesanpotti S., Yajima T., Tohyama T. et al.  $LaPd_2Sb_2$ : A pnictide superconductor with  $CaBe_2Ge_2$  type structure. J. Alloys Compds. 2014. Vol. 583. P. 151-154.

[5] Muro Y., Takeda N., Ishikawa M. Magnetic and transport properties of dense Kondo systems,  $CeTSb_2$  ( $T = Ni, Cu, Pd$  and  $Ag$ ). J. Alloys Compd. 1997. Vol. 257. P. 23-29.

[6] Iwasaki T., Suga S., Imada S., et al. High resolution resonance photoemission, XPS and inverse photoemission spectroscopy of  $CePdX$  ( $X = As, Sb$ ). J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. Vol. 88-91. P. 309-314.

[7] Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803-805.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ НА ПЕРЕПІЗИ  $\text{AgSbSe}_2$  –  $\text{PbSe}$ 

Змії О.Ф., Остап'юк Т.А., Олексеюк І.Д., Божко Н.А., Новосад О.В., Федосов С.А., Торченко П.В.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна  
e-mail: zmiy@univer.lutsk.ua

Сполука  $\text{AgSbSe}_2$  є представником термоелектричних матеріалів, які використовуються для перетворення теплової енергії в електричну і можуть працювати від кімнатної температури до 600 К. Одним із способів покращення діючих термоелектричних перетворювачів енергії є включення у їх склад нанорозмірних частинок. Саме такими матеріалами є для сполуки  $\text{AgSbSe}_2$  тверді розчини на її основі.

$\text{AgSbSe}_2$  утворюється у системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  і має область гомогенності 50-62 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Сполука плавиться конгруентно при 893 К.  $\text{AgSbSe}_2$  кристалізується у кубічній сингонії, пр. гр.  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , структурний тип  $\text{NaCl}$  із статистичним розподіленням атомів  $\text{Ag}$  і  $\text{Sb}$ ; період елементарної комірки  $a=0,578$  нм.

Напівпровідникова сполука  $\text{PbSe}$ , поряд з іншими халькогенідами 4-а підгрупи періодичної системи і твердими розчинами на їх основі, є одним з основних базових матеріалів сучасної ІК-оптоелектроніки. Ці матеріали також знаходять використання у термоелектричних пристроях, що працюють в інтервалі температур від кімнатної до 800-900 К.

Сполука  $\text{PbSe}$  єдина, що утворюється у системі  $\text{Pb} - \text{Se}$ , плавиться конгруентно при 1353,9 К; вона кристалізується у кубічній сингонії, пр. гр.  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , структурний тип  $\text{NaCl}$ . Період елементарної комірки  $a=0,61243$  нм.

Для побудови політермічного перерізу квазіподвійна система  $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$  вивчалась на 16 зразках (у повному концентраційному інтервалі) синтезованих з високочистих простих речовин (99,999% основного компоненту) однотемпературним методом. Синтез зразків масою 1г здійснювався у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 670 К протягом 600 годин; від цієї температури зразки загартовували у воду кімнатної температури. Одержані зразки були компактні, сріблясто-білі з металічним блиском. Усі зразки досліджувались методами рентгенофазового аналізу (ДРОН-4-13,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  – випромінювання) та диференційного термічного аналізу (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey з двокоординатним самописцем марки Н 307/1).

За результатами дослідження побудована діаграма стану системи  $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$ . Встановлена необмежена розчинність компонентів у рідкому стані і обмежена взаємна розчинність у твердому стані. При 670 К тверді розчини на основі сполуки  $\text{AgSbSe}_2$  становлять 45 мол. %  $\text{PbSe}$  при зміні періоду елементарної комірки  $a$  від 0,5785 нм до 0,5910 нм. Зростання періоду ідентичності при збільшенні вмісту  $\text{PbSe}$  пояснюється тим, що сума радіусів атома  $\text{Ag}$  і  $\text{Sb}$  є меншою за суму двох атомів  $\text{Pb}$ , на які ці атоми заміщуються у твердому розчині.

Для вивчення фізичних властивостей зразків у межах твердих розчинів досліджуваної системи нами вирощені монокристалічні зразки 8 складів.

- Монокристали для складів
1.  $\text{PbSe}$
  2. 95%  $\text{PbSe}$ .05%  $\text{AgSbSe}_2$
  3. 92%  $\text{PbSe}$ .08%  $\text{AgSbSe}_2$
  4. 60%  $\text{AgSbSe}_2$ . 40%  $\text{PbSe}$
  5. 70%  $\text{AgSbSe}_2$ . 30%  $\text{PbSe}$
  6. 80%  $\text{AgSbSe}_2$ . 20%  $\text{PbSe}$
  7. 90%  $\text{AgSbSe}_2$ . 10%  $\text{PbSe}$
  8. 100%  $\text{AgSbSe}_2$ .

вирощувались горизонтальним методом Бріджмена. Синтез кожного з вихідних сплавів і ріст кристалу були суміщені в одному кварцовому контейнері з дном у вигляді конуса. Шихта відповідного складу, розрахована на масу сплаву 8 г, компонувалась із простих речовин високого ступеня чистоти:  $\text{Ag}$  - 99,99%;  $\text{Sb}$  - 99,999%;  $\text{Pb}$  - 99,999%,  $\text{Se}$  - 99,999% основного компоненту. Синтез проводився в печі муфельного типу з автоматичним регулятором температури ПР-03 з точністю  $\pm 0,2$  К при максимальній температурі протягом 4 годин 1360 К для зразків твердого розчину на основі  $\text{PbSe}$  та при максимальній температурі 1100 К для зразків твердого розчину на основі  $\text{AgSbSe}_2$ . Охолоджені зразки переносили у горизонтальну двозонну піч, де і здійснювався процес росту монокристалів. Температура зони росту, для зразків багатих на  $\text{PbSe}$ , становила 1360 К, а для зразків твердого розчину на основі  $\text{AgSbSe}_2$  — 920 К. Температура зони відпалу — 820 К. Градієнт температур на фронті кристалізації становив 12 К/см. Процес кристалізації включав етап зародження і дальніше нарощування кристалу із швидкістю 20 мм/добу. Охолодження до кімнатної температури проходило із швидкістю 50 К/добу. Із одержаних монокристалів шляхом шліфування і полірування алмазними пастами різної зернистості виготовлялись зразки у формі правильних паралелепіпедів, середні розміри яких становили  $\approx 8 \cdot 3 \cdot 1$  мм<sup>3</sup>.

Для всіх монокристалічних зразків вимірний тип провідності та проведені дослідження ефекту Холла, що дало можливість встановити значення концентрації  $n$  та рухливості  $\mu$  основних носіїв заряду.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СКЛОЗРАЗКІВ У СИСТЕМІ  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ 

Змій О.Ф., Климович О.С., Березнюк О.П., Мирончук Г.Л., Замуруєва О.В.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна  
e-mail: zmiy@univer.lutsk.ua

Халькогенідні стекла на основі  $\text{As}_2\text{Se}_3$  володіють технологічною простотою отримання, стійкістю до агресивних середовищ, радіаційною стійкістю та широкими можливостями зміни властивостей у межах області склоутворення. Саме ці фактори зумовлюють інтерес до їх вивчення.

$\text{GeSe}_2$ , як і  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , належить до склоутворюючих сполук. У результаті їх взаємодії утворюється неперервна область склоутворення. Є відомості, що введення Купруму у халькогенідні склоподібні матеріали на основі  $\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  істотно змінює їх властивості, що пов'язане зі зміною структури скла.

Для дослідження області склоутворення у системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  зразки синтезували прямим одното-пературним методом із простих речовин високої чистоти:  $\text{Cu} - 99,999$  мас. %,  $\text{Ge} - 99,999$  мас. %,  $\text{Se} - 99,997$  мас. %,  $\text{As} - 99,9999$  мас. %. Максимальна температура синтезу становила 1070 К. Від цієї температури зразки загартовували у воду кімнатної температури. Швидкість охолодження становила  $\approx 100$  К/с.

Область склоутворення у системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  прилягає до квазіподвійної системи  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , розширюючись до вмісту 35 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при зростанні вмісту  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . При цьому температура розм'якшення ( $T_g$ ) в усій області склоутворення збільшується зі зростанням вмісту  $\text{GeSe}_2$  (від 421 К до 616 К).

Для дослідження оптичних властивостей були відібрані склозразки по ізоконцентраті 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та по ізоконцентраті 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Оптичні вимірювання проводились за допомогою монохроматора МДР – 208. При цьому виготовлялись плоско-паралельні зразки товщиною  $\sim 0.1$  мм з відполірованими поверхнями оптичної якості. Спектри поглинання досліджувались в області  $h\nu \approx 1,0-2,0$  еВ. За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області КП (краю поглинання) оцінено ширину енергетичної щілини  $E_g$ . Результати визначення ширини енергетичної щілини склоподібних сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  по ізоконцентраті 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при  $T \approx 292$  К (визначена при  $\alpha = 450$   $\text{cm}^{-1}$ ) представлені в табл. 1, по ізоконцентраті 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , відповідно в табл. 2.

Таблиця 1 - Ширину енергетичної щілини склоподібних сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  по ізоконцентраті 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при  $T \approx 292$  К (визначена при  $\alpha = 450$   $\text{cm}^{-1}$ )

№	Склад, мол. %			$E_g$ , eB
	$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$	
1	33	7	60	1,22
2	30	10	60	1,28
3	25	15	60	1,33
4	12	28	60	1,41
5	6	34	60	1,53
6	2	38	60	1,64

Таблиця 2 - Ширину енергетичної щілини склоподібних сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  по ізоконцентраті 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при  $T \approx 292$  К (визначена при  $\alpha = 250$   $\text{cm}^{-1}$ )

№	Склад, мол. %			$E_g$ , eB
	$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$	
1	15	-	85	1,26
2	15	5	80	1,29
3	15	10	75	1,31
4	15	20	65	1,33
5	15	25	60	1,35
6	15	30	55	1,39

## ТИТАНАТ ЛАНТАНА-ЛИТИЯ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ.

Коваленко Л.Л., Болдырев Е.И., Колбасов Г.Я., Белоус А.Г.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: belous@ionc.kiev.ua

В настоящее время литий-воздушные элементы привлекают особое внимание как новое поколение батарей большой емкости. Однако, для массового производства литий-воздушных элементов требуется решить множество научных и технических задач, одна из которых - создание твердотельного электролита с высокой литиевой проводимостью, который бы одновременно обладал химической активностью при контакте с пористым катодом и мог быть использован с литиевым анодом. Наиболее близки к данным требованиям керамические перовскитные материалы на основе титанатов лантана-лития  $(La, Li)TiO_3$ , обладающие высокой литиевой проводимостью при комнатной температуре<sup>1</sup>, поэтому их использование в качестве электролита<sup>2</sup> в литий-воздушных элементах является перспективным.

Цель данной работы - создание керамического твердого электролита титаната лантана-лития  $La_{0,56}Li_{0,33}TiO_3$  и изучение вольт-амперных характеристик литий-воздушного элемента.

Керамический материал с перовскитной структурой  $La_{0,56}Li_{0,33}TiO_3$  был синтезирован методом твердофазных реакций из стехиометрических количеств  $La_2O_3$ ,  $Li_2CO_3$  и  $TiO_2$ -рутил (высокой степени чистоты). Результаты РФА показывают, что основной фазой являются твердые растворы со структурой перовскита ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) с параметрами элементарной ячейки около  $a = 5.48 \text{ \AA}$  и  $c = 13.42 \text{ \AA}$ . Кроме того, вследствие медленного охлаждения, наблюдаются малоинтенсивные пики тетрагональной фазы  $P4/mmm$ , отвечающей одному химическому составу, что и ромбоэдрическая фаза (рис. 1). Тетрагональная фаза в виде локально упорядоченных нанобластей наблюдается методом Рамановской спектроскопии даже в закаленных образцах. На основе анализа результатов микроструктуры и импедансной спектроскопии установлено, что полученная керамика  $La_{0,56}Li_{0,33}TiO_3$  имеет размер зерен 2-5 мкм с проводимостью при комнатной температуре  $(2-4) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

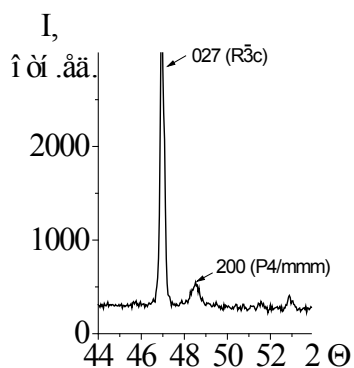


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы твердотельного керамического электролита  $La_{0,56}Li_{0,33}TiO_3$ , который содержит две фазы с различной симметрией:  $R\bar{3}c$  и  $P4/mmm$ .

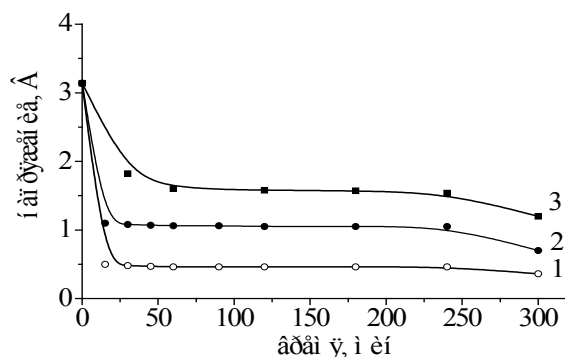


Рис. 2 Временная зависимость напряжения литий-воздушного элемента при разной толщине твердотельного керамического электролита  $La_{0,56}Li_{0,33}TiO_3$ , мм: 0.7 (1), 0.41 (2), 0.25 (3). Ток разряда 1 мА ( $0.4 \text{ mA/cm}^2$ )

На основе полученной керамики  $La_{0,56}Li_{0,33}TiO_3$  был изготовлен твердотельный керамический электролит литий-воздушного элемента с э.д.с. 3 В. Изучены гальваностатические ( $I=0.4 \text{ mA/cm}^2$ ) вольт-амперные характеристики литий-воздушного элемента до полной выработки лития (97-98%) на макете ХИТ (диаметр 23 мм, толщина 2.5 мм). Установлена корреляция электрофизических свойств литий-воздушного элемента от толщины твердотельного керамического электролита  $La_{0,56}Li_{0,33}TiO_3$  (рис. 2). Показана принципиальная возможность создания литий-воздушного элемента на основе керамического твердотельного электролита на основе титанатов лантана-лития  $(La, Li)TiO_3$ .

1. А.Г. Белоус, Г.Н. Новицкая, С.В. Полянецкая, Ю.И. Горников, Неорганические материалы, 23 (1987) 470-472 (Английский перевод: Inorg. Mater. 23 (1987) 412-415.).
2. А. Г. Белоус, О. И. Вьюнов, Л. Л. Коваленко, О. Бонк, К. Бонк, Электрохимия, 50, № 6, (2014) 1–8

## ТЕРМОЛІЗ АКВААМІНОДИФОСФАТІВ ПЕРЕХІДНИХ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Копілевич В.А.<sup>1</sup>, Прокопчук Н.М.<sup>1</sup>, Савченко Д.А.<sup>1</sup>, Войтенко Л.В.<sup>1</sup>, Жилияк І.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна

<sup>2</sup>Уманський національний університет садівництва, Умань, Україна

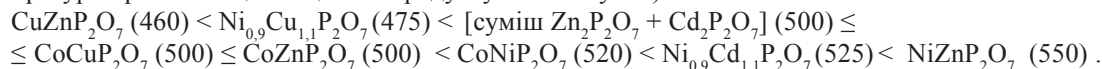
e-mail: dima\_nauu\_2007@mail.ru

Сьогодні дослідження термолізу дифосфатів двовалентних металів актуальні для: вибору нових фосфатних матеріалів для одержання термічним шляхом сполук із заданими властивостями; встановлення кількісних стехіометричних показників, що характеризують закономірності процесів поліконденсації та деструкції дифосфат-аніонів; визначення умов здійснення стадійної дегідратації кристалогідратів для одержання нових сполук та матеріалів.

Тому метою роботи було встановлення закономірностей утворення складних комплексів дифосфатів перехідних металів індивідуального речовинного складу шляхом термолізу їх акваамінокомплексів.

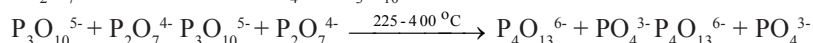
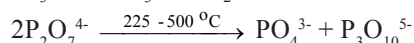
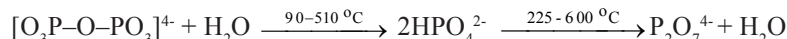
Методика визначення змісту хімічних перетворень, що відбуваються при термолізі дифосфатів, включала виконання диференційно-термічного аналізу подвійних акваамінодифосфатів двовалентних металів Co, Ni, Cu, Zn, Cd при їх нагріванні із швидкістю 2,5-5 град·хв<sup>-1</sup> у платинових тиглях з кришкою до характерних точок ДТА- і ТГ- кривих, де відбирали зразки проміжних продуктів термолізу, та досліджували їх методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії, рентгенографії, кількісної паперової хроматографії.

Співставлення схем термічних перетворень комплексних солей акваамінодифосфатів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd подвійного типу за катіонною складовою дозволяє зробити висновки про те, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення монометалічних акваамінодифосфатів і характеризується наступними закономірностями: термоліз подвійних акваамінофосфатів у більшості випадків незалежно від їх катіонного складу завершується утворенням подвійних дифосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки; процес термолізу полягає у постадійному видаленні NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O із акваамінодифосфатного комплексу з утворенням кінцевих середніх дифосфатів за температури, яка залежить від катіонного складу обпалюваної речовини (початкові температури кристалізації кінцевого продукту вказано у °С):

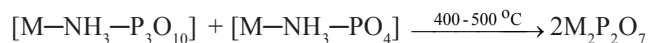
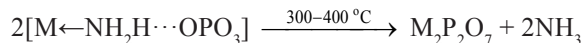
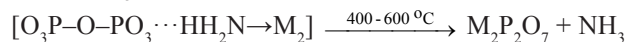
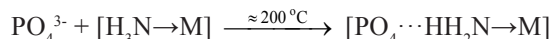
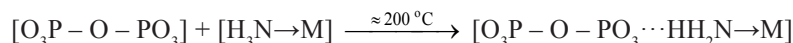


Глибина конденсації монофосфатного аніону в процесі термолізу також залежить від катіонного складу акваамінодифосфатного комплексу і як наслідок цього від інтенсивності донорно-акцепторної взаємодії катіонів d-металів з молекулами H<sub>2</sub>O і NH<sub>3</sub>.

В процесі термічного видалення NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O із акваамінодифосфатного комплексу відбувається внутрішньомолекулярний гідроліз за катіоном і дифосфатним аніоном, що супроводжується одночасною деструкцією і конденсацією фосфатних аніонів з різним ступенем їх конверсії в залежності від катіонів d-металів:



Остання стадія термолізу акваамінофосфатних комплексів супроводжується видаленням незначної залишкової кількості NH<sub>3</sub> за вже повної відсутності H<sub>2</sub>O, що є свідченням протолізу за участю аміаку:



Аналіз співвідношення складу вихідних гетерокатіонних акваамінодифосфатів та кінцевих продуктів термолізу після видалення летких компонентів засвідчує, що мольне співвідношення катіонів металів зберігається незмінним, причому після закінчення процесу нагрівання утворюється кристалічна фаза, навіть якщо вихідний дифосфат був рентгеноаморфним. Винятками з цієї закономірності є кристалічна подвійна сполука [Zn<sub>1,0</sub>Cd<sub>1,0</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2,1</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1,9</sub>]. Отже, судячи з даних щодо складу початкових, проміжних та кінцевих продуктів термолізу гетерокатіонних (подвійних) акваамінофосфатів, видалення летких лігандів (аміаку та води) відбувається ступінчато з обов'язковою стадією аморфізації продуктів термолізу, ознаками якої є процеси внутрішньомолекулярного гідролізу і протолізу дифосфатних аніонів та поліконденсації.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАМІЩЕНОЇ Bi-2212 і Bi-2223 НАДПРОВІДНОЇ КЕРАМІКИ

Корбут І.О.<sup>1</sup>, Ашуєв А.А.<sup>1</sup>, Неділько С.А.<sup>1</sup>, Зенькович О.Г.<sup>1</sup>, Трачевський В.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна<sup>2</sup>Інститут металофізики НАНУ, 03680, Київ, Україна

e-mail: abserber@mail.ru

Одним з найбільш практично використовуваних класів високотемпературних надпровідних сполук (ВТНП) є так звані BSCCO – Bi-2212 та Bi-2223. Перспективним шляхом покращення їх фізико-хімічних характеристик є заміщення у складі як катіонної, так і аніонної підґраток Bi-2212. Нами проводилися дослідження катіонного заміщення лужноземельних металів на лантанноїди у складі катіонної підґратки та дослідження заміщення кисню на фтор у складі аніонної підґратки.

Вплив фторування на властивості Bi-2212 однозначно не встановлено. Не визначено, яке саме положення у кристалічній ґратці займають атоми фтору при заміщенні; не виключено, що надпровідні властивості суттєво залежать від цього. Та сама суперечливість результатів досліджень має місце при вивченні впливу заміщення катіонів лужноземельних металів на лантанноїди.

Зміни електрофізичних параметрів Bi-2212 можуть відбутись при зміні густини зарядів у шарах  $\{CuO_2\}_n$ , що відповідають за перенесення надпровідного струму. Така зміна може мати місце при заміщенні кисню на фтор або лужноземельних металів на лантанноїди. Імовірно, що розподіл фтору у структурі Bi-2212 при аніонному заміщенні залежить від використаного фторуючого реагенту.

Метою даної роботи є вивчення впливу одночасного заміщення  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  на  $Ln^{3+}$  ( $Ln = La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er$ ;  $0 \leq x \leq 0.5$ ) у катіонній підґратці та  $O^{2-}$  на  $F^-$  з використанням різних фторуючих реагентів:  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8-2x}F_{2x}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $PbF_2$ ),  $Bi_{2-x}Eu_xSr_2CaCu_2O_{8-3x}F_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $EuF_3$ ),  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $NH_4F$ ,  $BiOF$ ),  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}F_{2x}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $CaF_2$  та  $SrF_2$ ;  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $CuF_2$ ) у складі аніонної підґратки Bi-2212 на фазовий склад та надпровідні властивості одержаних зразків; дослідження структури та складу отриманих зразків методом ЕПР-спектроскопії та методом ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^{19}F$  у твердому тілі.

Зразки одержували стандартним методом двостадійного твердофазного синтезу з використанням ( $Sr, Ca, Cu$ ) прекурсору (1 стадія) і додаванням оксиду бісмуту (III) та фторвмісного реагенту (для аніонного заміщення) або оксидів лантанноїдів (для катіонного заміщення) (2 стадія).

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток одержаних зразків визначали рентгенофазовим методом. Всі отримані зразки виявилися однорідними та ізоструктурними фазі Bi-2212. Аналізуючи зміну параметрів кристалічної решітки, а також враховуючи іонні радіуси  $Ln, Bi, Sr$  та  $Ca$ , іони  $Ln$  скоріше всього знаходяться в позиціях  $Ca^{2+}$  або  $Sr^{2+}$ . При цьому  $La^{3+}$  та  $Nd^{3+}$  ймовірно входять в позиції  $Sr^{2+}$ . А інші  $Ln$ , які мають менші іонні радіуси, входять в позицію  $Ca^{2+}$ . При аніонному заміщенні кисню на фтор параметри кристалічної ґратки зменшуються не суттєво.

Дані ЯМР досліджень свідчать про входження фтору до структури Bi-2212 у різні кристалографічні позиції при використанні різних фторуючих реагентів. Показано, що заміщення в ланцюгах  $\{CuO_2\}_n$  відбувається найкращим чином при використанні таких фторуючих реагентів, як  $PbF_2, CuF_2, BiOF$  та  $SrF_2$ .

Дані ЕПР спектроскопії вказують на зниження симетрії оточення  $Cu^{2+}$  при додаванні фторуючих реагентів, що може вказувати на проходження заміщення кисню на фтор в площині шарів  $\{CuO_2\}_n$ .

Резистивні вимірювання показують підвищення критичної температури переходу у порівнянні з незаміщеним Bi-2212 для фторвмісних зразків, одержаних з використанням  $PbF_2, CuF_2, BiOF$  та  $SrF_2$ , що корелює з даними ЯМР спектроскопії. При заміщенні  $Sr, Ca$  на  $Ln$  вже при  $x=0.1$  спостерігається зменшення критичної температури до температури кипіння рідкого азоту.

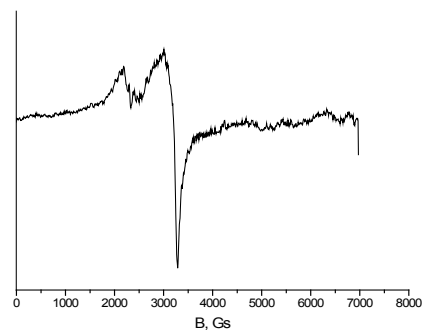
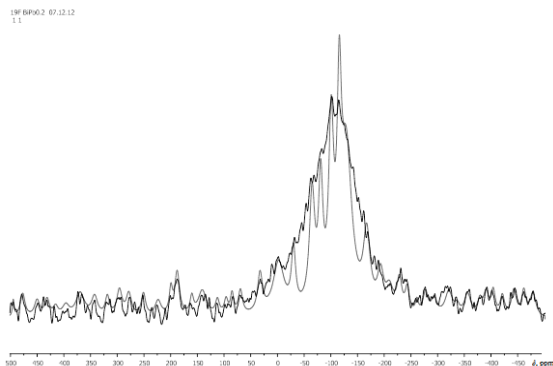


Рис.1.  $^{19}F$  ЯМР спектр зразку  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{7.6}F_{0.4}$  ( $SrF_2$ )    Рис.2. ЕПР спектр зразку  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{7.4}F_{1.2}$  ( $SrF_2$ )

ПЕРЕРІЗ  $Tl_4HgBr_6 - Tl_4HgI_6$  ОБМІННОЇ СИСТЕМИ  $Tl, Hg \parallel Br, I$  ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 300 К

Левковець С.І., Олексеюк І.Д., Піскач Л.В., Піскач М.Ф.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна  
ya.hhhggg@yandex.ua

Меркурій- та плумбумвімісні бромідні сполуки прозорі в дальній частині спектра ІЧ-області (більше 20 мкм), тому можуть використовуватися в ІЧ-оптиці [1]. Сполука  $Tl_4HgI_6$ , завдяки наявності важких атомів, може бути застосована в акустооптичних пристроях [2].

Метою роботи є вивчення рівноваг в обмінній системі  $Tl, Hg \parallel Br, I$  по перерізу  $Tl_4HgBr_6 - Tl_4HgI_6$  при 300 К.

$Tl_4HgBr_6$  утворюються в системі  $TlBr - HgBr_2$ , плавиться інконгруентно за температури  $575 \pm 3$  К [3].  $Tl_4HgBr_6$  кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група  $P4/mnc$  з параметрами елементарної комірки  $a=0,8965(5)$ ,  $c=0,8783(5)$  нм [3],  $a=0,8978(2)$ ,  $c=0,8812(3)$  [4].

Сполука  $Tl_4HgI_6$  утворюються в системі  $TlI - HgI_2$ . Згідно з [2] плавиться інконгруентно за температури 613 [3] чи 642 К [2], за даними [5] має конгруентний тип плавлення при 669 К.  $Tl_4HgI_6$  кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група  $P4/mnc$  [2, 3]. Параметри елементарної комірки складають:  $a=0,9457(5)$ ,  $c=0,9271(5)$  [3]. Густина речовини, визначена пікнометричним методом, рівна 7,168, рентгенівська – 7,29(3) г/см<sup>3</sup>. Мікротвердість  $Tl_4HgI_6$  складає 466,6 МПа [2].

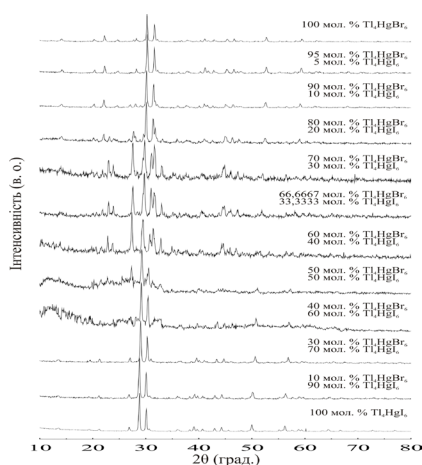


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків системи  $Tl_4HgBr_6 - Tl_4HgI_6$

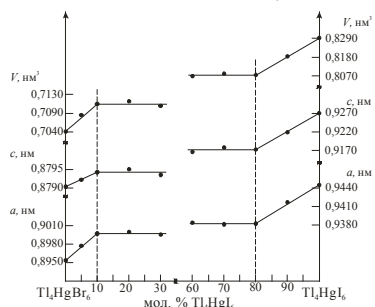


Рис. 2. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів на основі  $Tl_4HgBr_6$  та  $Tl_4HgI_6$

Для дослідження взаємодії по перерізу  $Tl_4HgBr_6 - Tl_4HgI_6$  синтезували 11 зразків в повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами служили попередньо отримані та очищені зонною перекристалізацією бінарні броміди та йодиди, взяті для компоновки в необхідному співвідношенні з точністю до 0,0001 г. Зразки синтезували безпосереднім сплавленням у відкачених до  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па і запаяних кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 873 К. Після 6 год витримки, температуру поступово понижували ( $\sim 20$  К/год) до кімнатної температури.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим та мікроструктурним методами аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН-4-13 ( $CuK_{\alpha}$ -випромінювання, зйомка по точках,  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ , крок зйомки  $0,05^{\circ}$ , час відліку в точці – 5с) (рис. 1.), МСА – на мікротвердометрі Leica VMHT Auto. Сполуки  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4HgBr_6$  проіндексовані в тетрагональній сингонії, просторова група  $P4/mnc$  з параметрами елементарної комірки  $a=0,94457$ ,  $c=0,9271$  нм та  $a=0,89533$ ,  $c=0,87903$  нм відповідно.

Згідно даних РФА в системі  $Tl_4HgBr_6 - Tl_4HgI_6$  утворюється нова тетрарна сполука  $Tl_4HgBr_4I_2$  (при складі 66,6667 мол. %  $Tl_4HgBr_6$ , що тотожно складу 80 мол. %  $TlBr$  в обмінній системі  $Tl, Hg \parallel Br, I$  по стабільній діагоналі  $TlBr - HgI_2$ ) за реакцією  $TlBr + HgI_2 = Tl_4HgBr_6$ . В системі існує два тверді розчини на основі вихідних сполук: зі сторони  $Tl_4HgBr_6$  10 мол. %, а на основі  $Tl_4HgI_6$  – до 20 мол. % (рис. 2). Параметри елементарної комірки для бромідного твердого розчину зростають з  $a=0,89533$ ,  $c=0,87903$  до  $a=0,89969$ ,  $c=0,87942$  нм, а йодидного зменшуються – з  $a=0,94457$ ,  $c=0,9271$  до  $a=0,93824$ ,  $c=0,91738$  нм.

1. Kadono K. Glass formation in the system  $ZnBr_2 - KBr - MBr_2$  / K. Kadono, M. Nogami // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – V. 95–96. – Pt. 1. – P. 473–478.
2. Область гомогенности  $Tl_4HgI_6$  / В. И. Ткаченко, Е. Е. Семрад, З. А. Тракслер, А. П. Ковач // Неор. матер. – 1990. – Том 26. – С. 2440–2442.
3. Huart J. Etude des trois systemes  $HgI_2 - TlI$ ;  $HgBr_2 - TlBr$ ;  $HgCl_2 - TlCl$  / J. Huart // Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr. – 1966. – V. 89. – P. 23–25.
4. Brodersen K. Untersuchungen zur Struktur von Thallium(I)-halogeno-mercuraten(II) / K. Brodersen, G. Thiele, G. Goerz // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1973. – V. 401. – P. 217–226.
5. Optical properties of thallium mercury iodide / K. I. Avdienko, D. V. Badikov, V. V. Badikov et al. // Optical Materials. – 2003. – № 23. – P. 569–573.

## СИСТЕМИ R–Mn–C (R = Gd, Tb, Dy) ПРИ 600°C: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК

Левицький В.О., Магунь А.Я., Бабіжецький В.С., Котур Б.Я.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна  
e-mail: v.levytskyu@gmail.com

Актуальними для вивчення є сплави трикомпонентних систем R–M–C (R = рідкісноземельний елемент (РЗМ), M = d-елемент). У таких системах утворюються тернарні сполуки, які мають цікаві фізичні властивості і є перспективними для розробки нових матеріалів. Систематичні дослідження взаємодії компонентів у системах РЗМ – 3d-елемент (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) – С дозволяють у повній мірі дослідити структуру та розподіл фаз при визначених температурах, спосіб утворення сполук та їх області гомогенності.

Про дослідження ізотермічних перерізів трикомпонентних систем R–Mn–C на сьогоднішній час немає відомостей. З літератури відомо, що у даних системах утворюються окремі тернарні сполуки, які можуть бути ізоморфними за участі різних РЗМ. При цьому більша кількість сполук відома з важкими РЗМ (R = Gd – Lu). З метою вивчення взаємодії компонентів у системах важкий РЗМ–Mn–C досліджено фазові рівноваги з R = Gd, Tb, Dy при 600°C.

Зразки синтезовано електродуговою плавкою з наступним гомогенізаційним відпалом при 600°C (30 діб) та досліджено методами рентгенофазового аналізу, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу. За результатами досліджень побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану R–Mn–C (R = Gd, Tb, Dy), наведені на рис. За умов експерименту не виявлено повідомлених раніше сполук складів  $Gd_{11}Mn_{12}C_{18}$ ,  $Tb_3Mn_2C_6$ ,  $Tb_2Mn_2C_4$  та  $Dy_2Mn_2C_4$ . Синтезовано нову сполуку змінного складу  $Dy_2Mn_{2-x}C_5$  ( $x \approx 0,6$ ), структура якої відноситься до нового структурного типу [1]. Досліджено її фізичні властивості. Результати гідрування нового карбіду показали, що  $Dy_2Mn_{2-x}C_5$  ( $x \sim 0$ ) поглинає водень до складу  $Dy_2Mn_2C_3H_{1-2}$ . Сполука  $Tb_2Mn_{2-x}C_5$  ізоструктурна з  $Dy_2Mn_{2-x}C_5$ . Вперше синтезовано та досліджено бінарний карбід  $Tb_3C_4$ . Фазові рівноваги у системах Tb–Mn–C та Dy–Mn–C при 600°C подібні. Системи характеризуються однаковими кількістю, складами і структурами сполук. У таблиці наведено кристалографічні характеристики нових сполук та параметри елементарних комірок граничних складів твердих розчинів, виявлених у досліджуваних системах за даних умов.

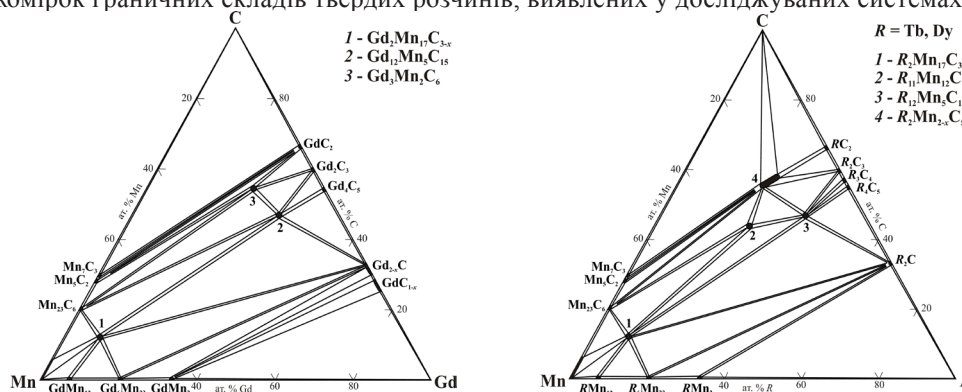


Рисунок – Фазові рівноваги у системах R–Mn–C (R = Gd, Tb, Dy) при 600°C

Таблиця – Кристалографічні характеристики окремих фаз систем R–Mn–C (R = Gd, Tb, Dy)

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки (Å)		Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )
				a	c	
MnC <sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0,07)	α-Mn	cI58	$I\bar{4}3m$	8,8959(6)	–	704,0(2)
β-GdC <sub>1-x</sub> (0,67 ≥ x ≥ 0,6)	NaCl	cF8	$Fm\bar{3}m$	8,9736(4)	–	722,6(1)
α-Gd <sub>2</sub> C <sub>1-x</sub> (0,13 ≥ x ≥ 0)	анти-CdCl <sub>2</sub>	hR9	$R\bar{3}m$	5,0261(7)	–	126,97(5)
Tb <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	Sc <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	tP70	$P4/mnc$	5,0667(7)	–	130,07(5)
Tb <sub>2</sub> Mn <sub>2-x</sub> C <sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 0,6)	Dy <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	tI18	$I4/mmm$	3,628(2)	18,18(2)	207,2(5)
Dy <sub>2</sub> Mn <sub>2-x</sub> C <sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 0,6)	Dy <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	tI18	$I4/mmm$	3,6484(4)	18,206(4)	209,87(9)
				8,1624(7)	15,913(2)	1060,2(3)
				3,6262(7)	15,752(6)	207,1(2)
				3,6428(3)	15,775(2)	209,33(6)
				3,6254(5)	15,742(4)	206,9(1)
				3,6425(2)	15,773(1)	209,27(3)

[1] V. Levytskyu, V. Babizhetskyy, A. Magun<sup>†</sup>, M. Gembara, B. Kotur. *New ternary rare earth transition metal carbides containing the C<sub>2</sub> structure fragments* // Coll. Abs. XII Int. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. – Lviv, 2013. – P. 173.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА $\text{TiO}_2$ -БРУКИТА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Лесничая Т.В.<sup>1</sup>, Териковская Т.Е.<sup>1</sup>, Косилов В.В.<sup>2</sup>, Вислогузова Н.М.<sup>1</sup>, Кириллов С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина*

<sup>2</sup> *Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев, Украина*

*e-mail khain@ispe.kiev.ua*

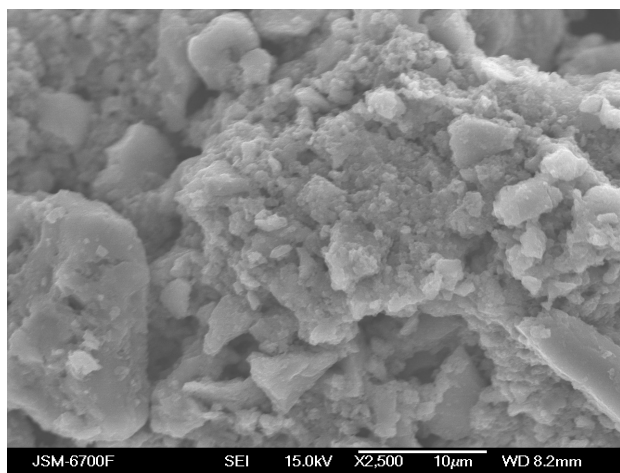
*e-mail kir@i.kiev.ua*

Возможности применения наноструктурированных форм диоксида титана (ленты, трубки, стержни, волокна, сферы и т.п.) в современной технике обуславливают интерес к усовершенствованию методов синтеза этих продуктов. Для получения наноформ  $\text{TiO}_2$  обычно используют гидротермальные методы, причем для регулирования морфологии образцов варьируют давление, температуру, время и состав реакционной среды. В качестве среды для проведения этого процесса применяют воду, а также растворы солей, кислот, щелочей. Основная масса работ в этом направлении связана с высокими концентрациями щелочей (5-20 М), а использование разбавленных растворов в гидротермальной конверсии ограничено. В этой связи представляло интерес провести гидротермальную обработку диоксида титана в щелочных растворах разной концентрации и найти корреляцию между концентрацией и физико-химическими параметрами получаемых продуктов.

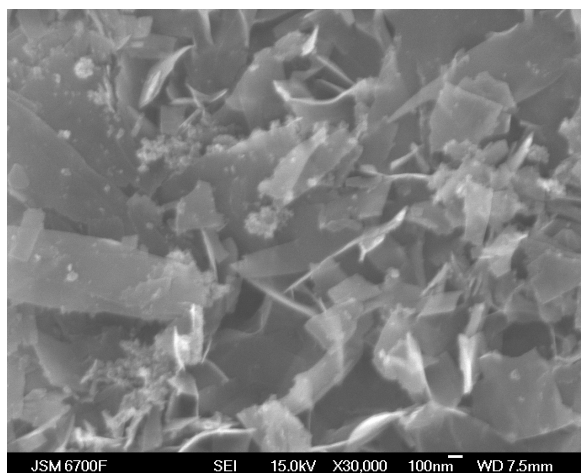
Образцы  $\text{TiO}_2$ -брукита ( $\text{TiO}_2$ -В) были получены в результате естественной кристаллизации аморфного диоксида титана. Гидротермальную обработку образцов  $\text{TiO}_2$ -В проводили в стальном автоклаве, футерованном фторопластом, при температуре 200 °С и давлении 18 атм. на протяжении 24 ч. при перемешивании. Средой для проведения конверсии служили растворы LiOH, причем соотношение Ti:Li составляло 1:1 (образец 1), 1:1.6 (образец 2) и 1:2.4 (образец 3). Физико-химические свойства полученных веществ и их прекурсоров были охарактеризованы при помощи сканирующей электронной микроскопии, рентгенографии и порометрии.

Удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) исходного  $\text{TiO}_2$ -В составляет 217 м<sup>2</sup>/г. Гидротермальная обработка уменьшает удельную поверхность, и с повышением концентрации щелочи  $S_{\text{уд}}$  составляет 83, 57 и 38 м<sup>2</sup>/г для образцов 1, 2 и 3, соответственно. При этом преобладающий размер пор как для исходного  $\text{TiO}_2$ -В, так и для продуктов гидротермальной конверсии находится на одном уровне – 4 нм.

Данные сканирующей электронной микроскопии демонстрируют зависимость между морфологией частиц  $\text{TiO}_2$ -В и концентрацией щелочи при гидротермальной конверсии. Так, образец 1 не изменяет своего вида и представляет собой гранулы неправильной формы, тогда как образцы 2 и 3, подвергшиеся конверсии при более высоких концентрациях щелочи, трансформируются в наноразмерные прозрачные чешуйки (рисунок).



1



2

Электронные микрофотографии образцов 1 и 2  $\text{TiO}_2$ -брукита, полученных путем гидротермальной обработки.  
Степень увеличения  $\times 60.000$ .

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ  $Tl_2SnSe_3-SnSe_2-Se$ 

Малаховська Т.О., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Філеп М.Й., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

e-mail: malakhovska@rambler.ru

Вивчення характеру взаємодії у системах, утворених халькогенідами важких металів, є актуальним для пошуку нових функціональних матеріалів з високими показниками електрофізичних та оптоелектричних властивостей. Значний інтерес викликає вивчення складних систем, компонентами яких виступають перспективні для практичного використання речовини. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в квазіпотрійній системі  $Tl_2SnSe_3-SnSe_2-Se$  є продовженням вивчення фазових рівноваг загальної потрійної системи  $Tl-Sn-Se$ .

Сторони квазіпотрійної системи  $Tl_2SnSe_3-SnSe_2-Se$  утворюють три квазібінарні системи евтектичного типу  $Tl_2SnSe_3-Se$ ,  $SnSe_2-Se$  та  $SnSe_2-Tl_2SnSe_3$ . Перші дві характеризуються виродженою евтектикою в точці плавлення селену. В інтервалі концентрацій системи  $Tl_2SnSe_3-Se$  від 20 до 60 мол. %  $Tl_2SnSe_3$  спостерігається розшаруванням в рідкій фазі. Система  $SnSe_2-Tl_2SnSe_3$  характеризується утворенням за перитектичною реакцією  $L+SnSe_2 \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_5$  при 732 К проміжної тернарної сполуки  $Tl_2Sn_2Se_5$  і неваріантним евтектичним процесом  $L \leftrightarrow Tl_2SnSe_3 + Tl_2Sn_2Se_5$  (координати евтектики e1: 62 моль%  $SnSe_2$ , 723 К). Сполука  $Tl_2Sn_2Se_5$  є нестійкою і твердофазно розкладається при 655 К за реакцією  $Tl_2Sn_2Se_5 \leftrightarrow Tl_2SnSe_3 + SnSe_2$ .

Поля первинних кристалізацій вихідних селенідів ( $\alpha$ -кристалів на основі елементарного Se,  $\beta$ -кристалів на основі  $SnSe_2$ ,  $\gamma$ -кристалів на основі  $Tl_2SnSe_3$  та  $\epsilon$ -кристалів на основі  $Tl_2Sn_2Se_5$ ), а також детальний хід ліній моноваріантних рівноваг у квазіпотрійній системі визначали на основі термічного аналізу із залученням методів математичного моделювання. Проведені дослідження дали можливість вивчити характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі  $Tl_2SnSe_3-SnSe_2-Se$ , вперше побудувати проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис.1).

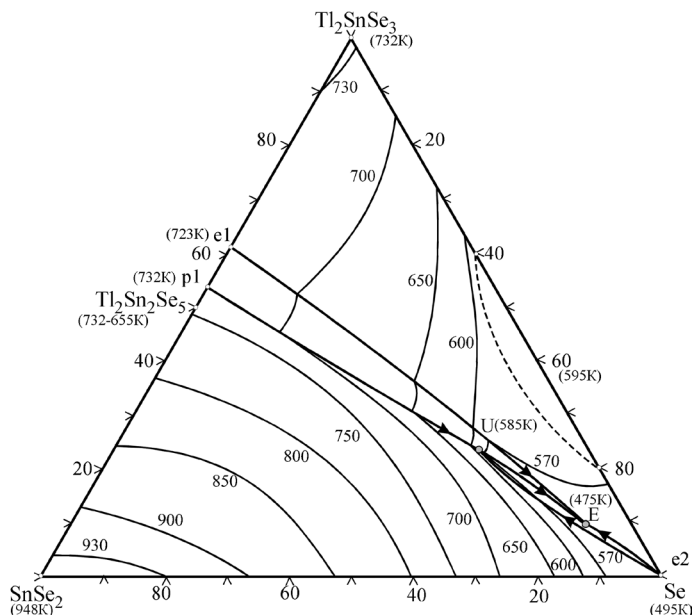


Рис.1. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи  $Tl_2SnSe_3-SnSe_2-Se$

Система характеризується наявністю чотирьох полів первинних кристалізацій, що утворюють ліквідус:  $\gamma$ -фази (обмежена лініями  $Tl_2SnSe_3-e1-E-Se-Tl_2SnSe_3$ ),  $\beta$ -фази (обмежена лініями  $SnSe_2-p1-U-Se-SnSe_2$ ),  $\alpha$ -фази (обмежена лініями  $Se-E-U-Se$ ) та  $\epsilon$ -фази ( $p1-U-E-e1-p1$ ). Поля первинної кристалізації вихідних компонентів перетинаються вздовж ліній моноваріантних рівноваг: e1-E (відповідає моноваріантному рівноважному процесу  $L \leftrightarrow \gamma + \epsilon$ , температурний інтервал 723–475 K), e2-E ( $L \leftrightarrow \gamma + \alpha$ , 495–475 K), e2-U ( $L \leftrightarrow \beta + \alpha$ , 495–585 K), p1-U ( $L \leftrightarrow \beta + \epsilon$ , 723–585 K) та U-E ( $L \leftrightarrow \alpha + \epsilon$ , 585–475 K). Лінії моноваріантних рівноваг сходяться в потрійних перитектичній U та евтектичній E точках, в яких проходять рівноважні неваріантні процеси  $L+SnSe_2 \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_5+Se$  і  $L \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_5+Tl_2SnSe_3+Se$ , відповідно. Шляхом математичного моделювання встановлено координати неваріантних точок U: 59.3 мол.% Se, 23.1 мол.%  $Tl_2SnSe_3$ , 17.6  $SnSe_2$ , 585 K; E: 83.1 мол.% Se, 9.8 мол.%  $Tl_2SnSe_3$ , 7.1  $SnSe_2$ , 475 K (рис.1).

В результаті проведених досліджень вивчено фізико-хімічну взаємодію в квазіпотрійній системі  $Tl_2SnSe_3-SnSe_2-Se$ , встановлено координати неваріантних точок та детальний хід ліній моноваріантних рівноваг.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗАХ СИСТЕМИ  $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ 

Масалович О.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна  
redefine@rambler.ru

В квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$  реалізуються три сполуки з конгруентним характером плавлення:  $Tl_9BiSe_6$  (785 K),  $TlBiSe_2$  (980 K) – на перерізі  $Tl_2Se-Bi_2Se_3$  [1] та  $Tl_4PbSe_3$  (803 K) – на перерізі  $Tl_2Se-PbSe$  [2]. Також авторами [3] описані три сполуки на перерізі  $PbSe-Bi_2Se_3$ , що плавляться інконгруентно:  $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$  (948 K),  $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$  (973 K) та  $Pb_5Bi_6Se_{14}$  (993 K). Підсистеми  $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$  [1] та  $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$  [2] характеризуються утворенням неперервних рядів твердих розчинів. Згідно з [4] в системі  $TlBiSe_2-PbSe$  утворюються неперервні ряди твердих розчинів нестабільні в концентраційному діапазоні 20 – 40 мол. %  $2PbSe$  нижче 500°C. Значна різниця в структурі та параметрах елементарної комірки сполук  $TlBiSe_2$  та  $PbSe$  ставить під сумнів можливість існування неперервних рядів твердих розчинів між ними. За попередніми дослідженнями квазібінарними перерізами системи  $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$  є:  $Tl_9BiSe_6-PbSe$ ,  $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$  та  $TlBiSe_2-PbSe$  [5].

Для дослідження фазових рівноваг в системах  $Tl_9BiSe_6-PbSe$ ,  $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$  та  $TlBiSe_2-PbSe$ , було синтезовано по 9 сплавів через 10 мол.% та додатково сплави для уточнення положення точок неваріантних рівноваг та меж граничних твердих розчинів. Синтез здійснювали із попередньо синтезованих бінарних і тернарних селенідів у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Вміст ампул нагрівали зі швидкістю 50-60 K/год. до максимальної температури синтезу, що перевищувала на 40-60 K температуру плавлення вихідних речовин і витримували протягом 24 год. Гомогенізуючий відпал систем  $Tl_9BiSe_6-PbSe$  та  $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$  проводили при 700 K, системи  $TlBiSe_2-PbSe$  при 850 K протягом 336 год. Після відпалу зразки закалювали зануренням в льодяну воду. Аналіз синтезованих сплавів проводили методами диференціального-термічного (ДТА) (НТР-72, хромель-алюмелева термопара), рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН-4,  $CuK_{\alpha}$  – випромінювання) та мікроструктурного аналізів (МСА).

На основі даних ДТА, РФА и МСА були побудовані  $T$ - $x$  фазові діаграми досліджених систем.

Система  $Tl_9BiSe_6-PbSe$  характеризується протіканням двох неваріантних рівноважних процесів: евтектичного – при температурі плавлення  $Tl_9BiSe_6$  та монотектичного при 795 K. В системі утворюється  $\beta$ -граничний твердий розчин на основі  $PbSe$ , протяжність якого не перевищує 5 мол. %. В концентраційному діапазоні 7-48 мол. %.  $PbSe$  спостерігається розшарування в рідкій фазі. За даними мікроструктурного аналізу всі сплави системи є двофазними

На дифрактограмах зразків всього концентраційного діапазону спостерігались дві системи рефлексів: кубічної (на основі  $PbSe$ ) та тетрагональної (на основі  $Tl_9BiSe_6$ ) фаз. Розраховані параметри кристалічної ґратки практично не змінювалися на всьому концентраційному діапазоні.

В системі  $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$  встановлено формування неперервних рядів твердих розчинів. Їх утворення є закономірною, так як сполуки  $Tl_9BiSe_6$  та  $Tl_4PbSe_3$  мають тетрагональну структуру та дуже близькі параметри елементарної комірки. На дифрактограмах сплавів всього концентраційного діапазону спостерігалась єдина система рефлексів. Вивчення мікроструктури сплавів підтвердило їх гомогенність.

На дифрактограмах сплавів концентраційного інтервалу 45-100 мол. %  $PbSe$  системи  $TlBiSe_2-PbSe$  спостерігається єдина система рефлексів, що вказує на формування твердих розчинів на основі  $PbSe$ . Дифрактограми сплавів концентраційного інтервалу 5 - 40 мол. %  $PbSe$  характеризувались наявністю двох систем рефлексів: ромбоєдричної (на основі  $TlBiSe_2$ ) та кубічної (на основі  $PbSe$ ) фаз. За даними МСА всі зразки з вмістом  $PbSe$  менше 44 мол. % є двофазними. Система  $TlBiSe_2-PbSe$  характеризується протіканням евтектичного процесу  $L \leftrightarrow TlBiSe_2 + PbSe$  (координати неваріантної точки 950 K і 23 мол. %  $PbSe$ ) з широкою областю твердих розчинів на основі  $PbSe$ . Протяжність граничного розчину на основі  $TlBiSe_2$  не перевищує 5 мол. %.

1. М.Б. Бабанлы, Б.А. Поповкин, И.С. Замани, Р.Р. Гусейнова Фазовые равновесия в системе  $Tl-Bi-Se$  // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т.48, №12. – С. 2091-2096.
2. Т.А. Малаховская\_Росоха, М.Ю. Сабов, И.Е. Барчий, Е.Ю. Переш. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Se-PbSe$ , выращивание и свойства монокристаллов  $Tl_4PbSe_3$ .// Неорганические материалы.– 2011.– том 47, № 7.– с. 784–786.
3. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретова М.А., Нихезина И.Ю., Земсков В.С. Термоэлектрические материалы на основе промежуточных фаз в системах, образованных халькогенидами свинца и висмута // Перспективные материалы, 2009, №5, С. 5-13.
4. Гицу Д.В., Попович Н.С., Чебановский А.В. Диаграмма состояния и электрофизические свойства сплавов разреза  $TlBiSe_2 - PbSe$ . // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1980. – Т. 16, N 6. – С. 988 – 990.
5. Масалович О.О., Рак Д.М., Сабов М.Ю. Триангуляція системи  $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$  // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія хімія. – 2011р. – №25 – С. 14-16.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$ Мотря С.Ф.<sup>1</sup>, Поторій М.В.<sup>2</sup>, Милян П.М.<sup>1</sup>, Товт В.В.<sup>1</sup><sup>1</sup> НДІ фізики і хімії твердого тіла, ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, Ужгород, Україна<sup>2</sup> ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, Ужгород, Україна

e-mail: pet-milyan@yandex.ru

Серед складних неорганічних сполук значний науковий інтерес в останнє десятиріччя виявляється до тетраарних сполук типу  $\text{Me}^I\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ , де  $\text{Me}^I$ -Cu, Ag;  $\text{Me}^{\text{III}}$ -In, Sb, Bi, Cr. Одним із напрямків дослідження цих сполук є вивчення фізико-хімічної взаємодії в системах  $\text{Me}^I\text{Me}^{\text{III}}\text{S}_2(\text{Se}_2)$ - $\text{P}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$  та побудова відповідних діаграм стану. Результати досліджень визначають характер утворення цих сполук і на цій основі можна розробити науково-обґрунтовані методи вирощування їх монокристалів.

Дане повідомлення стосується дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$ . За одержаними результатами побудувати відповідну діаграму стану та різними фізико-хімічними методами ідентифікувати тетраарну сполуку  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ .

Для синтезу сплавів системи  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$  у якості вихідних компонентів використовували стехіометричні кількості високочистих елементарних компонентів. Одержання сплавів проводили однотемпературним методом синтезу у вертикальній печі шахтного типу. Під час синтезу проводились довготривалі температурні витримки при 670, 900 та 1000 К. При максимальній температурі (1000 К) шихту витримували протягом 10 діб. Для запобігання сублімації легких компонентів, що утворюються в процесі синтезу, верхній кінець ампули підтримували при температурі на 50 градусів вище, ніж у зоні реакції. Гомогенізуючий відпал одержаних сплавів проводили при 670 К протягом 15 діб. Для побудови діаграми стану системи  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$  було синтезовано 9 сплавів з інтервалом концентрацій 5-10 мол. %. Синтезовані сплави були однорідні, компактні, темно-сірого кольору з металевим блиском.

Синтезовані сплави були досліджені методом диференційно-термічного аналізу, за результатами якого була побудована діаграма стану системи  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{P}_2\text{Se}_4$  на ділянці до 50 мол. %  $\text{P}_2\text{Se}_4$ . Встановлено, що тетраарна сполука  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  утворюється за перитектичною реакцією при температурі  $818 \pm 5$  К. Перитектична точка відповідає складу 83 мол. %  $\text{AgBiSe}_2$ . Евтектична горизонталь в дослідженій системі лежить при  $774 \pm 5$  К, а склад евтектики між  $\text{AgBiSe}_2$  та  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  має координату 87 мол. %  $\text{AgBiSe}_2$ . На діаграмі спостерігається також горизонталь при  $593 \pm 5$  К, яка відповідає відомому поліморфному перетворенню тернарної сполуки  $\text{AgBiSe}_2$ .

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що сполука  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  кристалізується в просторовій групі  $R\bar{3}$  з параметрами комірки  $a=6.644$ ;  $c=39.636$  Å;  $Z=6$ ,  $V_{\text{комірки}}=1524.1$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_R=5.57$  г/см<sup>3</sup>.

Питома вага  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ , визначена пікнометричним методом, складає 5.54 г/см<sup>3</sup>.

**О ВЗАИМОСВЯЗИ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ  $Tl_4V^{IV}C_3$  И  $Tl_9V^VC_6$   
( $V^{IV} - Sn, Pb$ ;  $V^V - Sb, Bi$ ;  $C - S, Se, Te$ ) СО СРЕДНИМ ЗАРЯДОМ ЯДЕР**

Переш Е.Ю.<sup>1</sup>, Малаховская Т.О.<sup>1,2</sup>, Козьма А.А.<sup>2</sup>, Сабов М.Ю.<sup>1</sup>, Габорец Н.И.<sup>1,2</sup>, Кун А.В.<sup>1</sup>, Зубака О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кафедра неорганической химии, ГВНЗ «Ужгородский национальный университет», Ужгород, Украина

<sup>2</sup>НИИ Физики и химии твердого тела, ГВНЗ «Ужгородский национальный университет», Ужгород, Украина

Соединения типа  $Tl_4V^{IV}C_3$  (I) и  $Tl_9V^VC_6$  (II) ( $V^{IV} - Sn, Pb$ ;  $V^V - Sb, Bi$ ;  $C - S, Se, Te$ ), равно как и ряд других, кристаллизуются в структурном типе  $Tl_5Te_3$ . С кристаллической точки зрения рассматриваемые соединения можно вывести из бинарных селенида (теллурида) формульного состава  $Tl_3(Se,Te)_3$ , поскольку в них, согласно [1,2] таллий существует в двух разных валентных состояниях:  $Tl(I)$  и  $Tl(III)$ .

К настоящему времени синтезированы все халькогениды типа I, а также селениды и теллуриды типа II, изучены их некоторые физико-химические и электрофизические свойства (Табл.1). Сведения о получении и исследовании свойств соединений  $Tl_9Sb(Bi)S_6$  в литературе отсутствуют.

Таблица 1

Соединение	ПГ	$T_{пл}$ , К	$Z_{cp}$	$Z_T \cdot 10^{-3}$ , К
$Tl_4SnS_3$	P4/ncc	623	129	2,2 (420 К)
$Tl_4SnSe_3$	P4/ncc	706	147	1,5 (545 К)
$Tl_4SnTe_3$	I4/mcm	817	165	1,07 (495 К)
$Tl_4PbS_3$	I4/mcm*	700*	140	2,4*
$Tl_4PbSe_3$	P4/ncc	803	158	2,1 (401 – 411 К)
$Tl_4PbTe_3$	I4/mcm	870	176	1,8 (503 К)
$Tl_9SbSe_6$	I4/mcm	725	152	<1,5 (410 К)
$Tl_9SbTe_6$	I4/mcm	797	170	0,7 (591 К)
$Tl_9BiSe_6$	I4/mcm	786	157	1,53 (590 К)
$Tl_9BiTe_6$	I4/mcm	805	176	1,46 (590 К)

Примечание: \* - прогноз

Многие из этих соединений привлекают внимание с практической точки зрения, в частности, как эффективные среднетемпературные термоэлектрические материалы. Химическая связь в этих соединениях металлически-ионно-ковалентная [3].

Обобщение полученных и имеющихся литературных данных, установление корреляции некоторых физико-химических и электрофизических параметров тройных халькогенидов рассматриваемого типа с различными факторами представляют определенный научный интерес как с точки зрения получения новых однопольных функциональных материалов, так и для прогноза параметров известных или еще не синтезированных соединений.

В настоящей работе рассмотрена взаимосвязь некоторых физико-химических и электрофизических параметров халькогенидов типа  $Tl_4V^{IV}C_3$  и  $Tl_9V^VC_6$  со средними значениями зарядов их ядер ( $Z_{cp}$ ). Установлена прямолинейная зависимость температуры плавления, значений термоэлектрической добротности (в интервале температур 400 – 600 К) и ширины запрещенной зоны соединений рассматриваемого типа. Дан прогноз возможных значений этих параметров для соединений  $Tl_4PbS_3$ ,  $Tl_9Bi(Sb)S_6$ .

Исходя из установленных закономерностей высказаны предположения об отношении еще не синтезированных соединений ( $Tl_9BiS_6$ ,  $Tl_9SbS_6$ ) к структурному типу  $Tl_5Te_3$  с пространственной группой P4/ncc.

1. Wolfing B., Kloc C., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds  $Tl_9 - X - Q_6$  (X = antimony, bismuth; Q = selenium, tellurium) // 18 th International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA, 08 - 09.02.1999. – P. 546 - 549.
2. Cerny R., Joubert I.M., Filinchuk Y., Feutelais Y. // Acta Crystallogr. C. – 2002. – V.58, N5. – P.163-165.
3. Козьма А.А., Барчий І.С., Переш Є.Ю., Кун Г.В. Природа хімічного зв'язку у сполуках системи  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$  // Вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2010. Вип.24. – С. 107 - 110.

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ $\text{Cu}(\text{Ag}, \text{Tl})\text{InSe}_2 - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$

Піскач Л.В., Віскунець Л.М., Фічук К.С., Тарасюк І.В., Сливка В.А.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна  
e-mail: lyuda0760@ukr.net

Сполуки  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\text{TlInSe}_2$  – ізоелектронні аналоги відомих напівпровідників груп  $A^3B^5$  і  $A^2B^6$ . Вони є перспективними матеріалами для розробки на їх основі приймачів випромінювання для видимої, ближньої-ІЧ та рентгенівської областей спектра, а також для сонячних елементів з високим ККД. Селеноіндат талію  $\text{TlInSe}_2$  відноситься до групи напівпровідникових сполук з шаруватою структурою та є сегнетоелектриком. Інтерес до цієї сполуки обумовлений також сильною анізотропією фізичних властивостей.

В літературі є відомості щодо дослідження характеру взаємодії у квазіподвійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{InSe}_2 - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$ . Системи  $\text{TlInSe}_2 - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$  не вивчалися.

Тому метою роботи є встановлення фазових рівноваг у талієвмісних системах.

$\text{TlInSe}_2$  плавиться конгруентно при температурі 1053 К і кристалізується в тетрагональній ґратці типу  $\text{TlSe}$ , просторова група симетрії  $I4/mcm$ . Усі бінарні селеніди – конгруентні сполуки з температурами плавлення 1520 (ZnSe), 1239 (CdSe), 1022 К (HgSe), можуть існувати в структурах сфалериту (ПГ  $F-43m$  для ZnSe, CdSe, HgSe) чи вюрцити (ПР  $P6_3mc$  для ZnSe, CdSe).

Для дослідження взаємодії компонентів у системах отримано 35 зразків. Компоновку шихти проводили з простих речовин високої чистоти та попередньо синтезованого HgSe. Синтез проводився сплавленням розрахованих кількостей компонентів у вакуумованих до  $10^{-3}$  Па кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 1000–1350 К залежно від складу зразків. Всі сплави відпалювались при 620 К протягом 250 год, після чого проводилось їх загартування в холодній воді.

Дослідження здійснювали методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. Запис кривих ДТА проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey з використанням комбінованої Pt/Pt-Rh термопари, РФА здійснювали за порошкограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН 4-13 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, крок сканування –  $0,05^\circ$ , час експозиції – 5 с).

Для вихідних сполук було проведено ідентифікацію і визначено експериментальні параметри елементарних комірок. Зафіксовано, що: ZnSe та HgSe індексуються в структурі сфалериту (ПГ  $F-43m$ ,  $a = 0,56612$  та  $0,60784$  нм відповідно, CdSe – в структурі вюрцити (ПГ  $P6_3mc$ ,  $a = 0,42994$ ,  $c = 0,70104$  нм),  $\text{TlInSe}_2$  – в структурі  $\text{TlSe}$  (ПР  $I4/mcm$ ,  $a = 0,80766$ ,  $c = 0,68417$  нм), що узгоджується з літературними даними [1, 2].

За результатами проведених досліджень встановлено, що системи  $\text{TlInSe}_2 - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$  є евтектичного типу. Координати нонваріантних процесів  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ : 22 мол. % ZnSe (975 К), 23 мол. % CdSe (940 К), 5 мол. % HgSe (843 К). На основі вихідних компонентів при 620 К утворюються тверді розчини до 5 мол. %, на основі CdSe розчинність має протяжність  $\sim 7$  мол. %.

Купрумо- та аргентумовмісні селеноіндатні перерізи  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{InSe}_2 - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$  характеризуються утворенням протяжних твердих розчинів на основі бінарного селеніду зі структурою сфалериту чи вюрцити (при 870 К для цинко- та кадмієвмісних і 670 К для меркурієвмісних систем). Їх можна розділити на дві групи. Перша група включає перерізи, для яких характерна необмежена розчинність при відповідних температурах у рідкому та твердому станах (перший тип за класифікацією Розебома). Нараховується три системи, де потрібні сполуки  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{InSe}_2$  володіють високотемпературною модифікацією, що ізоструктурна бінарному селеніду. Отже, на цих перерізах стабілізуються ВТ модифікації  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{InSe}_2$  із структурою сфалериту. Представниками цієї групи є системи  $\text{CuInSe}_2 - \text{ZnSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2 - \text{HgSe}$  і  $\text{AgInSe}_2 - \text{ZnSe}$ . До другої групи належать перерізи з обмеженою розчинністю в твердому стані і утворенням проміжних фаз. Це дві системи евтектичного типу (п'ятий типу за Розебомом):  $\text{AgInSe}_2 - \text{CdSe}$  і  $\text{AgInSe}_2 - \text{HgSe}$  та одна система з утворенням інконгруентної проміжної фази змінного складу на основі  $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$ . Більшою здатністю утворювати тверді розчини володіють  $\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$ . В системах  $\text{CuInSe}_2 - \text{HgSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2 - \text{ZnSe}$  та  $\text{AgInSe}_2 - \text{ZnSe}$  розчинність на їх основі є найбільшою і сягає 64, 62 та 55 мол. % відповідно. В системах  $\text{AgInSe}_2 - \text{CdSe}$ ,  $\text{AgInSe}_2 - \text{HgSe}$  та  $\text{CuInSe}_2 - \text{CdSe}$  вона є меншою –  $50 \rightarrow 33 \rightarrow 9$  мол. % бінарного селеніду. У системі  $\text{AgInSe}_2 - \text{ZnSe}$  в межах твердого розчину на основі ZnSe має місце політипія. В залежності від складу та температури відпалу спостерігаються різні політипи або, частіше, їх одночасна присутність. На основі потрібних сполук  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{InSe}_2$  тверді розчини є меншими та мають тенденцію при заміні  $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$  до зниження: у купрумовмісних системах складають 26, 15, 7 мол. %, в аргентумовмісних – 12, 9, 8 мол. % відповідно.

1. Mueller D. Über ternäre Thalliumchalcogenide mit Thalliumselenidstruktur / D. Mueller, G. Eulenberger, H. Hahn // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1973. – № 398. – P. 207–220.

2. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Порецкая – М.: Наука, 1975. – 219 с.

СИСТЕМИ  $TlInS_2 - Si(Ge, Sn)S_2$ 

Піскач Л.В., Цісар О.В., Мозолук М.Ю.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна  
e-mail: lyuda0760@ukr.net

Дослідження впливу бінарних халькогенідів Si, Ge, Sn (IV) на потрійні шаруваті талій(I) індій (галій) (III) халькогеніди відкриває можливість отримання нових тетрарних фаз та твердих розчинів, що кристалізуються в різних структурах. Аналіз даних щодо взаємодії в аналогічних Cu- та Ag-вмісних системах свідчить, що більшість тетрарних фаз утворюються саме на перерізах  $A^I C^{III} X_2 - D^{IV} X_2$  ( $A^I - Cu, Ag; C^{III} - Al, Ga, In; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se, Te$ ) при співвідношеннях 2:1, 1:1, 1:3 вихідних компонентів. Найбільш типовими для них є сполуки еквімолярного складу. На сульфідних перерізах з Індієм  $Cu(Ag)InS_2 - Si(Ge, Sn)S_2$  встановлено існування сполук:  $Cu_2In_2SiS_6$ ,  $CuInGeS_4$ ,  $CuInSnS_4$ ,  $Ag_2In_2SiS_6$ ,  $Ag_2In_2GeS_6$  та  $AgInSnS_4$ . В літературі відсутні відомості щодо дослідження характеру взаємодії у квазіподвійних системах  $TlC^{III}X_2 - D^{IV}X_2$ , однак відомо, що синтезом із бінарних та елементарних компонентів отримано ряд сполук складу  $TlC^{III}D^{IV}S_4$ :  $TlInSiS_4$ ,  $TlInGeS_4$ ,  $TlGaSiS_4$ ,  $TlGaGeS_4$ ,  $TlAlGeS_4$  [1]. Серед тернарних сполук типу  $TlC^{III}X_2$  найбільш вивченим є талій-індієвий дисульфід  $TlInS_2$ . По фундаментальних властивостях його відносять до сегнетоелектриків-напівпровідників, що активно досліджуються в плані виявлення особливостей низки фазових перетворень як першого, так і другого роду, які контролюють електричні та оптичні процеси в шаруватих кристалах. Певну перспективу в цьому плані мають і тверді розчини на основі  $TlInS_2$ .

Представлені результати стосуються встановлення характеру взаємодії у системах  $TlInS_2 - Si(Ge, Sn)S_2$ .

Сполука  $TlInS_2$  плавиться конгруентно при 1048 К і володіє поліморфним перетворенням при 803 К. Відомо п'ять стабільних структурних модифікацій цієї сполуки – моноклінна, гексагональна, ромбічна, тетрагональна та триклінна.

Силіцій, германій та станум (IV) сульфіді плавляться конгруентно:  $SiS_2$  при 1325 К,  $GeS_2 - 1123$  К,  $SnS_2 - 1143$  К. Для  $SiS_2$  знайдено дві модифікації – ромбічна й тетрагональна, в основі яких присутні протяжні ланцюгові утворення.  $GeS_2$  при 793 К має поліморфне перетворення. Синтезовано та досліджено низко- і високотемпературна модифікації цієї сполуки, які в залежності від умов отримання можуть існувати в чотирьох стабільних структурах – тетрагональній, ромбічній й двох моноклінних.  $SnS_2$  кристалізуються в структурі типу  $CdI_2$ .

Синтез зразків досліджуваних систем здійснювали однотемпературним методом шляхом сплавлення стехіометричних кількостей простих речовин високого ступеня чистоти у вакуумованих до  $10^{-3}$  Па кварцових ампулах.

Ідентифікацію та дослідження проводили методами термографічного (ДТА) рентгенівського фазового (РФА) та рентгеноструктурного (РСА) аналізів.

Система  $TlInS_2 - SiS_2$  досліджена в межах 0–80 мол. %  $SiS_2$  через значну гігроскопічність зразків. При 1025 К за синтетичним трифазним процесом дві рідкі фази взаємодіють з утворенням сполуки  $TlInSiS_4$ , для якої при 800 К характерне поліморфне перетворення.  $Tl_2In_2GeS_6$  та  $TlInGe_2S_6$  утворюються інконгруентно за перитектичними реакціями  $L_1 + TlInSiS_4 \leftrightarrow Tl_2In_2SiS_6$  при 850 К та  $L_2 + TlInSiS_4 \leftrightarrow Tl_2In_2SiS_6$  при 867 К. У системі існують тверді розчини на основі високо-та низькотемпературної модифікацій  $TlInS_2$ , при 670 К розчинність сягає 12 мол. %  $SiS_2$ .

Діаграма стану квазібінарної системи  $TlInS_2 - GeS_2$  характеризується утворенням чотирьох тетрарних фаз при співвідношенні компонентів 1:3, 1:2, 1:1 та 2:1. Еквімолярна сполука плавиться конгруентно при 906 К.  $TlInGe_2S_6$  і  $TlInGe_3S_8$  утворюються за перитектичними процесами  $L + \beta' \leftrightarrow TlInGe_3S_8$  при 945 К та  $L + TlInGe_3S_8 \leftrightarrow TlInGe_2S_6$  при 926 К.  $Tl_2In_2GeS_6$  є крайнім випадком перитектичної взаємодії  $L + \alpha \leftrightarrow Tl_2In_2GeS_6$  при 908 К. На основі VT- та HT-модифікацій  $TlInS_2$  існують  $\alpha$ - та  $\alpha'$ - тверді розчини, а на основі  $GeS_2 - \beta$ - та  $\beta'$ -тверді розчини. При 670 К їх протяжність не перевищує 10 мол. %  $GeS_2$  та 5 мол. %  $TlInS_2$ .

У системі  $TlInS_2 - SnS_2$  утворюється сполука складу  $TlInSn_3S_8$ , що плавиться інконгруентно при 988 К за перитектичним процесом  $L + SnS_2 \leftrightarrow TlInSn_3S_8$ . Крім неї, в системі утворюється значна область твердих розчинів, протяжність яких становить 0–52 мол. %  $SnS_2$  при 670 К. Межі визначено за зміною періодів елементарної гексагональної комірки. При утворенні  $\alpha'$ -твердого розчину між ізоструктурними  $TlInSn_4$  та HT-модифікацією  $TlInS_2$  на кривих ліквідуса і солідуса спостерігається максимум при 1030 К. На основі VT-модифікації  $TlInS_2$   $\alpha$ -твердий розчин сягає 12 мол. %  $SnS_2$  при евтектичній температурі.

Згідно [1]  $TlInSiS_4$  та  $TlInGeS_4$  ізоструктурні, кристалізуються в ромбічній сингонії: ПГ  $Pbnm$  з параметрами  $a = 1,1740$ ,  $b = 1,7038$ ,  $c = 0,7285$  нм і  $a = 1,1700$ ,  $b = 1,6940$ ,  $c = 0,7353$  нм відповідно. Методом монокристалу встановлена кристалічна структура сполуки  $TlInGe_3S_8$ : моноклінна сингонія, ПГ  $P2_1/a$  ( $a = 0,67245(2)$ ,  $b = 3,8077(1)$ ,  $c = 0,67922(2)$  нм,  $\beta = 90,616(2)^\circ$ ,  $Z = 5$ ).

1. Nakamura Y. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides  $Tl-III-IV-S_4$  (III=Al, Ga, In; IV=Si, Ge) / Y. Nakamura, I. Nakai, K. Nagashima // Mater. Res. Bull. – 1984. – V. 19. – P. 563–570.

КВАЗИПОТРІЙНА СИСТЕМА  $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 

Погодін А.І., Кохан О.П., Барчій І.Є., Стасюк Ю.М.

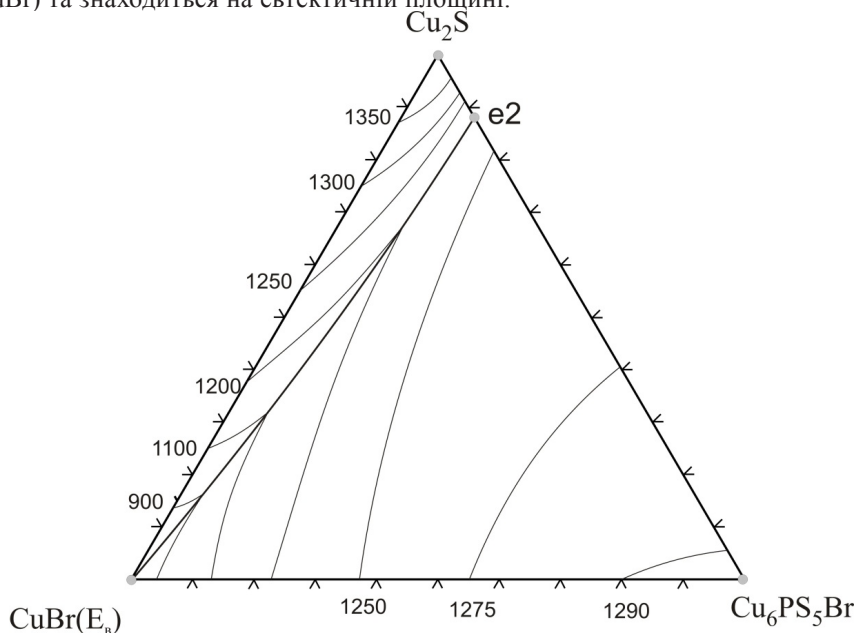
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна  
e-mail: frics@mail.ru

Одним із можливих шляхів пошуку нових функціональних матеріалів є дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем, вивчення фазових рівноваг у системах за участю складних речовин, визначення концентраційних меж існування твердих розчинів. Такі дослідження можуть стати надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями. Актуальною задачею є дослідження взаємодії у системах за участю складних халькогенідів та галогенідів з високою йонною провідністю у твердому стані.

Характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{CuBr}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  досліджували методами ДТА та РФА. Система характеризується евтектичним типом взаємодії (рис.1). Систему утворюють три квазіподвійні системи евтектичного типу:  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (евтектика – 12 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , 1223 К),  $\text{CuBr}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та  $\text{CuBr}-\text{Cu}_2\text{S}$  (евтектики вироджені в точці плавлення  $\text{CuBr}$ , 758 К).

Ліквідус складається із двох полів первинної кристалізації:  $\beta'$ -кристалів (обмежено лініями  $\text{Cu}_2\text{S}-e2-\text{CuBr}(E_B)-\text{Cu}_2\text{S}$ ),  $\gamma'$ -кристалів (обмежено лініями  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}-e2-\text{CuBr}(E_B)-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ), які перетинаються вздовж лінії моноваріантної рівноваги  $e1-\text{CuBr}(E_B)$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow \beta' + \gamma'$ ).

Детальний хід лінії моноваріантної рівноваги визначали за допомогою поліноміального аналізу. Рівноважний процес на лінії моноваріантної рівноваги відбувається в інтервалі температур 1223–758 К ( $e2-\text{CuBr}(E_B)$ ). Моноваріантний процес завершується в точці неваріантної рівноваги, що відповідає виродженій евтектиці  $E_B$  ( $L \leftrightarrow \alpha'' + \beta' + \gamma'$ ) (точка плавлення  $\text{CuBr}$ ) та знаходиться на евтектичній площині.

Рис.1. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 

Процес первинної кристалізації у потрійній конденсованій системі є моноваріантним ( $C=K-\Phi+1=3-3+1=1$ ) і проходить в об'ємах, яких за кількістю компонентів є два:  $L+\beta'+\alpha''$ ,  $L+\gamma'+\alpha''$ . Дані об'єми зверху обмежені поверхнею ліквідусу, а знизу – евтектичною площиною. Об'єм вторинних виділень  $L+\beta'+\gamma'$  утворюється стороною конодного трикутника, яка рухається від евтектичної горизонталі квазіподвійної системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у напрямку виродженої евтектики  $E_B$  та обмежується знизу евтектичною площиною.

Солідус системи утворюється двома поверхнями кінця кристалізації  $\beta'$ -кристалів (на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) та  $\gamma'$ -кристалів (на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ), поверхні закінчення сумісної кристалізації  $\beta'+\gamma'$ , а також поверхні третинної кристалізації  $\alpha''+\beta'+\gamma'$  (евтектична площина). За температур нижчих температури виродженої евтектики 758 К знаходяться площини, які відповідають поліморфним перетворенням  $\gamma'-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} \leftrightarrow \gamma-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (730 К),  $\alpha''-\text{CuBr} \leftrightarrow \alpha'-\text{CuBr}$  (725 К),  $\alpha'-\text{CuBr} \leftrightarrow \alpha-\text{CuBr}$  (650 К) та  $\beta'-\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \beta-\text{Cu}_2\text{S}$  (700 К). Всі процеси проходять з пониженням температури (евтектоїдний процес).

Області гомогенності на основі  $\text{CuBr}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  не перевищують 10 мол.% при температурі відпалу. Утворення нових проміжних складних сполук у системі не зафіксовано.

ПРОВІДНІСТЬ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ФТОРИДІВ СИСТЕМИ  $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ Погоренко Ю.В.<sup>1</sup>, Пшеничний Р.М.<sup>2</sup>, Омельчук А.О.<sup>1</sup><sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна<sup>2</sup>Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка, Суми, Україна

e-mail: pogorenko1991@mail.ru

Одним з важливих напрямків розвитку хімії та технології неорганічних матеріалів є пошук нових сполук з високою йонною провідністю при відносно невисоких температурах. Особливості переносу заряду та маси в таких сполуках відкривають привабливі перспективи для створення високоефективних електрохімічних пристроїв різного функціонального призначення. Так, фторидпровідні сполуки можуть бути використані для створення електродних та електролітних матеріалів перезаряджуваних хімічних джерел струму, іон-селективних електродів, сенсорів, електрохімічних генераторів високочистого фтору, паливних елементів, тощо.

У даному повідомленні представлені результати досліджень із синтезу та транспортних властивостей твердих розчинів гетеровалентного заміщення на основі сполук  $\text{PbSnF}_4$  та  $\text{YF}_3$ .

Синтез проводили в два етапи. Спочатку методом спікання при 973 К отримували гетеровалентні тверді розчини в системі  $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3$ . Останні кристалізуються у флюоритовому структурному типі як і вихідний  $\beta\text{-PbF}_2$ . При цьому відбувається збільшення концентрації міжвузлових іонів фтору в кристалічній ґратці дифториду свинцю та одночасне зменшення їхньої кількості в звичайних позиціях, що збільшує йонну провідність відповідних фаз. На другому етапі синтезовані тверді розчини сплавили з еквімолярною кількістю дифториду олова. Методами рентгенофазового та хімічного аналізу встановлено, що сполуки складу  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$  утворюються в інтервалі концентрацій  $\text{YF}_3$   $0 < x \leq 0,17$ .

Мостовим методом при частоті 70 кГц досліджено йонну провідність отриманих зразків в інтервалі температур 300 – 573 К. Температурні залежності провідності синтезованих фаз характеризуються двома прямолінійними ділянками, які задовільно апроксимуються рівнянням прямої в координатах  $\lg \sigma - 1/T$  (Рис.).

Встановлено, що при незначному ( $x \leq 0,03$ ) заміщенні йонів  $\text{Pb}^{2+}$  іонами  $\text{Y}^{3+}$  електропровідність синтезованих зразків сполук  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$  менша (майже на порядок величини) у порівнянні з провідністю  $\text{PbSnF}_4$ . Зразок складу  $0,91\text{PbF}_2 - 0,09\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$  має приблизно однакові із стехіометричною сполукою  $\text{PbSnF}_4$  значення провідності у високотемпературній області та аналогічний характер залежності від температури. В міру подальшого зростання вмісту трифториду ітрію ( $x \geq 0,1$ ) електропровідність зростає.

Найбільшим значенням іонної рухливості характеризується зразок складу  $0,87\text{PbF}_2 - 0,13\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ , який у високотемпературній області має провідність на порядок величини більшу, ніж у  $\text{PbSnF}_4$ .

У зразках системи  $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ , починаючи з  $x = 0,11$ , різко змінюється характер температурної залежності електропровідності у порівнянні з вихідною сполукою та зразками, де  $x = 0,03; 0,05; 0,09$ . Так, фази з більшим вмістом  $\text{YF}_3$  мають менші значення енергії активації йонної рухливості у високотемпературній області, а фази з меншим вмістом трифториду ітрію у низькотемпературній. Така залежність може свідчити на користь того, що провідність синтезованих фаз реалізується головним чином за рахунок міжвузлових аніонів фтору флюоритової матриці.

Таким чином, отримані результати дають підстави вважати, що шляхом гетеровалентного заміщення катіонів  $\text{Pb}^{2+}$  катіонами  $\text{Y}^{3+}$  можна покращити транспортні властивості стехіометричної сполуки  $\text{PbSnF}_4$ . Найвищі значення питомої провідності в діапазоні температур 300 – 570 К, які дозволяють рекомендувати їх до використання в електрохімічних пристроях різного типу мають зразки сполук складу  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$  при  $0,11 \leq x \leq 0,17$ .

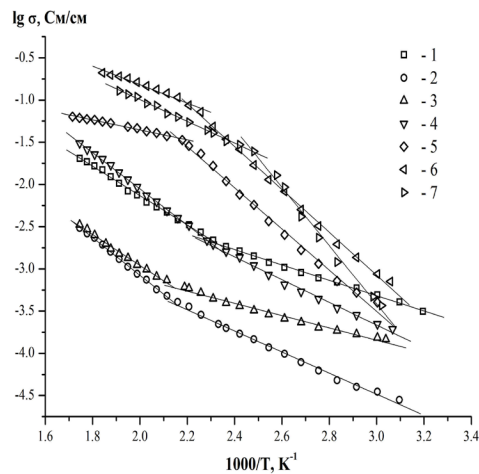


Рис. Температурні залежності провідності синтезованих фаз системи  $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ :  $x = 0$  (1); 0,03 (2); 0,05 (3); 0,09 (4); 0,11 (5); 0,13 (6); 0,17 (7)

## НАПРАВЛЕННИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

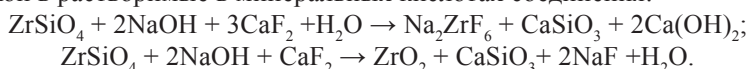
Рудковская Л.М., Павленко Т.В., Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: pavlenkoktv@gmail.com*

Разработка и создание новых функциональных неорганических материалов является одним из приоритетных направлений исследований современной науки и техники, поскольку без них невозможен дальнейший научно-технический прогресс. Среди многообразия неорганических соединений, используемых для создания новых функциональных материалов, особый интерес представляют фазы переменного состава на основе оксидов циркония и церия  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x = 0,0-1,0$ ). Их используют, в частности, для изготовления высокоэффективных трехмаршрутных катализаторов нейтрализации выхлопных автомобильных газов, твердых электролитов топливных элементов, люминесцентных и оптических материалов с невысоким коэффициентом потерь, накопителей и хранителей кислорода и т.д.

В настоящем сообщении представлены результаты, полученные при разработке гидротермального метода синтеза наноструктурных порошкообразных твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ . В качестве источника соединений циркония использованы продукты переработки отечественного циркониевого сырья, по природным запасам которого Украина занимает третье в мире место.

Уникальность разрабатываемого в ИОНХ НАН Украины процесса состоит в том, что впервые для переработки цирконового концентрата применено гидротермальное разложение его в высокощелочной среде в присутствии фторида кальция. Химические процессы, протекающие в гидротермальных условиях, позволяют достаточно легко и быстро перевести циркон в растворимые в минеральных кислотах соединения:



Различие в фазовом и химическом составе продуктов разложения зависит от концентрации NaOH в исходных растворах вскрытия циркона. Для разложения использовали щелочные растворы с концентрацией 200 – 800 г/дм<sup>3</sup> NaOH. Цирконийсодержащие продукты разложения растворяли в слабых минеральных кислотах и после соответствующей подготовки использовали для синтеза твердых растворов. В качестве источника соединений церия использовали реактивный нитрат церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Гомогенное осаждение гидроксосоединений церия и циркония проводили в 0,5 М растворе гексаметилентетрамина (ГМТА) при термостатировании 70 – 80°C в течение 5-6 часов и непрерывном перемешивании. Полученные осадки тщательно промывали и в виде суспензии помещали в автоклавы. Гидротермальный синтез твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  проводили в температурном интервале 180 – 300°C в течение 2 – 4 часов.

Были получены твердые растворы  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  с различной концентрацией диоксида циркония ( $x = 10-60$  мол. %  $ZrO_2$ ).

Согласно данным РФА все синтезированные образцы были однофазными, отвечали кристаллической структуре флюорита. Дифракционные максимумы, соответствующие оксо- и гидроксосоединениям на дифрактограммах отсутствовали. По мере увеличения концентрации диоксида циркония в твердом растворе от 0 до 60 мол. % наблюдалось смещение положения дифракционных максимумов в сторону больших углов, что свидетельствует о вхождении ионов циркония в кристаллическую решетку диоксида церия. Полученные зависимости параметра элементарной ячейки нанокристаллических твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  от содержания диоксида циркония описываются правилом Вегарда. Отмечено, что параметры кристаллической решетки твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ , синтезированных с использованием в качестве исходных цирконийсодержащих соединений продуктов гидротермального разложения отечественного циркониевого сырья имеют большие значения, чем аналогичные фазы, синтезированные из реактивов. Это свидетельствует о вхождении ионов кальция в кристаллическую решетку твердого раствора. Химический анализ таких твердых растворов подтверждает наличие в них кальция.

Исследовано влияние природы осадителя гидроксосоединений церия и циркония (ГМТА, гидроксид аммония), а также продолжительности периода старения аморфных соединений на процесс кристаллизации твердых растворов и дисперсность полученных порошков. Твердые растворы, полученные из гидроксосоединений церия и циркония, образовавшихся в уротропине, имеют меньший размер частиц, чем осажденные в аммиаке.

Установлено существенное влияние концентрации диоксида циркония в твердом растворе на размер частиц синтезированных нанопорошков. Так, при увеличении концентрации  $ZrO_2$  от 10 до 60 мол.% средний размер частиц, определенный по формуле Шеррера, уменьшается с 13 до 5,6 нм. Синтезированные твердые растворы  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  с высокой концентрацией диоксида циркония повышают термическую стабильность твердого раствора, препятствуют агрегации наночастиц, улучшают каталитические свойства церийсодержащих катализаторов.

### ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ - $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

Сабов В.І., Фриган І.І., Поторій М.В., Сабов М.Ю., Барчій І.Є.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна  
e-mail: vitasabov@gmail.com

За останні десятиріччя на кафедрі неорганічної хімії УжНУ інтенсивно вивчалися тернарні та тетрарні гексатіо(-селено)дифосфати різних металів. Взаємозв'язок між цими сполуками виражається в тому, що два катіони двовалентних металів у сполуках типу  $\text{Me}^{\text{II}}\text{P}_2\text{X}_6$  замінено на катіони ( $\text{Me}^+ + \text{Me}^{\text{III}}$ ), зберігаючи при цьому ізоелектронність та аніон ( $\text{P}_2\text{X}_6$ )<sup>-4</sup> з (P-P) зв'язками.

На сьогодні більш вивченими є шаруваті кристали  $\text{CuMe}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ , де  $\text{Me}^{\text{III}}$  – In, Cr. Так, виявлено, що кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  є прикладом колінеарних двограткових сегнетоелектричних сполук, в яких реалізується фазовий перехід типу «порядок-безпорядок» при  $T = 315$  К. Що стосується тетрарних гексатіо(-селено)дифосфатів талію, то вони поки що є маловивченими.

Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ - $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ . Наявність спільних катіонів та аніонів в цих сполуках, однаковий стехіометричний склад, подібність кристалічних структур вказують на те, що в даній системі можна очікувати утворення між ними твердих розчинів з проміжними властивостями.

Згідно літературних даних,  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  кристалізуються в моноклінній сингонії, для  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  відомі дві поліморфні модифікації (таблиця 1).  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  плавиться інконгруентно при 777 К,  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  плавиться конгруентно при 720 К.

Таблиця 1

Кристалографічні параметри вихідних сполук (за літературними даними)

Сполука	Просторова група	Z	Параметри ґратки			
			a	b	c	$\beta$
$\alpha$ - $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$	P 2 <sub>1</sub> /c	4	a= 12.5390	b= 7.4990	c= 12.2480	$\beta$ = 113.7310
$\beta$ - $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$	P 2 <sub>1</sub> /c	8	a= 12.2500	b= 7.5518	c= 22.8340	$\beta$ = 97.6500
$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$	P 2 <sub>1</sub>	2	a= 6.8430	b= 7.8410	c= 9.9850	$\beta$ = 90.7700

Синтез вихідних четвертих сполук здійснювали з елементарних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні. Синтез проводився у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах за наступних умов: протягом 5 годин піднімали температуру в печі до 670 К і витримували при цій температурі протягом 12 годин. Далі протягом 5 годин нагрівали ампулу до 950 К і витримували 2 доби. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 593 К протягом 5 діб.

Ідентифікацію отриманих сполук здійснювали методом ДТА та РФА. Одержані в результаті дані як для  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ , так і для  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  добре узгоджувалися з літературними. Співставлення експериментальної дифрактограми  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  з розрахованими за літературними даними для її  $\alpha$ - і  $\beta$ - модифікацій, а також два ендотермічні ефекти на термограмі вказували на те, що за даних умов синтезу, одержано  $\beta$ - модифікацію  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  з інконгруентним характером плавлення.

Розраховані за експериментальними дифрактограмами параметри ґратки також добре узгоджувалися з літературними даними.

Таблиця 2.

Кристалографічні дані вихідних сполук (розраховані з експериментальних даних)

Сполука	Просторова група	Z	Параметри ґратки			
			a	b	c	$\beta$
$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$	P 2 <sub>1</sub>	2	a= 6.8306	b= 7.7927	c= 9.9700	$\beta$ = 90.8152
$\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$	P 2 <sub>1</sub> /c	8	a= 12.3109	b= 7.5836	c= 22.9980	$\beta$ = 97.4801

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ - $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  було синтезовано 9 зразків через 10 мол.%. Синтез здійснювали у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах за наступних умов: протягом доби піднімали температуру в печі до 850 К і витримували при цій температурі 48 годин. Потім повільно понизили температуру до 650 К і проводили відпал при цій температурі протягом 10 діб. Зразки загартували у холодну воду. Одержані зразки досліджували методами ДТА та РФА.

Встановлено, що даний переріз є політермічним. Квазібінарним він є лише у підсолідусній частині. Межі граничних твердих розчинів зі сторони  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  становлять до 40 молярних процентів при температурі перитектичного розкладу і звужуються приблизно до 18 мол.% при температурі відпалу. Межа граничних твердих розчинів зі сторони  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  не перевищує декількох молярних відсотків. Одержані дані підтверджуються даними, щодо зміни параметрів ґратки зразків системи  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ - $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ .

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА

Соловьева Е.Д.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: solovyovak@mail.ru*

Тонкие нанокристаллические пленки гексаферрита бария (ГФБ) М-типа являются перспективными для применения в системах высокоплотной записи с низким уровнем шумов [1], в приборах связи сверхвысоких частот (СВЧ) [2], а также для создания на их основе нового поколения многофункциональных материалов (мультиферроиков) [3]. Одним из перспективных методов получения тонких нанокристаллических пленок на основе ГФБ М-типа является золь-гель метод, который позволяет получить высокоплотные, гомогенные нанокристаллические пленки без использования дорогостоящего оборудования. Золь-гель синтез нанокристаллических высокоплотных однородных пленок зависит от многих факторов, в частности от адгезии пленкообразующих растворов к подложке (угла смачивания, вязкости геля), скорости нанесения пленки на подложку, условий термообработки и др. Поэтому целью данной работы было исследование влияния условий синтеза на структурные особенности и магнитные свойства нанокристаллических пленок ГФБ М-типа.

В процессе исследования были определены условия синтеза (а именно исходная концентрация ионов металлов, угол смачивания и вязкость), при которых можно получить термостабильные пленкообразующие растворы с хорошей адгезией к подложке поликора ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). На основании полученных результатов методом «spin-coating» синтезированы тонкие высокоплотные пленки ГФБ номинального состава с равномерным распределением ионов бария и железа. По результатам исследования микроструктуры толщина полученных пленок составляет от 200 до 400 нм (рис. 1а), а их зерна характеризуются стержнеобразной формой ( $d_{\text{ср.}}, l_{\text{ср.}} = 40 \text{ нм}, 205 \text{ нм}$ ) (рис. 1б).

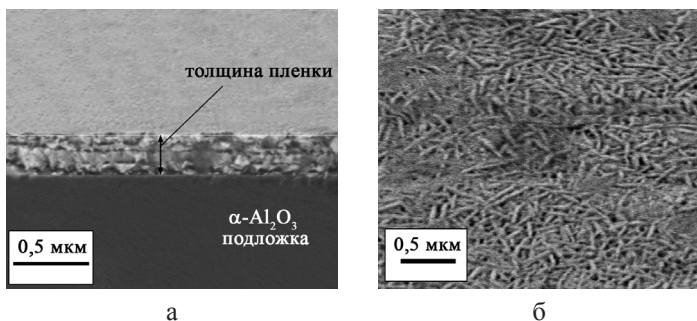


Рис.1 Микроструктура поперечного сечения (а) и поверхности пленки (б) ГФБ М-типа после термообработки при  $T = 973\text{K}$  (СЭМ).

Изучено влияние условий термообработки на микроструктуру тонких пленок ГФБ М-типа. Показано, что пленки после скоростного режима термообработки (скорость нагрева  $180^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) характеризуются анизотропией магнитных свойств (рис.2).

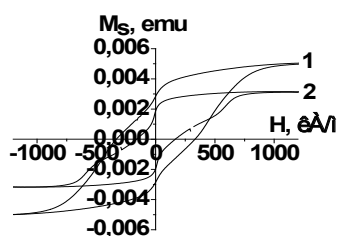


Рис.2 Петли гистерезиса тонкой пленки ГФБ М-типа толщиной 400 нм после термообработки при  $973\text{K}$  (скоростной режим нагрева).

1 и 2 - петли гистерезиса, измеренные в перпендикулярном и параллельном поверхности пленки направлениях соответственно.

Полученные пленки могут быть перспективными для применения в системах высокоплотной записи с низким уровнем шумов и в СВЧ элементах.

1. T.L. Hylton, M.A. Parker, M. Ullah, K.R. Coffey, R. Umphress, J.K. Howard, Ba-ferrite thin film media for high-density longitudinal recording, *J. Appl. Phys.*, V.75, №10, pp. 5960–5965, 1994.
2. V.G. Harris, Z. Chen, Y. Chen, S. Yoon, T. Sakai, A. Gieler, A. Yang, Y. He, K. S. Ziemer, N. X. Sun, C. Vittoria, Ba-hexaferrite films for next generation microwave devices “invited”, *J. Appl. Phys.*, V.99, pp. 08M911–08M915, 2006.
3. N.A. Frey, R. Heindl, S. Srinath, S. Srikanth, N.J. Dudley, Microstructure and magnetism in Barium Strontium Titanate (BSTO) – Barium Hexaferrite (BaM) multilayers, *Mat. Res. Bull.*, V.40, pp. 1286–1293, 2005.

## ОТРИМАННЯ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

Суслов О.М., Дурилін Д.О., Овчар О.В., Білоус А.Г.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: 06727928@ukr.net*

Тверді розчини  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BSTO) та композити на їх основі проявляють ряд цінних електрофізичних властивостей. Зокрема, на їх основі можуть бути створені перспективні нелінійні діелектрики – матеріали, електрофізичні властивості яких змінюються при прикладенні електричного поля. Нелінійні діелектрики знаходять широке застосування при розробці радіофільтрів, фазообертачів, модуляторів, та інших елементів пристроїв надвисокочастотного (НВЧ) зв'язку. [1, 2]. Такі матеріали повинні поєднувати високу діелектричну проникність ( $\epsilon \approx 500\text{--}1500$ ), низькі діелектричні втрати ( $\text{tg}\delta < 10^{-2}$ ) та високий коефіцієнт нелінійності ( $\eta_R > 10\%$ )

$$\eta_R = \frac{\epsilon(E) - \epsilon(0)}{\epsilon(E)}$$

де  $\epsilon(0)$  – діелектрична проникність при відсутності електричного поля,  $\epsilon(E)$  – діелектрична проникність при прикладеному електричному полі в широкому частотному діапазоні.

Особливий інтерес ці матеріали привертають у вигляді нанорозмірних плівок, оскільки це дозволяє як зменшити розміри кінцевих виробів, так і знизити в них керуючі напруги. В літературі відомо багато прикладів отримання композитів на основі BST. Зокрема, суттєвого зниження діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$ ) при незначному зниженні коефіцієнта нелінійності ( $\eta_R \sim 10\text{--}20\%$ ) вдається досягти при введенні в склад твердих розчинів BSTO різних магнієвмісних добавок [3]. Однак більшість представлених в літературі даних відносяться до об'ємних керамічних матеріалів, значно менше інформації представлено про отримання та властивості композитних плівок з нелійними діелектричними властивостями. Також варто відмітити, що більшість таких плівок отримано фізичними методами (імпульсне лазерне напilenня, магнетронне напilenня). В той час як використання золь-гель методу при отриманні тонких плівок значно зменшує їх вартість.

Тому метою даної роботи було отримання об'ємних композитних магнієвмісних матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  та тонких плівок за золь-гель методом (варіант Печіні [4]), дослідження їх електрофізичних властивостей в широкому температурному та частотному діапазонах.

Результати досліджень показали, що об'ємні композитні матеріали на основі BSTO з добавкою 1 % мас. MgO характеризуються найбільш оптимальним поєднанням низьких діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$ ) та високих значень нелінійності ( $\eta_R \sim 50\text{--}60\%$ ).

Було отримано ряд плівкових матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $0,2 \geq x \geq 0,6$ ) з додаванням 1 % мас. MgO. Синтезовані плівки характеризуються товщиною  $\sim 500$  нм. Показано, що додавання навіть незначних кількостей MgO в склад композиту призводить до значного зміщення температури Кюрі в сторону низьких температур (понад 100 К, рисунок (а)), а також до зниження величини діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}\text{--}10^{-2}$ , рисунок (б)).

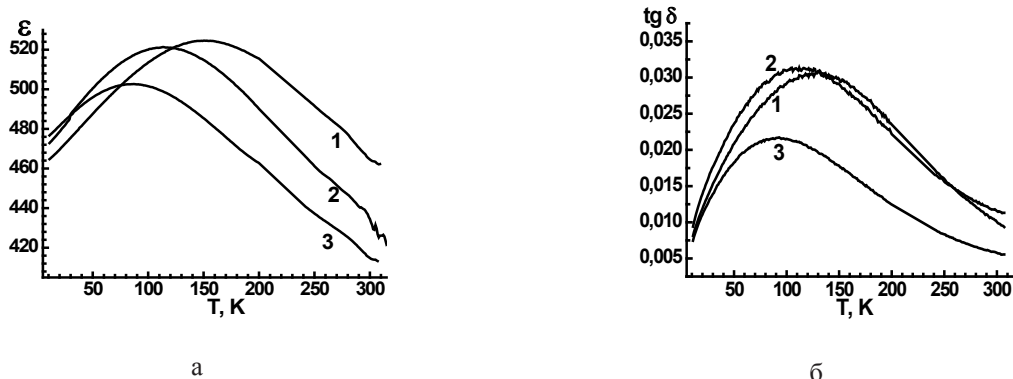


Рисунок. Температурні залежності діелектричної проникності (а) та діелектричних втрат плівок  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з  $x = 0,4$ , (1)  $x = 0,5$  (2),  $x = 0,6$  (3) з додаванням 1 % мас. MgO. Частота вимірювань – 14 ГГц.

1. E. A. Nenasheva, J. Electroceram, 13, 235–238, 2004
2. Ferroelectrics in Microwave Engineering, edited by O.G. Vendik (Moscow, “Sov. Radio”, 1979), p. 272.
3. T. Shimada, K. Kura, S. Ohtsuki//Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 2017–2021
4. Kakihana M. // J. Sol-Gel Science Technology. -1996.-6, № 1. -P. 7—55

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ  $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$ 

Тацькар А.Р., Барчій І.С., Козьма А.А., Переш С.Ю., Рекіта В.В.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна

НДІ Фізики і хімії твердого тіла, Ужгород, Україна

e-mail: wolfram3d@i.ua

Зростаючі потреби сучасної електронної техніки стимулюють дослідження в напрямку синтезу нових тернарних і більш складних неорганічних сполук, які володіють комплексом необхідних параметрів. Дослідження фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах, вивчення властивостей сполук, їх структури, встановлення природи хімічного зв'язку, які впливають на характер взаємодії між ними, набуває актуальності як в теоретичному, так і практичному плані.

Квазіпотрійна система  $Tl_2Se-Tl_9SbSe_6-Tl_4SnSe_4$  утворена трьома квазібінарними перерізами  $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2Se-Tl_9SbSe_6$ ,  $Tl_9SbSe_6-Tl_4SnSe_4$ . Системи  $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_9SbSe_6-Tl_4SnSe_4$  відносяться до евтектичного типу з координатами нонваріантних евтектичних процесів 18 мол. %, 633 К [1] та 38 мол. %  $Tl_9SbSe_6$ , 643 К [3] відповідно. Часткова система  $Tl_2Se-Tl_9SbSe_6$  характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів без екстремумів на кривих ліквідусу та солідусу [2].

У даній роботі досліджено характер фізико-хімічної взаємодії компонентів у квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-Tl_9SbSe_6-Tl_4SnSe_4$ , побудовано проекцію поверхні ліквідусу та просторову діаграму стану.

Вихідні та проміжні сплави одержували шляхом сплавлення необхідних кількостей бінарних талій (I), стибій (III) та станум (IV) селенідів прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 950 К. Для приведення сплавів у рівноважний стан здійснювали гомогенізуючий відпал протягом 120 годин при температурі 423 К. Одержані сплави досліджували методами ДТА, РФА з використанням математичного моделювання та залученням поліноміального аналізу.

Проведені дослідження дали можливість вперше побудувати проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник та просторову діаграму стану системи  $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$  (рисунок).

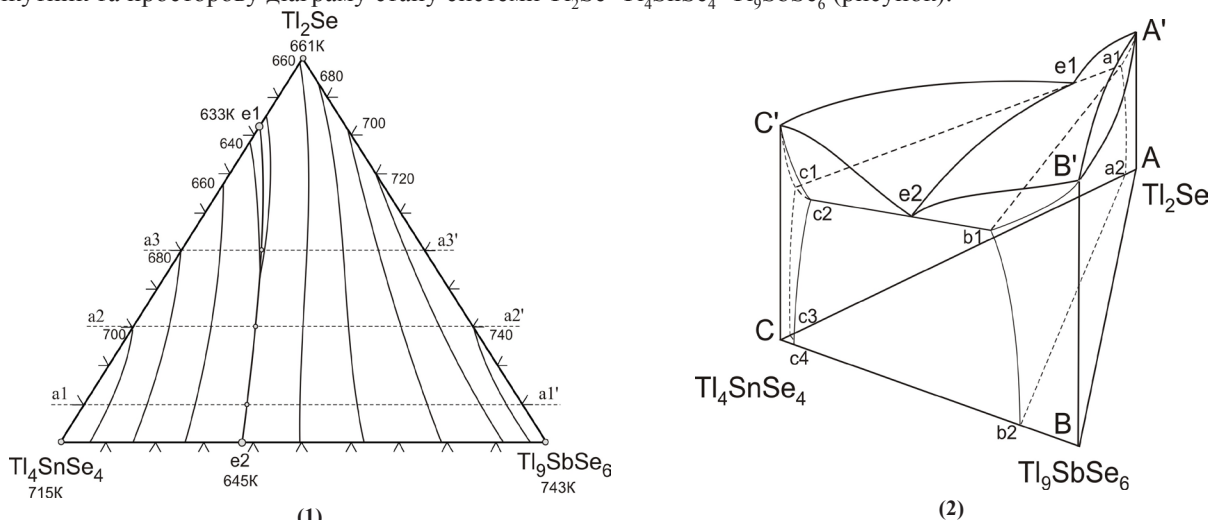


Рис. Проекція поверхні ліквідусу (1) та просторова діаграма стану (2) квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$ .

Встановлено, що зазначена система характеризується наявністю двох полів первинних кристалізацій, що утворюють ліквідус системи:  $\alpha$ -фази, обмеженої лініями  $Tl_2Se-e1-e2-Tl_9SbSe_6$  та  $\beta$ -фази обмеженої лініями  $Tl_4SnSe_4-e1-e2-Tl_4SnSe_4$ . Поля первинних кристалізацій перетинаються вздовж лінії моноваріантної рівноваги  $e2-e1$ , що відповідає моноваріантному рівноважному процесу, який проходить в інтервалі температур 645–633 К.

[1] Козьма А.А. Взаємодія компонентів у квазіпотрійній системі  $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$  // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія), 2013, № 2 (30) 15-22.

[2] Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Системи  $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ ,  $TlSe-TlSbSe_2$  ( $Tl_9SbSe_6$ ) // Журн. неорг. химии. – 1998. – Т.43, №5, 858–860.

[3] Тацькар А.Р., Барчій І.С., Козьма А.А., Рекіта В.В. Квазібінарний переріз  $Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$  // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014» (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей. -87-88 с.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОСФЕР  $\text{TiO}_2$ Териковская Т.Е.<sup>1</sup>, Лесничая Т.В.<sup>1</sup>, Косилов В.В.<sup>2</sup>, Вислогузова Н.М.<sup>1</sup>, Кириллов С.А.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина<sup>2</sup>Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев, Украина

e-mail khain@ispe.kiev.ua

e-mail kir@i.kiev.ua

Наноструктурированный диоксид титана в форме лент, трубок, стержней, волокон, сфер перспективен для использования в преобразователях световой энергии в электрическую и сенсорах, а также как фотокатализатор для деструкции органических веществ и электродный материал в литий-ионных источниках тока. Синтез наночастиц  $\text{TiO}_2$  обычно требует гидротермальных условий.

В данной работе рассмотрена методика получения микросфер  $\text{TiO}_2$  в «мягких» условиях процесса: при умеренных концентрациях растворов, невысоких температурах, нормальном давлении, и приведены данные их физико-химических и электрохимических исследований.

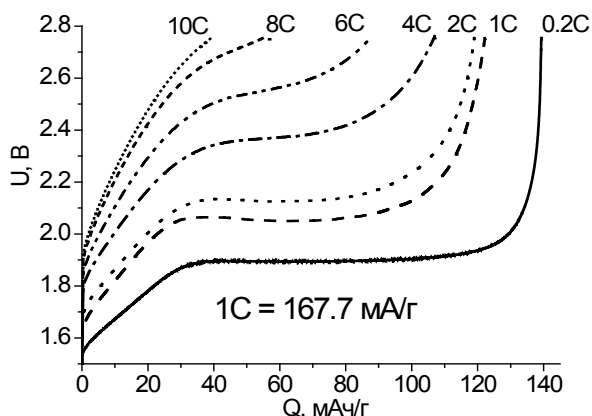
Синтез микросфер диоксида титана был проведен в две стадии. Вначале осаждали гидроперекись титана, которую потом разлагали в присутствии 5% раствора NaOH при температуре 130 °C в течение 6 часов при перемешивании.

Свойства полученных микросфер диоксида титана охарактеризованы с использованием нескольких физико-химических методов. Так, морфология частиц изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM6700F). По изотермам адсорбции-десорбции азота определены удельные поверхности и распределения пор по радиусам (Quantachrom NOVA 2200e). Фазовый состав образцов был определен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 при излучении  $\text{CuK}\alpha$ .

Электрохимические исследования проведены на автоматическом испытательном стенде в гальваностатическом, комбинированном (CCCV) и потенциодинамическом режимах в макетах пуговичного типа в габарите 2016. Рабочий электрод готовили из порошка  $\text{TiO}_2$ , графита марки SFG5, карбонизированной сажи, связующего поливинилидендифторида (PVdF) и N-метилпирролидона в качестве растворителя в соотношении 80:6:6:8 (масс. %). В качестве электролита использован 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК+ДМК (1:1). Функции вспомогательного электрода и электрода сравнения выполнял металлический литий.

Исходя из микрофотографий, частицы  $\text{TiO}_2$  представляют собой микросферы диаметром 400-600 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа, они имеют структуру анатаза. На основании адсорбционной ветки капиллярной конденсации азота получены дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, согласно которым доминирующие размеры пор микросфер диоксида титана находятся в пределах 1.7-2.3 нм, а их удельная поверхность и объем пор составляют  $166.3 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  и  $0.202 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ , соответственно.

Электрохимические исследования свидетельствуют, что полученный материал содержит некоторую примесь аморфной фазы. На рисунке представлены стационарные разрядные характеристики электродов на основе микросфер  $\text{TiO}_2$ , полученные при разрядных токах 0,2-10С, согласно которым повышение величины тока приводит к уменьшению разрядной емкости с 139 до 39 мАч/г.



КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНИХ АНТИМОНІДІВ  $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  ТА  $\text{Gd}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ Федина М.Ф.<sup>1</sup>, Федина Л.О.<sup>2</sup>, Федорчук А.О.<sup>3</sup><sup>1</sup> Національний лісотехнічний університет України, Львів, Україна<sup>2</sup> Львівський інститут економіки і туризму, Львів, Україна<sup>3</sup> Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, Львів, Україна  
e-mail: fmf@ua.fm

Вперше тернарні інтерметаліди складу  $R_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ , де  $R = \text{Y}, \text{La-Sm}, \text{Gd-Er}$  [1], знайдені при пошуку сполук зі структурою типу  $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$  для дослідження їхніх фізичних властивостей. Структурні параметри вивчені лише для тернарних антимонідів Неодиму, Самарію, Тербію та Диспрозію [1-3], тому актуальним є повне дослідження структури сполук  $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  та  $\text{Gd}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ .

Сплави масою 1 г виготовили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з наважок металів високої чистоти (не менше 99,50 мас.% основного компонента). Як гетер використали пористий титан. Зразки гомогенізували при 600°C протягом 350 год у вакуумованих кварцових ампулах з наступним гартуванням у холодній воді.

Масиви дифракційних даних зразків для уточнення структурних параметрів сполук  $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  та  $\text{Gd}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  методом Рітвельда отримали на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu  $K\alpha$ -випромінювання,  $\theta/2\theta$  – метод зйомки,  $2\theta$  інтервал 10-130°, крок сканування 0,02°, час сканування 20 с у кожній точці). Уточнення профільних і структурних параметрів провели з використанням комплексу програм FullProf Suite [4] (структурний тип (СТ)  $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ , символ Пірсона  $cI40$ , просторова група  $I-43d$ ,  $a = 9,75970(15)$  Å,  $R_B = 0,0277$ ,  $R_F = 0,0197$ ,  $\chi^2 = 1,52$  (для  $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ ) та  $a = 9,57323(18)$  Å,  $R_B = 0,0224$ ,  $R_F = 0,0198$ ,  $\chi^2 = 1,42$  (для  $\text{Gd}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ )). Результати уточнення структурних параметрів сполук приведені в таблиці.

Таблиця

Координати та еквівалентні ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполук  $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  та  $\text{Gd}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$

Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{\text{екв.}} \text{ \AA}^2$
		x	y	z	
$\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$					
Ce	12(a)	3/8	0	1/4	1,14(3)
Cu	12(b)	7/8	0	1/4	0,93(6)
Sb	16(c)	0,07931(8)	x	x	0,90(2)
$\text{Gd}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$					
Gd	12(a)	3/8	0	1/4	1,12(3)
Cu	12(b)	7/8	0	1/4	0,64(7)
Sb	16(c)	0,07943(9)	x	x	1,01(3)

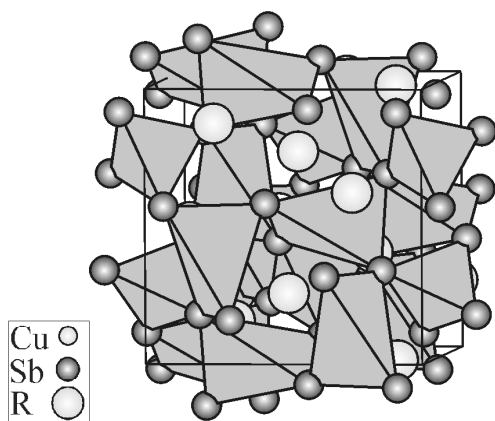


Рис. 1. Тетраедри в сполуках зі структурою типу  $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ .

У структурі сполук  $R_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  тетраедри з атомів Sb навколо атомів Cu з'єднані між собою вершинами, а в пустотах таких упакувань знаходяться атоми R (рис. 1). Цікавим також є той факт, що ряд сполук зі структурою типу  $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$  обривається при переході до системи з Ербієм, натомість з Тулієм і Лютецієм при меншому вмісті R реалізується СТ  $\text{ErFe}_4\text{Ge}_2$  (НТМ), а з Ітербієм – СТ  $\text{LiGaGe}$  [3].

Суттєвого скорочення міжатомних віддалей у структурі досліджених сполук не спостерігається.

1. Солоздря Р.В., Саламаха П.С., Гандзюк А.Л., Бодак О.И. Новые интерметаллиды  $R_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) с полупроводниковыми свойствами. // Неорг. материалы. – 1993. – Т.29. №1. – С.25-27.

2. Song M., Zhou S., Huang Z., Mi J., Mao S. Synthesis, structure and bonding feature of new metallic Zintl phases  $RE_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$  ( $RE = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) // Zhongguo Xitu Xuebao. – 1999. – Vol. 17. – P. 228-230.

3. Федина Л.О. Взаємодія Празеодиму, Самарію, Диспрозію і Тулію з Купрумом та Германієм або Стибієм: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2008. – 20 с.

4. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – Vol. 26. – P. 12-19.

## ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ РЗМ-Cu-Sb

Федина Л.О.<sup>1</sup>, Федорчук А.О.<sup>2</sup>, Федина М.Ф.<sup>3</sup><sup>1</sup> Львівський інститут економіки і туризму, Львів, Україна<sup>2</sup> Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, Львів, Україна<sup>3</sup> Національний лісотехнічний університет України, Львів, Україна  
e-mail: fmf@ua.fm

Взаємодія компонентів досліджена у повному концентраційному інтервалі та побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану {La, Ce, Nd, Sm, Dy, Ho, Tm}-Cu-Sb [1-6], решта систем вивчали лише на предмет утворення сполук окремих структурних типів.

Для всіх систем характерною є відсутність помітної розчинності третього компонента у бінарних сполуках подвійних систем R-Cu, R-Sb та Cu-Sb, за винятком бінарних антимонідів Церію CeSb та Ce<sub>2</sub>Sb, які розчиняють 0,08 та 0,07 ат. частки Cu, відповідно [2], а також утворення невеликої кількості тернарних сполук (не більше чотирьох) постійного складу. Невеликою областю гомогенності характеризуються лише тернарні антимоніди  $RCu_{0,82-0,88}Sb_2$  (R = La, Ce) зі структурою типу HfCuSi<sub>2</sub>.

Особливістю систем зі Sb є те, що кількість тернарних антимонідів мало змінюється при заміні рідкісноземельного металу. Якщо у більшості систем R-Cu-X (X – p-елемент) утворюються сполуки еквіатомного складу, то для антимонідів РЗМ і Купруму це є винятком, що зумовлено, скоріш за все, електронним фактором. Такі інтерметаліди знайдені тільки з Eu та Yb, причому кристалізуються вони у різних структурних типах (СТ) – ZrBeSi та LiGaGe. Для систем R-Cu-Sb характерними є також дуже короткі ряди сполук окремих СТ: ряд антимонідів зі структурою типу La<sub>6</sub>MnSb<sub>15</sub> обривається вже при переході до системи з Ce, ряд СТ CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> – з Gd, а знайдені нами сполуки  $RCu_{4-x}Sb_2$  утворюються тільки з Tm та Lu. Лише один представник є у СТ Ho<sub>7</sub>Cu<sub>5</sub>Sb. У всіх без винятку системах реалізується лише СТ HfCuSi<sub>2</sub>. Інтерметаліди R<sub>3</sub>Cu<sub>22</sub>Sb<sub>9</sub> (СТ Dy<sub>3</sub>Cu<sub>20+x</sub>Sb<sub>11-x</sub> (x ≈ 2)) знайдені нами в системах R-Cu-Sb (R = Y, Nd-Tm), а сполуки зі структурою типу Y<sub>3</sub>Au<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub> утворюються з Y, La-Sm, Gd-Er. Більшість тернарних антимонідів характеризуються частковою зайнятістю позицій правильних систем точок атомами Купруму.

Склади більшості тернарних інтерметалідів у системах R-Cu-Sb знаходяться на лініях, що з'єднують вихідні компоненти з бінарними сполуками, які в цих системах вступають у велику кількість рівноваг: RSb, R<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, RSb<sub>2</sub> (R<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>), RCu, RCu<sub>2</sub> тощо. Якщо розглядати координацію атомів меншого розміру в сполуках систем R-Cu-Sb, то зі зменшенням вмісту Стибію спостерігається перехід від тетраедричного (КЧ=4), тригонально-призматичного (КЧ=6) чи тетрагонально-антипризматичного (КЧ=8) до октаедричного (КЧ=6), ікосаедричного та кубооктаедричного (КЧ=12) оточення. Тернарні антимоніди з однаковим вмістом РЗМ і Cu (склади цих сполук знаходяться на лінії Sb-RCu) характеризуються утворенням різного роду тетраедрів, які заповнюють простір, по-різному з'єднуючись між собою. Спарені деформовані тетраедри з атомів Стибію щільно укладаються в сполуках зі структурою типу LiGaGe, тоді як атоми Cu одночасно належать до двох спарених тетраедрів, центруючи тригональні дипіраміди. Атоми РЗМ знаходяться в октаедричних пустотах. В структурі сполук R<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub> тетраедри з атомів Sb навколо атомів Cu з'єднані між собою вершинами, а в пустотах такої укладки знаходяться атоми R. Для структури сполук RCuSb<sub>2</sub> простір заповнений двома типами шарів тетраедрів – один, меншого розміру з атомів Sb2 навколо Sb1, інший – з атомів РЗМ навколо Cu.

Ще одна група сполук, склади яких знаходяться на лінії Cu-R<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub> (RSb<sub>2</sub>), характеризуються заповненням простору тетрагональними антипризмами, які формуються навколо атомів РЗМ. Такого роду поліедри спостерігаються і для атомів РЗМ в структурах сполук R<sub>6</sub>CuSb<sub>15</sub> (СТ La<sub>6</sub>MnSb<sub>15</sub>), однак вони більш деформовані і не містять додаткових атомів. Тетрагональні антипризми в структурі сполук RCu<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> формуються з чотирьох атомів Cu і чотирьох атомів Sb, а для сполук зі структурою типу HfCuSi<sub>2</sub> – тільки з атомів Cu. При зменшенні вмісту РЗМ у структурах тернарних антимонідів РЗМ і Купруму спостерігається заповнення простору октаедрами (RCu<sub>4-x</sub>Sb<sub>2</sub>, Ho<sub>7</sub>Cu<sub>5</sub>Sb) та кубооктаедрами (R<sub>3</sub>Cu<sub>20+x</sub>Sb<sub>11-x</sub>).

1. Protsyk O., Salamakha P., Sologub O. Ternary R-Cu-Sb systems, R=La, Ce. // Coll. Abstr. 4 Int. conf. f-elements, Madrid, Spain, 17-21 September 2000. – P. A41.

2. Zeng L., Zhang J., Liao J., Qin P. Phase relations in the Cu-La-Sb system at 693 K // J. Alloys Compd. – 2006. – Vol. 435. – P.109-111.

3. Заплатинський О., Саламаха П. Системи Nd-{Cu, Ag}-Sb// Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1994. –Вип. 33. – С. 29-31.

4. Федина Л.О. Взаємодія Празеодиму, Самарію, Диспрозію і Тулію з Купрумом та Германієм або Стибієм: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2008. – 20 с.

5. Morozkin A.V., Nikiforov V.N., Nobuyoshi Imaoka, Isao Morimoto Ce-Cu-Sb system at 670/870 K // J. Alloys Compd. – 2006. – Vol. 422. – P. L5-L8.

6. Zeng L., Ning H. Isothermal cross-section of the Cu-Ho-Sb phase diagram at 500°C // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 359. – P.169-171.

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ {Gd, Er}–Re–Ge

Федина В.<sup>1</sup>, Козак Р.<sup>2</sup>, Серкіз Р.<sup>1</sup>, Гладишевський Р.<sup>1</sup><sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна<sup>2</sup>Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich, Switzerland

e-mail: vitaliia.fedyna@gmail.com

Досліджена взаємодія компонентів у повному концентраційному інтервалі у потрійних системах Gd–Re–Ge та Er–Re–Ge. Для систем R–Re–Ge (R – рідкісноземельний метал) до сьогодні були побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану лише зі Sc та Nd при 800 та 600°C, відповідно [1,2]. Відомо про утворення трьох тернарних германідів скандію: ScReGe<sub>2</sub> (структурний тип TiMnSi<sub>2</sub>), ~Sc<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>, ~Sc<sub>9</sub>Re<sub>3</sub>Ge<sub>8</sub> [1,3]; ще три сполуки, зі структурою типу CeNiSi<sub>2</sub>, знайдені з іншими R: GdRe<sub>0,24-0,25</sub>Ge<sub>2</sub>, HoRe<sub>0,25</sub>Ge<sub>2</sub> та LuRe<sub>0,12</sub>Ge<sub>2</sub> [4].

Зразки синтезували з компонентів високої чистоти: R (99,86 мас.%), реній (99,95 мас.%), германій (99,99 мас.%) методами електродугової плавки та спікання порошків металів. Зразки сплавляли чи спікали декілька разів для досягнення однорідності. Втрати під час синтезу не перевищували 1 % від загальної маси шихти (~1 г). Гомогенізуючий відпал здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах при 800°C впродовж 1000 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за масивами рентгенівських даних, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2М (Fe K $\alpha$ -випромінювання) за допомогою пакета програм WinXPow [5]. Кристалічні структури сполук уточнювали методом порошку (дифрактометр HZG-4a; Cu K $\alpha$ -випромінювання) за допомогою пакета програм FullProf Suite [6] і методом монокристала (дифрактометр Xcalibur; Mo K $\alpha$ -випромінювання) за допомогою програми SHELX-97 [7]. Якісний та кількісний елементний склад фаз у зразках визначали методом локального рентгеноспектрального аналізу за допомогою растрового мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА 102-02.

В результаті дослідження встановлено фазові рівноваги в системах {Gd, Er}–Re–Ge при 800°C та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану в повному концентраційному інтервалі. Бінарні сполуки систем {Gd, Er}–Re і Re–Ge практично не розчиняють третього компонента, на відміну від германідів рідкісноземельних металів, які незначно, проте взаємодіють з ренієм (розчинність Re не перевищує 5 ат.%). Особливістю досліджених систем є участь ренію в утворенні більшості рівноваг. Якщо у подвійних системах {Gd, Er}–Ge утворюється велика кількість бінарних сполук, то у системах {Gd, Er}–Re та Re–Ge – тільки по одній: RRe<sub>2</sub> (структурний тип MgZn<sub>2</sub>) та Re<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub> (власний тип), відповідно.

У системах {Gd, Er}–Re–Ge існує по одній тернарній фазі зі структурою типу CeNiSi<sub>2</sub> (символ Пірсона oS16, просторова група *Smm*): нова сполука ErRe<sub>0,25</sub>Ge<sub>2</sub> (уточнений склад ErRe<sub>0,28(2)}</sub>Ge<sub>2</sub>,  $a = 4,1117(3)$ ,  $b = 15,6846(15)$ ,  $c = 4,0184(3)$  Å,  $R_B = 0,0420$ ,  $R_F = 0,0306$ ,  $\chi^2 = 1,50$  при 800°C; уточнений склад ErRe<sub>0,23(2)}</sub>Ge<sub>2</sub>,  $a = 4,0997(4)$ ,  $b = 15,7348(18)$ ,  $c = 3,9921(5)$  Å,  $R_B = 0,0355$ ,  $R_F = 0,0403$ ,  $\chi^2 = 1,38$  у литому сплаві) та відома сполука GdRe<sub>0,25</sub>Ge<sub>2</sub> (уточнений склад GdRe<sub>0,28(3)}</sub>Ge<sub>2</sub>,  $a = 4,1571(2)$ ,  $b = 16,0583(8)$ ,  $c = 4,0543(2)$  Å,  $R_B = 0,0718$ ,  $R_F = 0,0544$ ,  $\chi^2 = 1,52$  при 800°C; уточнений склад GdRe<sub>0,28(2)}</sub>Ge<sub>2</sub>,  $a = 4,1584(5)$ ,  $b = 16,092(2)$ ,  $c = 4,0521(5)$  Å,  $R_B = 0,0659$ ,  $R_F = 0,0849$ ,  $\chi^2 = 1,78$  у литому сплаві). Слід зазначити, що крім тернарної сполуки ErRe<sub>0,25</sub>Ge<sub>2</sub>, що кристалізується в структурному типі CeNiSi<sub>2</sub>, у системі з ербієм утворюється бінарна фаза ErGe<sub>2,16</sub> (власний тип) з близькоспорідненою структурою.

На основі монокристалічних дифракційних даних розшифровано новий структурний тип інтерметалічних сполук – Gd<sub>4</sub>ReGe<sub>8</sub> (*mP52*, *P2<sub>1</sub>/c*,  $a = 5,8106(7)$ ,  $b = 16,060(2)$ ,  $c = 12,852(2)$  Å,  $\beta = 115,379(9)^\circ$ ,  $R = 0,0405$ ,  $R_w = 0,0866$ ). Структура Gd<sub>4</sub>ReGe<sub>8</sub> є моноклінною похідною до типу CeNiSi<sub>2</sub>, яка утворилась внаслідок впорядкування атомів, яке, на нашу думку, спричинене контрольованим охолодженням зразка під час синтезу: сплав, отриманий методом електродугової плавки, був додатково нагрітий до 1350°C і охолоджений до кімнатної температури зі швидкістю 50°C/год. Структура цієї сполуки є близькоспорідненою до типу Tb<sub>4</sub>FeGe<sub>8</sub> [8].

[1] Б.Я. Котур // Автореф. дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01 – неорганічна хімія. Львівський університет імені Івана Франка (1995) 46 с.

[2] P. Salamakha // J. Alloys Compd. 255 (1997) 209-220.

[3] G. Venturini, M. Méot Meyer, B. Roques // J. Less-Common Met. 107 (1985) L5-L7.

[4] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques // J. Less-Common Met. 160 (1990) 197-213.

[5] STOE WinXPow (2.21). Hilpertstr. 10, D-64295 Darmstadt.

[6] J. Rodríguez-Carvajal // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 26 (2001) 12-19.

[7] G.M. Sheldrick // SHELXS-97 and SHELXL-97, Programs for the solution and refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany, 1997.

[8] M.A. Zhuravleva, D. Bilc, R.J. Pcionek, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis // Inorg. Chem. 44 (2005) 2177-2188.

ЗАМЕЩЕНИЕ ГАДОЛИНИЯ НА КАДМИЙ В МОЛИБДАТЕ  $Gd_2MoO_6$ 

Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Селикова Н.И., Пасечник Л.В.

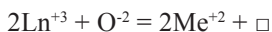
*Донецкий национальный университет, Донецк, Украина  
e-mail: getman37@ua.fm, kostya.chebyshev@ua.fm*

Молибдаты редкоземельных элементов представляют значительный интерес в связи с присущими им разнообразными функциональными свойствами. Молибдаты состава  $Ln_4MoO_9$  с гексагональной структурой являются перспективными фотолюминесцентными материалами. Из-за особенностей кристаллической и электронной структуры молибдаты лантаноидов также проявляют каталитические, полупроводниковые свойства.

Ионные проводники по кислороду на основе молибдатов редкоземельных элементов являются важным классом функциональных материалов ввиду возможности их применения в качестве твердых электролитов и анодных материалов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах. Эти материалы могут применяться в газовых сенсорах, кислородных насосах. Например, недавно обнаружена высокая ионная проводимость у молибдата лантана  $La_2Mo_2O_9$ . Значение проводимости этого соединения сопоставимо с проводимостью стабилизированного оксида циркония  $ZrO_2/CaO$  ( $10^{-1} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $T=1000^\circ\text{C}$ ) – наиболее широко используемого оксидного электролита.

В последние годы в системах  $Ln_2O_3 - MoO_3$  найдены электронно-ионные кислородные проводники с высокой проводимостью при средних температурах ( $200 - 900^\circ\text{C}$ ). Это соединения со структурой флюорита  $Ln_2MoO_{6-\delta}$ . При этом для их получения было проведено восстановление  $Mo^{+6}$  в более низкие степени окисления (+3, +4, +5), что повлекло за собой значительное увеличение электронной составляющей проводимости. Однако такая керамика не будет устойчивой в окислительной атмосфере.

Для модифицирования исходных соединений  $Ln_2MoO_6$  с искаженной моноклинной структурой возможно использовать не только восстановление молибдена, но и гетеровалентное замещение на двухзарядный металл по схеме:



что дает возможность получить подобный материал без электронной составляющей проводимости и вакансиями в кислородной подрешетке.

Поэтому нами в данной работе исследована система состава  $Gd_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2-\square_{x/2}}$  при  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2$ . Первоначально образцы подвергали термической обработке в течение 4 ч при температуре  $500^\circ\text{C}$ . После отжига их измельчали для разрушения спека и повышения скорости диффузии и снова прокаливали в течении 8 ч при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Далее синтез проводили в керамике.

Для получения керамических таблеток полученные порошки прессовали с использованием 5 % раствора поливинилового спирта, как связующего компонента. Спрессованные таблетки сушили при температурах  $75-120^\circ\text{C}$ , потом, для выжигания поливинилового спирта прокаливали в течение 2 ч при температуре  $300^\circ\text{C}$  и 2 ч при  $500^\circ\text{C}$ . Далее таблетки прокаливали в течение 20 ч при температуре  $950^\circ\text{C}$  и в течение 60 ч при температуре  $850^\circ\text{C}$ . После каждого обжига образцы исследовали методом РФА.

Полученные образцы изучены методами рентгенофазового анализа (в том числе по алгоритму Ритвельда). Распределение элементов на поверхности, размер и форму зерен определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Определены параметры элементарной ячейки в зависимости от концентрации добавки кадмия. По изменению параметров ячеек и методом «исчезающей фазы» установлена область существования кубической фазы молибдата гадолиния-кадмия.

Для определения удельной проводимости образцов порошки прессовались в таблетки диаметром 8 мм. В качестве электродов использовалось серебро. Измерения удельного сопротивления проводили при нагревании образцов от  $300$  до  $700^\circ\text{C}$  со скоростью  $2^\circ/\text{мин}$  на измерителе RLC DE-5000 при фиксированных частотах 100 Гц, 1, 10 и 100 кГц и на постоянном токе. Рассчитаны энергии активации проводимости различных составов твердых растворов.

## СИСТЕМА Dy–Ge–Si

Шпирка З., Герман Н., Гладішевський Р.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна  
e-mail: z.shpyrka@gmail.com

Діаграми стану подвійних систем Dy-Ge та Dy-Si належать до типу діаграм з хімічними сполуками та характеризуються незначною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. Для всіх бінарних сполук визначено кристалічну структуру та способи їхнього утворення; дигерманіди та дисиліциди диспрозію – дефектні. У системі Ge-Si утворюється неперервний ряд твердих розчинів (Ge,Si) зі структурою типу алмазу [1].

Зразки для дослідження синтезували сплавленням шихти з компактних речовин високої чистоти (вміст основного компонента > 99,7 мас. %) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar), додатково очищеного за допомогою Ti-гетера, під тиском 0,5 атм. Гомогенізуючий відпал здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах при 873 К впродовж 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз виконали за масивами рентгенівських дифракційних даних (дифрактометр ДРОН-4-07, проміння Fe  $K\alpha$ ,  $\theta$ - $2\theta$  сканування, крок сканування 0,05 °). Ідентифікували фази порівнянням дифрактограм досліджуваних зразків із теоретично розрахованими дифрактограмами чистих компонентів і бінарних сполук. Визначення кристалічної структури сполуки здійснили за допомогою програми DBWS-9807 [2]. Якісний та кількісний елементний склад фаз у зразках визначали методом локального рентгеноспектрального аналізу (мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА 102-02).

У результаті дослідження встановлено фазові рівноваги у системі Dy–Ge–Si при 873 К та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану в повному концентраційному інтервалі.

Між ізоструктурними бінарними германідами та силіцидами утворюються неперервні ряди твердих розчинів:  $Dy_5(Ge,Si)_3$  (структурний тип  $Mn_5Si_3$ ),  $Dy_5(Ge,Si)_4$  ( $Sm_5Ge_4$ ),  $Dy(Ge,Si)(CrB)$  і  $Dy(Ge,Si)_{1,5}(AlB_2)$ . На основі бінарного силіциду  $DySi_{1,67}$  (структурний тип  $\alpha-GdSi_2$ ) утворюється обмежений твердий розчин заміщення: розчинність Ge становить 20 ат. %. Розчинність Si в  $Dy_{11}Ge_{10}$  є незначною (~5 ат. %).

У системі утворюється тернарна сполука  $DyGeSi_{0,75}$ , структура якої належить до типу  $\alpha-ThSi_2$  (уточнений склад  $DyGe_{1,02(2)}Si_{0,73(2)}$ , просторова група  $I4_1/amd$ , символ Пірсона  $tI12$ ,  $a = 0,4052(3)$ ,  $c = 1,36207(10)$  нм,  $V = 0,22178(3)$  нм<sup>3</sup>,  $R_p = 0,0318$ ,  $R_{wp} = 0,0437$ ,  $S = 0,66$ ,  $R_B = 0,1011$ ).

У структурі типу  $\alpha-ThSi_2$  є лише одне положення (ПСТ 8e) для атомів малого розміру, в якому атоми Ge і Si утворюють статистичну суміш  $0,509(12)Ge + 0,366(12)Si$  (12,5 % вакансій). Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки  $DyGeSi_{0,75}$  представлено в таблиці.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки  $DyGeSi_{0,75}$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{130}$ (нм <sup>2</sup> )	КЗП
Dy	4a	0	3/4	1/8	0,0069(6)	1
Ge	8e	0	1/4	0,2939(2)	0,007	0,509(12)
Si	8e	0	1/4	0,2939(2)	0,007	0,366(12)

[1] P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii Handbook of Inorganic Substances 2014, Berlin, De Gruyter, 2014, 1717 p.

[2] R.A. Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Atlanta, School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1999.

## СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМІЧНИХ Й ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ

ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Янчевський О.З., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Солопан С.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна  
e-mail: yancholz@gmail.com

Розвиток сучасних твердо-оксидних паливних комірок (ТОПК) потребує подальшої розробки не тільки об'ємних керамічних, але й плівкових структур, з керованою товщиною покриття [1]. Для практичного використання найбільш поширених ТОПК на основі діоксиду цирконію також необхідно поєднувати стабільність високотемпературної кубічної фази (с-ZrO<sub>2</sub>) в інтервалі температур від кімнатних до 1000 °С з високою кисневою провідністю в діапазоні робочих температур (600-800 °С). Шляхом послідовного осадження з водних розчинів ZrOCl<sub>2</sub>, Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> розчином NH<sub>4</sub>OH були синтезовані нанопорошки наступних складів: (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.80</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.06</sub> (I), (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.80</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.06</sub> (II), (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.90</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.03</sub> (III), (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.90</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.03</sub> (IV), з яких одержували як керамічні зразки, так і товсті плівки.

Нанорозмірні порошки I-IV під час термообробки демонстрували трансформацію від метастабільної кубічної структури до часткового її розпаду з подальшою стабілізацією однофазної кубічної структури після утворення твердих розчинів. Спінання твердих розчинів I-II при температурах 1390-1400 °С/10-12 год; III-IV - при температурах 1360 -1370 °С/2-4 год дозволило отримати щільну (5,45-5,67 г/см<sup>3</sup>) кераміку з однофазною с-ZrO<sub>2</sub> структурою. Для одержання товстоплівкових зразків I-IV гомогенізацію суміші оксидний порошок/рідка фаза робили на планетарному млині Pulverisette 7 (Fritsch, Germany). Шляхом добору реагентів рідкої фази, що містила 7 органічних речовин та режимів гомогенізації вдалося отримати стабільні суспензії для синтезу товстих плівок I-IV шляхом лиття стрічок (tape-casting) [2] на приладі Film Applicator and Drying Time Recoder Coatmaster 510 (Erichsen, Germany). Як підкладки використовували полікор. Температура завершення формування плівки становила 1400 °С при витримці 2 год.

Характер мікроструктури плівки та її товщина (12-20 мкм) наведені на рис. 1. Вивчення залежності електричного опору зразків кераміки та плівки від температури  $\sigma(T)$  проводили методом комплексного імпедансу з використанням платинових електродів в діапазоні від 1 Гц до 1 МГц. Типовий характер діаграми комплексного імпедансу плівки при різних температурах на прикладі складу II наведений на рис. 2. Загальна провідність при 720-730 °С кераміки та плівок I-IV, співвідношення провідність кераміки/провідність плівки та енергія активації, визначена з графічної залежності  $\ln(\sigma T)=f(1/T)$ , наведені в таблиці.

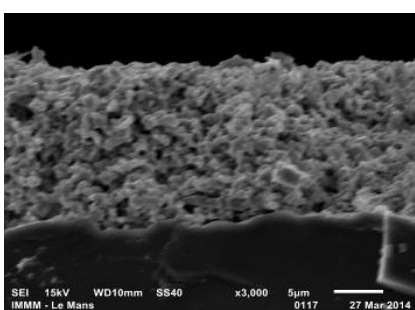


Рис. 1. Мікроструктура (РЕМ) поперечного зрізу відпаленої плівки зразка (I)

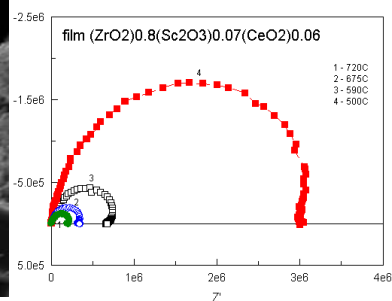


Рис. 2. Діаграми комплексного імпедансу плівки (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.80</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.07</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.06</sub> при різних температурах

Номер зразка	$\sigma_{cer}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\sigma_{film}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\sigma_{cer}/\sigma_{film}$	$E_{акт}$ , eВ
I	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	4.6	1.07
II	$11.2 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	5.6	1.16
III	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	1.0	1.15
IV	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	1.2	1.18

Як видно з наведених даних, провідність кераміки при 720-730 °С зменшується у напрямку:  $\sigma_{cer}(II) > \sigma_{cer}(IV) > \sigma_{cer}(I) > \sigma_{cer}(III)$ , в той час як плівок – у напрямку:  $\sigma_{film}(IV) > \sigma_{film}(III) > \sigma_{film}(II) > \sigma_{film}(I)$ . Різниця, що спостерігається в залежностях, обумовлена різними режимами спікання кераміки та єдиним режимом спікання товстих плівок: у випадку церієвмісних зразків (I-II) витримка виявляється недостатньою для повного упорядкування твердого розчину; у випадку залізовмісних зразків (III-IV) упорядкування за рахунок утворення сполук Y<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> відбувається швидше. При температурах відпалу плівок III-IV на 20-30 °С вище, ніж для відповідної кераміки, провідність плівок наближається до провідності кераміки. Скандієвмісні матеріали демонструють в цілому у 1.5-2 рази вищу провідність, ніж ітрієвмісні. Таким чином, підбираючи склад та технологічні параметри, можливо створювати товсті плівки ТОПК на основі діоксиду цирконію, які майже не поступаються керамічним зразкам.

1. F. Smeacetto, M.Salvo, L. C. Ajitdoss et al. Yttria-stabilized zirconia thin film electrolyte produced by RF sputtering for solid oxide fuel cell applications // Materials letters 64 (2010) 2450-2453.

2. Richard E. Mistler, Eric R. Twiname. Tape Casting: Theory and Practice. March 2006. 298 pages.

## CONCENTRATION-DEPENDENT COLLOIDAL PROPERTIES OF NANODIAMOND IN AQUEOUS MEDIA

Mchedlov-Petrosyan N.O.<sup>1</sup>, Kamneva N.N.<sup>1</sup>, Marinin A.I.<sup>2</sup>, Ōsawa E.<sup>3</sup><sup>1</sup> Department of Physical Chemistry, Kharkov V. N. Karazin National University, Kharkov, Ukraine<sup>2</sup> National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine<sup>3</sup> NanoCarbon Research Institute, Ltd, AREC (Asama Research Extension Center), Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan  
e-mail: mchedlov@univer.kharkov.ua

This study was aimed to better understanding the colloidal properties of the aqueous dispersion of nano-sized diamond (ND) particles in water. Together with the non-diamond layer, the size of the colloidal species  $2.8 \pm 0.6$  nm was found in the initial concentrated hydrosol by the DLS method; the core diamond size 2 nm. The 3.8 to 5.0 % solutions with the pH values 4.74–5.0 are viscous (2.2–2.4 mPa s). The particles are positively charged, with zeta-potential: + (57–58) mV for 1 wt./vol. % hydrosol. The positive sign and the value of the interfacial electrical potential of the nanodiamond particles were also confirmed by using the anionic acid-base indicators, which are readily adsorbed on the colloidal species. The colloidal system obeys the famous Schulze–Hardy rule, demonstrating the sharp increase in the coagulation power of multi-charged anions: CCC = 3.5, 0.13, and 0.003 mM for NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, as determined by spectrophotometric titration of the 0.19 % hydrosol. The acidic nature of the positive charge of nanodiamond species becomes evident, as follows from the coagulation thresholds of NaOH and HCl: CCC = 0.25 and 5.5 mM respectively.

The colloidal system under study exhibits unusual changes along with dilution. The concentrations of 5.0, 1.0, 0.3, 0.19, 0.1, 0.036, 0.03, and 0.01 % have been examined. The number of small particles around 3 nm gradually decreases along with dilution up to 0.3 %. Within the range of 0.3 to 0.01 %, no significant changes in the ca. 30–40 nm values have been observed. At the same time, the viscosity drops, and the NaCl additions decrease the zeta-potential much more as compared with the effects in concentrated ND hydrosols. The turbidity increases also more sharp on NaCl addition in the case of most diluted ND. The solutions do not obey the Bouguer–Lambert–Beer law, and the apparent absorptivity increases along with dilution.

At this stage, we propose the following explanation. In concentrated solutions, the small particles interact through the surrounding water layers and form a kind of the so-called periodic colloidal system, which leads to some structuring of the sol and viscosity enhancement (note, that 12 % ND corresponds to a hydrogel). After dilution, the distances between the particles became larger, and it becomes more preferable to form secondary aggregates, much more separated from each other in aqueous medium.

## КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ БРОМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ 973 К

Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Науменко В.А.

*Институт цинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина  
e-mail: v\_cherginets@ukr.net*

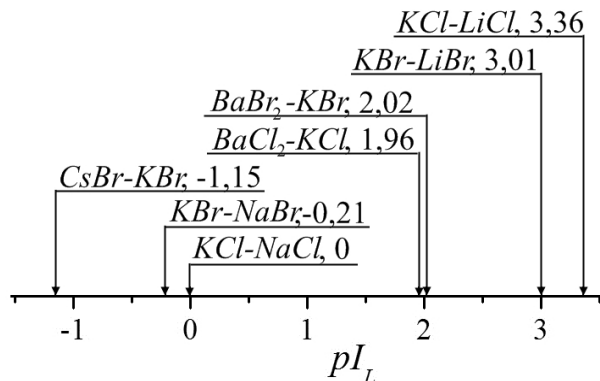
Расплавы на основе бромидов щелочных и щелочноземельных металлов находят использование, главным образом, в качестве сред для выращивания различных оптических монокристаллов. Как правило, улучшение функциональных характеристик этих материалов связано с очисткой ростового расплава от примесей. Для повышения эффективности очистки необходимо знание физико-химических параметров, характеризующих взаимодействие примесей с расплавом-растворителем. Так, для разработки способов очистки галогенидных расплавов от кислородсодержащих примесей необходимо учитывать кислотные свойства данного расплава, т.е., прочность удержания оксид-ионов катионной основой расплава. Количественной оценкой кислотности расплавов является первичный эффект среды для оксид-ионов  $-\lg \gamma_{O_2}^\circ$  или производный от него концентрационный параметр индекс оксоосновности расплава  $L - pI_L \approx -\lg \gamma_{O_2}^\circ [1]$ . Он показывает, на сколько порядков кислотность данного расплава выше, чем у стандартного расплава KCl-NaCl.

В отличие от хлоридных расплавов, кислотные свойства расплавленных бромидов в настоящее время не изучены. В данной работе определены индексы оксоосновности расплавов KBr-NaBr (0,50:0,50), BaBr<sub>2</sub>-KBr (0,51:0,49) и KBr-LiBr (0,40:0,60) на основе значений произведений растворимости ряда оксидов в указанных расплавах. В расплаве KBr-NaBr значения показателей произведений растворимости в молярных долях ( $pK_{sx, MeO}$ ) равны: 6,90±0,3 для CaO, 9,76±0,3 для MnO, 10,51±0,1 для CoO, 11,63±0,04 для NiO, 7,10±0,3 для PbO и 5,72±0,3 для SrO, что позволяет оценить  $pI_{KBr-NaBr}$  как -0,2.

В расплаве BaBr<sub>2</sub>-KBr вследствие нивелирования кислотных свойств ряда катионов были определены  $pK_{sx, MeO}$  для NiO (9,42±0,2) и PbO (5,40±0,2), а значение  $pI_L$  для этого расплава равно +2,02.

В расплаве KBr-LiBr были определены  $pK_{sx, MeO}$  для MnO (6,33±0,3), CoO (8,16±0,05) и NiO (8,22±0,05) и рассчитан индекс оксоосновности, равный +3,01.

На основании полученных результатов и литературных данных [2] построена обобщенная шкала кислотности хлоридных и бромидных расплавов, позволяющая сделать вывод о том, что кислотности хлоридных и бромидных расплавов при одинаковом катионном составе близки.



[1]. Cherginets V.L., Demirskaya O.V., Rebrova T.P., *Molten salts forum*. 7 (2000) 163.

[2]. Cherginets V.L. *Oxoacidity: Reactions of oxocompounds in ionic solvents*.-Amsterdam: Elsevier, 2005.-382p.

**TOWARDS UNDERSTANDING THE FUNCTIONAL ABILITY OF ROOM  
TEMPERATURE IONIC LIQUIDS AND THEIR MIXTURES WITH MOLECULAR LIQUIDS**

Kalugin O.N.<sup>1,2,3</sup>, Marekha B.A.<sup>1,2</sup>, Riabchunova A.V.<sup>1</sup>, Adya A.K.<sup>3</sup>,  
Voroshylova I.V.<sup>1</sup>, Lukinova O.V.<sup>1</sup>, Chaban V.V.<sup>4</sup>, Idrissi A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine,*  
*e-mail: onkalugin@gmail.com*

<sup>2</sup>*LASIR, University Nord de France, Lille 1, Bât. C5, 59655, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France*

<sup>3</sup>*University of Abertay Dundee, Bell Street, Dundee DD1 1HG, United Kingdom*

<sup>4</sup>*MEMPHYS, University of Southern Denmark, Odense M., Denmark*

Room temperature ionic liquids (RTILs) have impressive number of applications in a variety of fields due to the versatility of their properties which are determined by their composition. In case of electrochemical applications, the diversity of these systems can also be expanded by combining RTILs with dipolar aprotic solvents (DAS), such as acetonitrile (ACN), propylene carbonate (PC) and  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL). Here we report the results of combined investigation of a set of imidazolium-based RTILs and their mixtures with ACN, PC and  $\gamma$ -BL by using a multi-technique approach.

On the basis of the conductometric measurements [1] it was established that ionic association in all RTIL-ACN systems poorly correlates with the cation's structure, although it strongly depends on the anion size and its internal structure. Cations and anions of RTILs form the 'contact ion pairs' (CIPs), where anion is coordinated by imidazole rings. Notably, all these binary systems exhibit conductivity maximum between  $x_{\text{RTIL}} = 10$  and 20%. This maximum slightly shifts towards smaller  $x_{\text{RTIL}}$ , as the counterion gets larger. Smaller cations and anions lead to substantial conductivity growth. These observations provided novel insights into a complicated functional dependence of ionic conductivity on ionic concentration and temperature.

Translational diffusion in binary mixtures of [Bmim][PF<sub>6</sub>], [Bmim][TfO], [Bmim][BF<sub>4</sub>] and [Bmim][TFSI] with ACN, PC and  $\gamma$ -BL was studied in terms of self-diffusion coefficients determined by means of pulsed field gradient NMR [2]. Diffusion coefficients of all the observed species (cations, anions and solvent molecules) in the mixtures monotonously decrease upon the addition of RTIL, thus following the general trend of increase in viscosity. However, careful inspection of the relative diffusion coefficients shows two peculiarities: (i) ratio of the diffusion coefficients for the solvent and ions drastically changes its behaviour around mole fraction of RTIL = 0.2, (ii) ratio of the diffusion coefficients for the counterions inverses at a mole fraction of RTIL  $\cong$  0.5. These findings infer significant changes in the dynamics of studied systems with varying composition, possibly due to changes in the solvation and association behaviour.

With the aim to elucidate the rotational and translational diffusive motion of [Bmim]<sup>+</sup> cation in [Bmim][PF<sub>6</sub>] and [Bmim][TfO] RTILs, and their mixtures with ACN, the high-resolution quasi-elastic neutron scattering (QENS) measurements were carried out as a function of composition and temperature. Translational and rotational dynamics was investigated in terms of diffusion coefficients and specific correlation times. The translational diffusion follows Arrhenius behavior as a function of temperature. Different mechanisms of translational and rotational diffusion were explored to understand the observed variations.

By means of careful analysis of <sup>1</sup>H-NMR chemical shift variation in mixtures of RTILs with DASs a site-specific competition between solvation and ionic association was studied. Ion-pairing/solvation effects are mainly located at imidazolium ring and at adjacent alkyl groups (NCH<sub>2</sub>, NCH<sub>3</sub>). At high dilution solvation dominates in  $\gamma$ -BL systems and to a lesser extent in PC systems, whereas in AN mixtures ionic association prevails.

To further clarify the influence of microscopic structure and particle dynamics on macroscopic transport properties of the imidazolium-based RTILs and their mixtures with molecular liquids, the atomistic-precision molecular dynamics simulations were performed on pure [Emim][BF<sub>4</sub>] and [Bmim][BF<sub>4</sub>], and their mixtures with ACN [3].

1. O. N. Kalugin, Iu. V. Voroshylova, A. V. Riabchunova, E. V. Lukinova, V. V. Chaban. *Electrochimica Acta*. 105 (2013) 188.
2. B. A. Marekha, O. N. Kalugin, M. Bria, R. Buchner, A. Idrissi. *J. Phys. Chem. B*. (2014), DOI: 10.1021/jp501561s.
3. V. V. Chaban, Iu. V. Voroshylova, O. N. Kalugin, O. V. Prezhdo. *J. Phys. Chem. B*. 116 (2012) 7719.

## СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАПРИЛАТА КАДМИЯ С ГЕТЕРОНАНОЧАСТИЦАМИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Мирная Т.А., Асаула В.Н., Яремчук Г.Г., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail : vitaliy-asaula@mail.ru

В последнее время особое внимание уделяется получению оптических материалов с гетеронаночастицами полупроводниковых халькогенидов металлов с размерами от 1 до 5 нм. Полупроводниковые наночастицы, покрытые оболочкой другого полупроводника, позволяют значительно улучшить эффективность и стабильность люминесценции композиционных материалов [1].

Получение наноструктурированных композитов, содержащих полупроводниковые гетеронаночастицы типа CdSe-CdS, перспективно для создания оптически активных материалов [2]. В таких полупроводниковых гетеронаночастицах проявляются новые свойства, в частности, значительное повышение квантового выхода люминесценции [3,4]. Для получения гетеронаночастиц активно используют разнообразные структурированные среды, в частности и жидкокристаллические матрицы [5,6].

В данной работе осуществлен синтез гетеронаночастиц халькогенидов кадмия (CdS-CdSe) в термотропной жидкокристаллической матрице каприлата кадмия. Синтез проводился методом совместного соосаждения халькогенидов путем введения в матрицу смеси тиомочевин и селеномочевин при температуре существования мезофазы каприлата кадмия (98-165°C). При охлаждении расплавов получали мезоморфные стекла с гетеронаночастицами халькогенидов кадмия. Общая концентрация частиц составляла 4 мол. %, но варьировалось соотношение между CdS и CdSe ( $x$  CdS + (4- $x$ ) CdSe, где  $x = 1, 2, 3$ , мол.%).

Полученные таким образом стеклообразные нанокompозиты были исследованы методами электронной и флуоресцентной спектроскопии и просвечивающейся электронной микроскопии. Данными методами установлено, что средний размер полученных наночастиц варьируется от 2 до 3 нм.

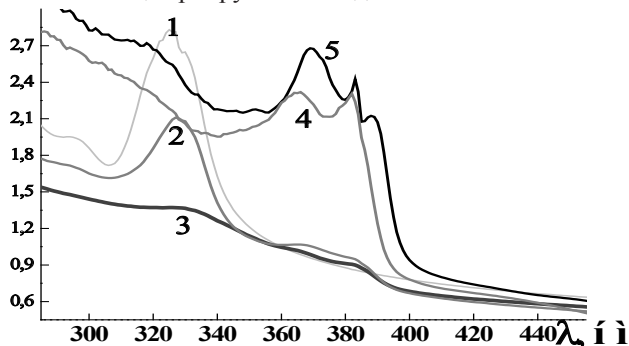


Рис.1. Электронные спектры поглощения стеклообразных мезоморфных нанокompозитов на основе каприлата кадмия с наночастицами халькогенидов кадмия в зависимости от состава наночастицы ( $x$ CdS + (4- $x$ ) CdSe, мол.% : 1)  $x = 4$ , 2)  $x = 3$ , 3)  $x = 2$ , 4)  $x = 1$ , 5)  $x = 0$

Методом оптической спектроскопии установлено, что спектры поглощения композитов с гетеронаночастицами CdS-CdSe (рис.1, кривые 2-4) характеризуются наличием трех полос поглощения с максимумами при 327 нм, 365 нм и 380 нм, которые связаны с поглощением света наночастицами CdS ( $\lambda=325$  нм) и CdSe ( $\lambda=365,380$  нм) (кривые 1,5). Положение максимума полос поглощения, а также уменьшение их полуширины свидетельствует о частичном покрытии наночастиц CdSe наночастицами CdS.

Методом флуоресцентной спектроскопии подтверждено, что основной вклад в экситонную люминисценцию дают наночастицы селенида кадмия ( $\lambda=400$  нм), при этом полоса экситонной люминисценции более интенсивна для нанокompозитов с гетеронаночастицами, чем для нанокompозитов с индивидуальными наночастицами CdSe. Обнаружено сужение длинноволновой области спектра эмиссии ( $\lambda=500$  нм), что также может свидетельствовать об стерическом взаимодействии наночастиц сульфида и селенида кадмия.

Таким образом, показана возможность формирования сложных наночастиц халькогенидов кадмия в стеклообразной жидкокристаллической матрице, что позволяет варьировать оптические свойства полупроводниковых оптических нанокompозитов.

1. Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, А.М. Гаськов // Успехи химии. – 2011. – Т.80, №12. – С.1190–1210
2. P. Reiss, M. Protie' re, L. Li // Small. – 2009. – V.5, № 2. – P. 154–168
3. D. Pan, Q. Wang, J. Pang, Sh. Jiang, X. Ji, L. An // Chem. Mater. – 2006. – V.18. – P.4253–4258
4. L. B. Hai, N. X. Nghia, P. T. Nga et al. // J. Experimental Nanoscience. – 2009. – V. 4, №3. – P.277–283
5. L. Petti, M. Rippra, A. Fiore, L. Manna, P. Mormile // Optical Materials. – 2010. – V.32. – P.1011–1016
6. L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorg et al. // Nano Lett. – 2007. – V.7. –P. 2942–2950.

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ (III) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**Мешкова С.Б.<sup>1</sup>, Шульгин В.Ф.<sup>2</sup>, Гусев А.Н.<sup>2</sup><sup>1</sup>*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: s\_meshkova@ukr.net*<sup>2</sup>*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

Благодаря узкополосной интенсивной люминесценции комплексные соединения лантанидов (Ln) с органическими реагентами разных классов находят широкое применение в научных исследованиях, медицине, биологии, материалах новой техники. В водных и водно-органических средах интенсивность люминесценции их существенно ниже, чем в твердых комплексах, сорбатах или полимерных пленках. Это обусловлено безызлучательными переходами энергии и в комплексе, и в среде, в которой он находится. Как в растворах, так и осадках комплексов, во внутреннюю координационную сферу их могут входить молекулы воды, спирта («ОН-осцилляторы»), обуславливающие внутримолекулярное тушение люминесценции. При этом в растворах вследствие диффузии наблюдается также эффективный межмолекулярный безызлучательный перенос энергии, отмечаемый многими исследователями. Поскольку снижению диффузии способствует увеличение вязкости раствора, для создания ее целесообразно использовать водорастворимые полимеры (ВРП). Это известные органические соединения: поливиниловый спирт, метил- и карбоксиметилцеллюлоза, камедь ксантана, другие, содержащие одну или несколько функциональных групп ( $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ), с которыми возможна координация ионов Ln(III). В двойном действии ВРП – координации Ln(III) с ними и создаваемой вязкости раствора – проявляются их бифункциональные свойства. При этом на конечный результат – наблюдаемую интенсивность и время жизни люминесценции комплексов Ln(III) – будут влиять также протекающие в тройной системе Ln – Lig – ВРП процессы передачи энергии не только от лиганда к иону Ln(III), но и, возможно, от ВРП к центральному иону непосредственно или через лиганд в результате межлигандного взаимодействия  $\text{Lig} \leftrightarrow \text{ВРП}$ . В этом случае ВРП может выступать как донором энергии, так и акцептором с соответствующим наблюдаемым увеличением люминесценции комплекса или ее снижением.

Влияние ВРП на люминесценцию Ln(III) в растворах и пленках было исследовано на примере комплексов Tb(III) и Eu(III) с производными бензойной кислоты. Координация с атомами кислорода функциональных групп ВРП ионов Ln(III) подтверждена спектрами поглощения и возбуждения как их хлоридов, так и комплексных соединений с amino- и оксипроизводными бензойной кислоты. В ряду сходных по строению лигандов – ацилированных аминокислот – наблюдается увеличение интенсивности, квантового выхода и времени жизни люминесценции растворов комплексов Tb(III) и Eu(III) с ними по мере возрастания содержания ВРП в растворе и его вязкости. В случае комплексных соединений Ln(III) с другими производными бензойной кислоты в зависимости от разности между энергией триплетных уровней ( $E_{T_1}$ ) лиганда и ВРП наблюдается как усиление люминесценции комплекса ( $E_{T_1} \text{Lig} < E_{T_1} \text{ВРП}$ ), так и снижение ее, когда энергия  $T_1$ -уровня лиганда выше и возможен безызлучательный переход энергии  $\text{Lig} \rightarrow \text{ВРП}$ .

Диффузионный характер межмолекулярного безызлучательного перехода энергии подтвержден результатами увеличения интенсивности и времени жизни люминесценции комплексов Ln(III) в ряду: истинный раствор – раствор ВРП – пленка ВРП. Полученные результаты подтверждают интерес к использованию сред ВРП разной вязкости, в том числе их пленок для снижения (исключения) безызлучательных переходов энергии и увеличения люминесценции соединений Ln(III).

ДИФФУЗИЯ ПРОТОНА И ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ В ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ  
(ВОДА, Н-СПИРТЫ)Булавин В.И.<sup>1</sup>, Вьюнник И.Н.<sup>2</sup>, Крамаренко А.В.<sup>1</sup><sup>1</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина<sup>2</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина, Харьков, Украина  
e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua

Диффузия влияет на протекание или определяет механизм и кинетику химических реакций, является одной из стадий многочисленных химико-технологических процессов, проходящих в водных и неводных средах. В связи с этим, знание коэффициентов диффузии ионов важны как с теоретической, так и практической точек зрения.

Нами рассчитаны коэффициенты диффузии ( $D_i$ ) протона ( $MH^+$ ,  $M$ - молекула растворителя) и галогенид-ионов ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) из экспериментальных данных по предельной молярной электрической проводимости ионов ( $\lambda_i^0$ ) в воде и н-спиртах от метанола до н-пентанола при 5 – 55 °С по уравнению Нернста.

Значения  $\lambda_i^0$  для протона ( $\lambda_i^0(MH^+)$ ) и галогенид-ионов взяты из [1].

С ростом температуры и радиуса галогенид-иона коэффициенты диффузии увеличиваются в изученных растворителях для  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ -ионов. Та же тенденция сохраняется и для величин  $D_i(MH^+)$ .

В каждом из н-спиртов интервал изменения  $D_i$  для протона и галогенид-ионов ( $\Delta D_i$ ) зависит как от диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ), так и от радиуса иона ( $r_i$ ): чем больше значения  $\epsilon$  и  $r_i$ , тем больше величины  $\Delta D_i$ .

В воде такая же тенденция сохраняется только для  $\Delta D_i(MH^+)$ . Величины  $\Delta D_i$  галогенид-ионов в воде практически не изменяются.

Анализ политерм коэффициентов диффузии отдельного иона в протолитических растворителях показал следующее. В воде для каждого из ионов эта зависимость имеет линейный характер, а в н-спиртах значения  $D_i$  укладываются на одну кривую.

Основными факторами, влияющими на процесс диффузии ионов, как известно, являются вязкость и размер диффундирующих частиц. Нами рассчитаны микроскопические характеристики транспорта ионов в протолитических растворителях: длина ( $l$ ) и время ( $\tau$ ) перехода (скачка) иона из одного положения равновесия в другое.

Длину перескока иона  $l$  рассчитывали по полученным экспериментальным величинам  $D_i$  по уравнению Стокса-Эйнштейна [2].

Для расчета времени перескока иона использовали соотношение Эйнштейна-Смолуховского [2].

Из полученных данных установлено, что длина скачка иона коррелирует с его сольватируемостью. При средних значениях  $l$ , превышающих кристаллографический радиус иона, последний сольватирован положительно.

Наоборот, если длина скачка меньше  $r_i$ , наблюдается отрицательная сольватация.

Последнее можно объяснить в рамках молекулярно-кинетической теории Самойлова [3]. Сущность отрицательной сольватации по Самойлову заключается в том, что связи молекула – молекула (М-М) сильнее, чем связи ион-молекула (I-М).

Другими словами, в случае отрицательной сольватируемости иону создаются, с одной стороны, благоприятные условия для свободной диффузии в растворителе, а, с другой – тормозящее действие водородных связей.

Таким образом, длина скачка иона является структурочувствительным параметром, указывающим на характер сольватации иона (положительная или отрицательная сольватация) в изученных нами протолитических растворителях в исследованном интервале температур.

[1] Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Укр. хим. журнал. – 2011. – Том № 77, № 4. – С. 84–91.

[2] Эткинс П. Физическая химия. Т. 2. – М.: Мир. – 1980. – 584 с.

[3] Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР. – 1957. – 183 с.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЛИТИЯ В ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Горобец М.И., Кириллов С.А.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail kir@i.kiev.ua

Растворы солей лития в диметилсульфоксиде  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (ДМСО)], пропиленкарбонате  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  (ПК)] и диметилкарбонате  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (ДМК)] широко используются в литий-ионных аккумуляторах. Тем не менее, их физические свойства и молекулярный состав исследованы недостаточно. В настоящей работе речь идет о молекулярном составе растворов солей в ДМСО, ПК и ДМК в широком интервале концентраций и о его влиянии на электропроводность.

Анализ полученных нами фазовых диаграмм показал, что в зависимости от аниона соли ассоциация в системах соль-ДМСО уменьшается в ряду  $\text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ . Для этих систем максимальные значения электропроводности обнаруживаются в интервале концентраций порядка 0.75 мол/л, причем в зависимости от аниона проводимость растворов растет в ряду  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- < \text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2^- < \text{ClO}_4^-$ . Эти ряды не имеют друг с другом ничего общего. С другой стороны, в системах  $\text{LiClO}_4$ -ДМСО,  $\text{LiClO}_4$ -ПК и  $\text{LiClO}_4$ -ДМК при изменении растворителя обнаруживается отчетливое изменение проводимости, которая растет в ряду  $\text{ДМК} \leq \text{ПК} \ll \text{ДМСО}$ .

Исследования, проведенные методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), свидетельствуют, что во всех системах, независимо от физических свойств растворителя (полярность, диэлектрическая постоянная, степень димеризации, наличие водородной связи или конформационных равновесий) и от структуры аниона, равновесия сольватации катионов и анионов количественно подобны. Числа сольватации катионов близки к двум и не зависят от концентрации. Числа сольватации анионов с увеличением концентрации соли уменьшаются и в концентрированных растворах стремятся к четырем. Иными словами, различия свойств растворов не связаны с явлениями сольватации, и могут быть объяснены различной концентрацией ионных пар в них.

Анализ данных СКР позволяет охарактеризовать колебательную динамику сольватированных анионов, ионных пар, разделенных растворителем (ИПРР), и контактных ионных пар (КИП), а также определить их содержание в растворах в зависимости от концентрации солей (рисунок). В системах соль-ДМСО в области максимума проводимости количество сольватированных анионов увеличивается в ряду  $\text{BF}_4^- < \text{ClO}_4^- < \text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2^- \leq \text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , а содержание ионных пар, разделенных растворителем, уменьшается в ряду  $\text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- \geq \text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Эти ряды не совпадают с рядами для ассоциации и проводимости, что, скорее всего, свидетельствует о влиянии не только химических равновесий, но и массы и размера носителей тока на процесс переноса заряда в системе. В системах  $\text{LiClO}_4$ -ДМСО,  $\text{LiClO}_4$ -ПК и  $\text{LiClO}_4$ -ДМК количество сольватированных анионов увеличивается в ряду  $\text{ПК} = \text{ДМК} (=0) \ll \text{ДМСО}$ , а содержание ионных пар, разделенных растворителем, уменьшается в ряду  $\text{ДМК} > \text{ПК} > \text{ДМСО}$ . Эти ряды полностью совпадают с рядом изменения электропроводности. Более того, оказывается, что если в диметилсульфоксидных растворах носителями заряда являются и сольватированные ионы, и ионные пары, разделенные растворителем, то в карбонатных растворах перенос тока обеспечивается лишь ионными парами, разделенными растворителем.

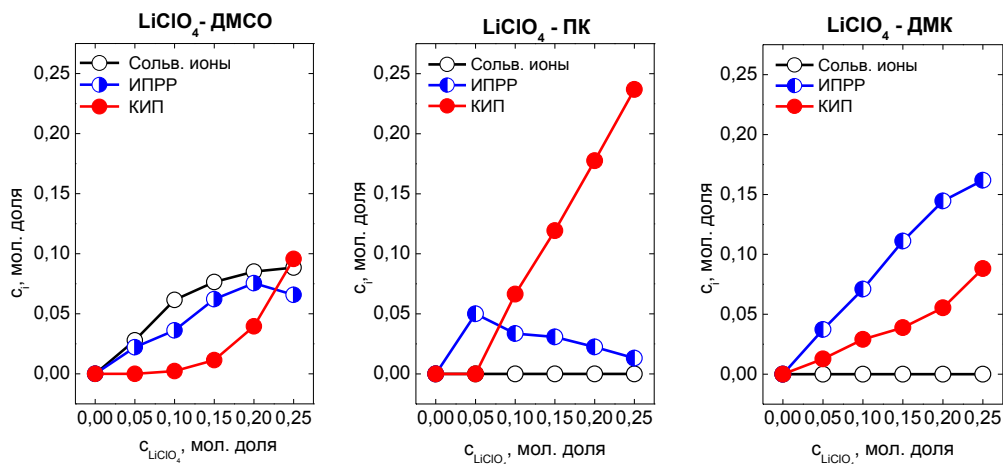


Рисунок - Зависимость содержания сольватированных анионов, ИПРР и КИП пар от концентрации соли в системах  $\text{LiClO}_4$ -ДМСО,  $\text{LiClO}_4$ -ПК и  $\text{LiClO}_4$ -ДМК.

## MICELLAR RATE EFFECTS IN THE REACTIONS OF ALKALINE FADING OF SOME TRIPHENYLMETHANE DYES

Roshchina E.V., Eltsov S.V., Mchedlov-Petrosyan N.O.

*V. N. Karazin Kharkov National University, Kharkov, Ukraine,  
e-mail: eltsov@karazin.ua*

The investigation of the influence of surfactants on the rate of some triphenylmethane dyes alkaline fading have been carried out. The dyes used are as follows: crystal violet (CV), malachite green (MG), brilliant green (BG), bromophenol blue (BPB), phenolphthalein (PP) and tetranitrophenol sulphophtalein (TNPSP). The reactions of these dyes with hydroxide ion under conditions used occur as irreversible and are accompanied by decoloration of the solutions, that allows investigating the kinetics of the reactions by photometric method. Spectrophotometer SF-46 with a thermostated cuvette has been used for measurements. Rate constants of the fading reactions have been determined both in pre-micellar and micellar solutions of surfactants of various types: nonionic Triton X-100 (TX-100) and Brij-35, cationic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and dimeric bis-quaternary ammonium surfactant (16-4-16), anionic sodium dodecyl sulfate (SDS), zwitterionic 3-(dimetyldodecylammonio)-propanesulfonate (DMDAPS). Also, the mixtures of nonionic surfactants and cationic or anionic ones have been used. In these cases, the mixed micelles are formed.

It has been found that the rate of fading of cationic dyes (CV, MG and BG) in the presence of nonionic and cationic surfactants increases. The effect of the mixed micelles is similar: the rate increases along with the increase in concentration of the mixture CTAB – TX-100, but this influence is less expressed. The addition of anionic surfactant SDS leads to the sharp rate decrease in the pre-micellar region. After the reaching of the CMC, further addition of surfactant practically does not influence the rate. On the contrary, for anionic dyes (BPB, PP) the increase in concentration of cationic dyes in solution leads to the sharp decrease in the rate. The rate of BPB fading considerably decreases even in the solutions containing very small pre-micellar concentrations of CTAB. The same influence is observed for the mixed micelles CTAB – TX-100. The addition of SDS practically does not influence the rate of BPB fading, but the increase of the molar fraction of SDS in the mixed micelles of SDS – TX-100 causes small rate increase. The dependences of rate constants on the type of dye, surfactant structure and concentration can be explained as follows. Acceleration of the reaction of CV in micelles of nonionic surfactants as compared with water is induced by a decrease in the dielectric constant in the dye cation environment. This effect leads to decrease in the rate of BPB reaction in nonionic surfactant solution. Addition of the cationic surfactant to the nonionic one leads to forming of mixed micelles. Their surface charge increases along with the growth of CTAB concentration. This causes the attracting of hydroxide ions to the micellar surface, which leads to acceleration of the CV reaction. The association between the cationic dye and surfactant anions may be present in solutions containing monomers and SDS micelles and mixed micelles SDS – TX-100. These result in slowing down the process of interaction of CV cation with hydroxide ion.

Absorption spectra of CV in SDS solutions with various concentrations of the surfactant have been measured. The absorption band of the dye at low concentration is widened due to multiplicity of the states of the dye ions and interaction of their chromophoric systems with each other. At the reaching of CMC value in micellar solutions, the observed absorption band of the dye shows solvatochromic shift in comparison that in water. In the range of SDS concentrations below CMC, the associates of  $R^+$  with dodecyl sulfate ions are formed. Near the CMC, the mixed micelles  $(R^+)_x(Na^+)_y(DS^-)_z$  with prevalence of surface-active cations, and, finally, homomicelles of SDS with the ions of dyes isolated from each other adsorbed on them are formed.

The rate constants of CV reaction in CTAB micelles at presence of NaBr have been determined. Comparison of data obtained in the absence and presence of salt shows that addition of NaBr leads to a decrease in the rate constants at pre-micellar concentrations of SDS and to their increase at the CMC and above. In a solution containing NaBr, formation of surfactant aggregates starts at lower concentrations than in salt-free solution. Therefore, the decrease in the rate of reaction in pre-micellar region in the presence of salt is more pronounced. At SDS concentrations above CMC, the presence of the electrolyte causes the shielding of surface potential of micelles and the compressing of electrical double layer. This leads to a decrease in the electrostatic potential at the dye locus and some increase in concentration of  $OH^-$  ions in the Stern layer of the micelle.

**ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З  
АЛКІЛАМІНАМИ ТА ЇХНІМИ ПОХІДНИМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

Хома Р.Є.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища МОН і НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: eksvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна  
e-mail: rek@onu.edu.ua

Проведено узагальнення експериментальних даних, спрямованих на встановлення складу, будови і властивостей продуктів взаємодії у модельних системах  $\text{SO}_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$  (L – алкіламіни, етаноламіни, амід) у присутності кисню повітря.

На основі даних елементного аналізу, РСА, РФА, ІЧ- і КР-спектроскопії, мас- і ЯМР-спектрометрії, а також термогравіметрії встановлено, що з систем з етаноламінами виділяються переважно (крім  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ , Tris) маслоподібні гідросульфідні (піросульфідні) форми, в яких співвідношення S : N дорівнює 1 : 1; з алкіламінами, бензиламінами, морфоліном і Tris утворюються продукти “м'якого” окиснення S(IV) до S(VI) – “онієві” сульфати (S : N = 1 : 2) в основному кристалічної будови. Однак, у першому випадку гідросульфідні схильні до гідролізу за аніоном, на відміну від сульфатів.

Реакція “м'якого” окиснення S(IV) до S(VI) може бути використана для отримання висококонцентрованого  $\text{SO}_3$  в результаті термолізу утворених “онієвих” сульфатів. Останнє характерне для зазначених солей, в яких температура плавлення (деструкції) амінів, що їх утворюють, вища 260 °C (температури розкладання сірчаної кислоти).

У випадку етилендіаміну, гексаметилендіаміну утворюються сульфати відповідних катіонів; піперазину – еквімолярна суміш по аміну сульфату і дитіонату (S : N = 3 : 4); N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміну – еквімолярна суміш по аміну сульфату і дитіонату (S : N = 3 : 4). У разі високоосновного двоокислотного аміногуанідину виділено моногідрат “онієвого” сульфату (S : N = 1 : 8), структура якого стабілізована системою Н-зв'язків.

На основі обробки літературних даних і вищевказаного запропоновано механізм (реакції 1-4) вільнорадикального “автоокиснення” сульфідних форм в системах “ $\text{SO}_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ ”. Етаноламіни (окрім TRIS) повністю інгібують зазначений процес, так як вони є пастками вільних радикалів; представники похідних етилендіаміну (N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін і піперазин) частково інгібують – процес припиняється на стадії утворення “онієвих” дитіонатів; у разі алкіламінів, бензиламінів утворюються “онієві” сульфати.



Особливе місце посідають реакції конденсації. У результаті процесів трансформації ліганду утворюються сполуки, в яких відбувається ковалентне зв'язування атома S з атомом C (гексаметилентетрамін, 1,3,5-три-(2-оксиетил)гексагідротриазин) або N (тіокарбамід); або  $\text{SO}_2$  виступає як каталізатор (ацетамід, дитіодіамід щавлевої кислоти), ініціатор полімеризації (акриламід). Дані реакції спрощують методи отримання відомих сполук і дозволяють добувати нові, які є фармацевтичними препаратами, аналітичними реагентами тощо.

Проведено узагальнення даних рН-, редокс- і кондуктометрії щодо встановлення складу і відносної стійкості утворених сполук у модельних системах  $\text{SO}_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ . Встановлено залежність складу та стійкості утворених комплексів з амідами від їхніх електронних характеристик. Виявлені взаємні кореляції площ під диференціальними рН-метричними кривими титрування  $\text{SO}_2$  водних розчинів етаноламінів і стійкості “онієвих” сульфідів дозволяють без проведення додаткових розрахунків з використанням експериментальних даних здійснювати якісну оцінку ефективності зв'язування  $\text{SO}_2$  в “онієві” сульфідні.

Показано, що заміна ОН-групи у молекулі моноетаноламіну на  $\text{NH}_2$ - при утворенні етилендіаміну спричинює підвищення поглинальної ємності добутої сполуки щодо  $\text{SO}_2$  у 1,5 рази, замість очікуваного 2,0. Подальше збільшення числа  $\text{NH}_2$ -груп шляхом введення до молекули етилендіаміну додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного протону знижує поглинальну ємність до співвідношення S : N = 2,0 : 3,0. Для поліетиленполіаміну, що складається на 90 % з гептаміну, досягається лише співвідношення S : N = 1,0 : 2,0.

Отримані дані можуть виявитися корисними при розробці методів санітарного очищення повітря від оксиду сірки (IV).

## ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Байрачный Б.И., Тульская А.Г., Гомозов В.П., Дерибо С.Г.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина  
e-mail: 2707algen@mail.ru*

На реализацию сульфатного цикла электрохимического синтеза водорода существенное влияние оказывает состав анолита, его температура, а также давление  $\text{SO}_2$ . Изучение влияния состава и температуры анолита, и давления в электролизере на кинетику окисления  $\text{SO}_2$  проводили на газодиффузионных активированных графитовых анодах.

Эксперимент проводили с использованием анодов, изготовленных из пористого графита марки ПГ-50. На фронтальную сторону анода было нанесено композиционное покрытие из активного угля и платины. Активация происходила путем пропитки графитовой основы в растворе полисахаридов и платинохлористоводородной кислоты с последующим термическим разложением. Были установлены количества добавок, соответствующие максимальному значению каталитической активности, ( $\text{мг} \times \text{см}^{-2}$ ): активированный уголь – 35...39; Pt – 2,0...2,1.

Установлено значительное влияние концентрации сульфатной кислоты на кинетику анодного процесса. Увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 1,0 до 10 моль $\times$ дм $^{-3}$  приводит к росту потенциала анода, активированного платиной, и уменьшению предельных плотностей тока окисления  $\text{SO}_2$  с 4000  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$  до 1000  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$  в соответствующих электролитах. Сопоставляя полученные данные с влиянием концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на адсорбцию сульфат ионов на поверхности платиновых анодов, объясняем уменьшение предельных плотностей тока окисления  $\text{SO}_2$  увеличением степени адсорбции сульфат ионов на поверхности анодов и уменьшением растворимости  $\text{SO}_2$  в электролите с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для диапазона концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0...2,5 моль $\times$ дм $^{-3}$  значения тафелевского коэффициента  $b$  составляет 65...75 мВ, а для 5,0...10,0 моль $\times$ дм $^{-3}$  составляет 120 мВ. Это позволяет говорить об изменении механизма анодного процесса вследствие изменения природы адсорбированных на аноде частиц. В диапазоне 5,0...10,0 моль $\times$ дм $^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  на аноде преимущественно адсорбируется  $\text{HSO}_4^-$ .

Полученные результаты позволяют предложить следующие рекомендации по выбору концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в анолите при использовании  $\text{SO}_2$  для деполяризации анодного процесса при электрохимическом получении водорода. При проведении электролиза, в котором целевым процессом является получение водорода, целесообразно использовать анолит с концентрацией серной кислоты 1,0...2,5 моль $\times$ дм $^{-3}$ . Повышение концентрации серной кислоты в анолите приводит к существенному увеличению напряжения электролиза, и, соответственно, удельного расхода электроэнергии. Если целевым является утилизация  $\text{SO}_2$  с целью получения высококонцентрированных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , электролиз целесообразно проводить при более высоких концентрациях анолита вплоть до 10 моль $\times$ дм $^{-3}$ . Себестоимость водорода, выделяющегося на катоде, в этом случае будет на 20 – 30 % выше, однако это компенсируется снижением выбросов  $\text{SO}_2$  и возможностью организации замкнутой технологии по серной кислоте.

Проведенные исследования показали, что температура незначительно влияет на анодные потенциалы при плотностях тока до 2500  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$ . Очевидно, в этой области плотностей тока положительное влияние повышения температуры на протекание электрохимической стадии процесса нивелируется концентрационной поляризацией, возникающей вследствие уменьшения растворимости  $\text{SO}_2$  с повышением температуры. При плотностях тока более 2500  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$  повышение температуры способствует более быстрому достижению предельных диффузионных токов вследствие уменьшения растворимости  $\text{SO}_2$  и наблюдается отклонение анодных зависимостей, полученных при температуре 313 и 333 К в сторону более положительных анодных потенциалов.

Полученные результаты позволили обосновать технологические параметры электрохимического получения водорода электролизом сульфатных растворов. При проведении электролиза с целью получения водорода при низком удельном расходе электроэнергии, электролиз проводится в диапазоне плотностей тока 2500...4000  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$ , температуре 298...313 К и концентрации анолита 1,0...2,5 моль $\times$ дм $^{-3}$ . При проведении электролиза с целью утилизации  $\text{SO}_2$  концентрация анолита составляет 5,0...10,0 моль $\times$ дм $^{-3}$ , плотность тока – 1000  $\text{А} \times \text{м}^{-2}$ , температура 298...313 К.

**РАСТВОРЫ ДИМЕТИЛКАРБОНАТ – СОЛЬ ЛИТИЯ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ ДИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА**

Глоба Н.И., Сирош В.А.

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: gnl-n@ukr.net*

Электрохимическая пара литий-дисульфид железа ( $\text{Li-FeS}_2$ ) является одной из наиболее энергоемких литиевых систем. Удельная емкость  $\text{FeS}_2$  составляет  $893 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ , что связано с процессом его восстановления с участием 4-х электронов и образованием в конце разряда дисульфида лития и металлического железа. Эти процессы приводят к полному разрушению кристаллической структуры  $\text{FeS}_2$ , которая не восстанавливается в зарядном процессе. В связи с этим, а также с параллельным протеканием химических процессов с участием сульфидов или полисульфидов лития, создание перезаряжаемых источников тока на основе дисульфида железа является достаточно сложной задачей. Растворимость полисульфидов лития в апротонных растворителях обуславливает постепенную потерю удельной емкости  $\text{FeS}_2$  при циклировании. Поэтому поиск электролитов, способных поддерживать удельную емкость  $\text{FeS}_2$  путем снижения процесса растворения полисульфидов, является достаточно актуальной задачей.

Нами было показано [1], что в соль-сольватных электролитах состава диглим – 0,44 мольных доли (м.д.) литий бис(трифторметан)сульфонимид ( $\text{LiTFSI}$  или  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) и тетраглим – 0,5 м. д.  $\text{LiTFSI FeS}_2$  способен к устойчивому циклированию и к хранению без потери емкости. Основным недостатком таких электролитов - относительно низкие значения удельной электропроводности, что осложняет получение высоких значений удельной емкости в условиях комнатных температур. Однако в интервале температур  $40\text{--}60^\circ\text{C}$  удельная емкость  $\text{FeS}_2$  возрастает и при гальваностатическом циклировании является достаточно стабильной. Мы связываем такой эффект со снижением растворимости сульфидных соединений лития в концентрированных растворах литиевых солей в глимовых растворителях по сравнению с разбавленными растворами.

Зависимости удельной емкости  $\text{FeS}_2$  в электролитах алкилкарбонат - соль лития ранее не исследовались. Вместе с тем, диметилкарбонат способен растворять значительные количества солей лития, образуя переохлаждающиеся жидкости. Это, в свою очередь, обеспечивает таким электролитам высокую удельную электропроводность в широком диапазоне температур.

Методом электродного импеданса с использованием двухэлектродной ячейки с платиновыми электродами определена удельная электропроводность растворов ДМК –  $\text{LiTFSI}$ , ДМК –  $\text{LiClO}_4$  и ДМК –  $\text{LiBF}_4$  в диапазоне температур  $0\text{--}60^\circ\text{C}$  и концентрации соли лития  $0,05\text{--}0,33$  м.д. Показано, что величина удельной электропроводности электролитов зависит от концентрации соли и проходит через максимум при  $\sim 0,2$  м.д. Величина удельной электропроводности зависит от степени ассоциации соли лития и уменьшается в ряду  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4$ .

Определение удельной емкости проведено в режиме гальваностатического циклирования в интервале температур  $25\text{--}0^\circ\text{C}$ . Показано, что величина удельной емкости на первом цикле разряда  $\text{FeS}_2$  существенно зависит от степени ассоциации фоновой соли лития. Это также было отмечено нами и для растворов с другими апротонными растворителями на основе линейных эфиров [1]. Увеличение степени ассоциации соли приводит к росту удельной емкости  $\text{FeS}_2$  и снижению ее устойчивости при циклировании.

Показано, что снижение концентрации соли в составе электролита способствует повышению стабильности удельной емкости при циклировании, но к некоторому ее снижению на первом цикле. Наиболее устойчивые значения удельной емкости  $\text{FeS}_2$  получены в растворах электролитов с концентрацией соли, близкой к 0,1 м.д. В растворах ДМК -  $\text{LiTFSI}$  дисульфид железа имеет более стабильные значения удельной емкости при циклировании, чем в растворах ДМК –  $\text{LiClO}_4$ , что особенно проявляется в условиях повышенных температур. Полученные результаты важны для обоснования выбора электролитов для сульфидных систем.

[1] Присяжный В.Д., Глоба Н.И., Сирош В.А. // Украинский химический журнал. 2013. Т.79, № 9. С. 31–37.

## МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ

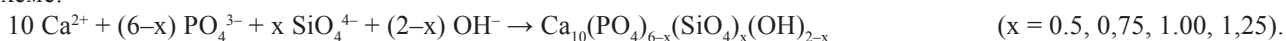
Заславская Л.В., Белоусова Е.Е., Радио С.В., Розанцев Г.М.

Донецкий национальный университет, Украина, Донецк, Украина  
e-mail: g.rozantsev@donnu.edu.ua

В последние годы новые медицинские технологии в костной хирургии основаны на использовании синтетического гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) в нанодисперсном состоянии. На первый план вышел регенерационный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью, а материалу отводят роль (активного) источника необходимых для построения костной ткани элементов. Одним из них является кремний, который входит в состав коллагена и принимает участие в его формировании. Кроме того, частичное замещение фосфатных групп силикатными уменьшает размер зерна, изменяет структуру границ зерен ГА-керамики и повышает скорость ее растворения, ускоряя тем самым процесс ремоделирования. В связи с этим кремнийзамещенные гидроксиапатиты (Si-ГА) являются весьма перспективным материалом в области биологически активных заменителей костной ткани в тканевой инженерии

Целью настоящей работы является получение Si-ГА порошков в интервале 1,4÷3,5 мас.% Si из водных растворов и исследование их свойств.

Синтез кремнийсодержащих порошков проводили при нагревании методом осаждения из водных растворов по схеме:



*I-реакцию* осуществляли в водных растворах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,22 моль/л),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,33 моль/л),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (0,25 моль/л),  $\text{NaOH}$  (1,16 моль/л),  $t = 100^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{синт}} = 13,5$ . Высокое значение pH обеспечивали с целью перехода метасиликат-аниона  $\text{SiO}_3^{2-}$  в орто- форму  $\text{SiO}_4^{4-}$ , необходимую для образования Si-ГА. Полученные осадки (Si-ГА(I)) высушивали на воздухе и прокаливали при температурах  $400^\circ\text{C}$  (5 часов) и при  $900^\circ\text{C}$  (5 часов).

*II-реакцию* проводили с использованием растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,22 моль/л),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (0,24 моль/л),  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  (ТЭОС) (0,1 моль/л) в этаноле,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30 %),  $t = 70^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{синт}} = 11,0$ , что является необходимым условием для образования гидроксиапатита кальция в аммиачной среде. Исходные компоненты смешивали в соотношении  $\text{Ca}/(\text{P} + \text{Si}) = 1,67$  с целью получения фаз  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,25$ ). Прокаливание образцов (Si-ГА(II)) проводили в течении 30 часов в интервале температур  $400\text{-}900^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$  через каждые 5 часов.

Проведены исследования влияния исходных компонентов, порядка смешивания растворов, pH, температуры синтеза и режима термообработки осадков, выделенных из растворов методом совместного осаждения. Выявлены оптимальные условия и разработаны методики синтеза однофазных кремний замещенных мелкодисперсных порошков Si-НА (1,4 ÷ 3,5 мас. % Si). Использование в качестве источника кремния раствора силиката натрия (способ-I) позволяет получать материалы с размером частиц  $100\text{-}200$  нм. Введение тетраэтоксисилана приводит к уменьшению дисперсности до  $70\text{-}100$  нм, что является преимуществом способа-II.

Химический, рентгенофазовый анализ и ИК- спектроскопические исследования образцов, прокаленных при  $900^\circ\text{C}$  свидетельствуют об образовании однофазных кристаллических продуктов со структурой апатита, которые соответствуют формуле  $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x](\text{OH})_{2-x}$ , где  $x = 0,5, 0,75, 1,00, 1,25$  (1,4 ÷ 3,5 мас.% Si). Равномерное распределение элементов (P, Ca, Si, O) по поверхности, наблюдаемое на микрофотографиях сделанных в характеристическом рентгеновском излучении подтверждают однофазность Si-ГА продуктов, полученных при  $t = 900^\circ\text{C}$  независимо от способа осаждения. Изучение морфологии поверхности образцов полученных различными способами методом СЭМ показало наличие конгломератов состоящих из сплюснутых шарообразных гранул размером  $100\text{-}180$  нм для Si-ГА (I) и  $70\text{-}100$  нм для Si-ГА (II) (рис. 1).

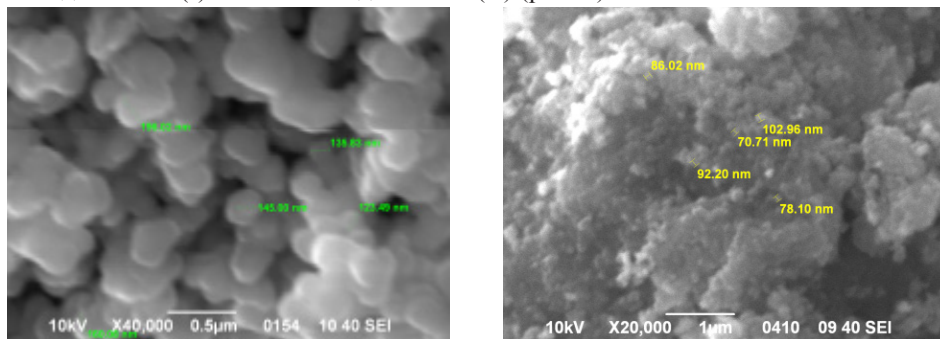


Рисунок 1. Морфология поверхности образцов 0,5 Si-ГА (I) (а) и 0,5 Si-ГА (II) (б), прокаленных при  $900^\circ\text{C}$ . Увеличение: а)  $\times 40000$ -SEI, б)  $\times 20000$ -SEI.

## СОСТОЯНИЕ ИОНОВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРЯДА КОМПЛЕКСОНАТОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
e-mail: kublan@ukr.net*

Исследование кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) вызывает повышенный научный интерес, поскольку палладий обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия уникальными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности. Достижение существенных успехов при практическом использовании электролитов на основе комплексов невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита, массопереносе, составе электрохимически активных комплексов, природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Энергия реорганизации системы и энергия активации реакции перехода являются фундаментальными характеристиками электродного процесса. Поэтому исследование энергетических параметров электрохимического процесса, их связи с кинетическими стадиями представляет на современном этапе значительный научный интерес, поскольку расширяет познания об элементарном акте переноса электрона и позволяет управлять электродным процессом и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны комплексонатные электролиты палладиования, широко используемые в микроэлектронике для нанесения функциональных покрытий палладием и его сплавами, поскольку они нетоксичны, устойчивы, легко утилизируются.

Комплексы палладия (II) с иминодиацетатом ( $H_2ida$ ) и гидроксиэтилиминодиацетатом ( $H_2heida$ ) синтезировали путем растворения хлорида палладия (II) в растворах, содержащих избыток комплексона, при pH 1.0 и 4.0 соответственно. Синтезированные комплексы палладия (II) идентифицировали методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что палладий (II) образует с исследуемыми комплексонами ( $H_2L$ ) при pH 0–4 в зависимости от соотношения  $C_{Pd^{2+}} / C_L^{2-}$  индивидуальные комплексонаты состава  $[Pd(H_2O)_2L]$  и  $[PdL_2]^{2-}$ .

Исходя из равновесий, протекающих в комплексонатных электролитах, и их констант с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитан ионный состав электролита в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора. Установлено, что преобладающими формами существования ионов палладия (II) и лиганда в исследуемых электролитах, содержащих избыток свободного лиганда, являются комплексы  $[PdL_2]^{2-}$  и протонированная форма лиганда  $HL^-$ .

Из стационарных  $E, j$ -кривых определены кинетические параметры электровосстановления иминодиацетатных и гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде из электролитов, содержащих избыток свободного лиганда, при pH 3.8 и 2.0 соответственно. Установлено, что предельный ток имеет диффузионную природу, а скорость электродного процесса лимитируется смешанной кинетикой.

Исходя из порядков электродной реакции по отдельным компонентам, состава ЭАК, механизм электровосстановления палладия (II) из комплексонатных электролитов, содержащих избыток свободного лиганда, можно представить следующей схемой:



Предложен метод и рассчитаны энергии активации всех стадий электрохимического процесса (энергии активации перехода, безбарьерного та безактивационного разряда, диффузии, фактическая реальная, формальная и истинная), скрытая теплота электродного процесса. Исследована зависимость энергии активации от потенциала и перенапряжения электродного процесса. Предложен метод расчета реальной фактической  $A_f = f(\Delta E)$  энергии активации электродного процесса, контролируемого смешанной кинетикой, в любой точке поляризационной кривой, исходя из энергии активации диффузии  $A_d$ , реакции перехода  $A_t$  и соотношения поверхностной  $C_s$  и объемной  $C_o$  концентраций потенциалопределяющих ионов в исследуемом растворе.

Предложен метод и рассчитаны в рамках теории Маркуса и Догондзе – Кузнецова полная энергия реорганизации системы и ее составляющие – энергии реорганизации растворителя и перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона при восстановлении координационных ионов. Предложен экспериментальный метод анализа вольтамперных зависимостей в “маркусовских” координатах, позволяющий определить полную энергию реорганизации системы при переносе заряда. Установлена зависимость полной энергии реорганизации системы от ионного состава, pH и температуры электролита. Полученные экспериментально результаты для ряда комплексонатов палладия (II) хорошо согласуются с расчетными данными на основе энергии активации реакции перехода и теплового эффекта реакции.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА НОСИТЕЛЯ ТОКА ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Першина Е.Д., Каздобин К.А.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина  
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
e-mail: katherinepersh@gmail.com*

Учет сложных нелинейных эффектов в условиях редокс - реакции на межфазных границах, связанных с сопряженным переносом электрона и образованием положительной вакансии (протона) проведен на базе концепции формирования зон сильной и слабой локализации носителей тока. Необходимая исходная информация получена при исследовании поведения воды, электролитов и границ раздела вода – минерал - кислород в электромагнитном поле в широком частотном диапазоне с использованием метода спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ).

Исходя из предположения об участии протонов воды в формировании основных носителей тока, получено математическое доказательство зависимости знака суммы активного и реактивного сопротивления в спектрах импеданса и знака носителей тока в электрохимической системе. Установлено, что в классическом водном растворе стандартного электролита 0.1 М КСl, основными носителями тока являются электроны, а в растворах кислородсодержащих солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) – протоны. При подстановке данных спектров импеданса и подвижности протона в полученную математическую зависимость рассчитано значение электропроводности воды, содержащей кислород –  $0,91 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , которое близко по значению экспериментально измеренному –  $1,64 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Анализ спектров импеданса водных растворов позволил оценить тип их проводимости и частотную область реализации определенного вида проводимости (таблица).

Таблица. Основные характеристики резонансных областей спектров импеданса водных электролитных систем

Система	Концентрация	Сдвиг фазового угла, $\theta$	Резонансная частота, Гц	$Z'$ Ом	$Z''$ , Ом
дистиллированная вода + $\text{O}_2$	-	-27	0.228	52241	-27271
дистиллированная вода - $\text{O}_2$	-	-50	0.1318	46960	-50850
КСl	0,1 М	-66	5.35	154	-372
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,01 М	-76	0.69	527	-1549
морская соль*	1,25 мас. %	-64	19.05	148	-318
морская соль	2,5 мас. %	-73	33.11	72.6	-190
морская соль	3,75 мас. %	-74	36	64.4	-178

\* смесь  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  - соответствующая морской воде с разной соленостью

Предложенная концепция позволила создать математический аппарат, позволяющий проводить оценку знака носителей тока в водных растворах электролитов и суспензиях алюмосиликатов. На базе таких исследований получена методика определения сродства подложки к иммобилизованному ферменту и степени возможного снижения или увеличения его редокс - активности.

**ПРО РЕАЛІЗАЦІЮ ТВЕРДОФАЗНОГО ГІДРОЛІЗУ ПІД ЧАС ЗНЕВОДНЕННЯ ГІДРАТОВАНОГО  
Mn(II) ДИФОСФАТУ**

Солод Н.В.<sup>1</sup>, Антрапцева Н.М.<sup>1</sup>, Коваль Л.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна  
e-mail: ollchem\_chair@twin.nauu.kiev.ua

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

Одним з найбільш технологічних способів одержання безводних моно-, ди- і поліфосфатів двовалентних металів та матеріалів на їх основі є термообробка кристалогідратів. Вона доволі часто супроводжується недостатньо вивченими процесами твердофазного гідролізу, реалізація якого спричинює значні ускладнення перебігу термічних і структурних перетворень кристалогідратів, зокрема феномен поліконденсації фосфатного аніона. Такі процеси слід враховувати під час вибору оптимальних умов одержання зневоднених продуктів термообробки.

Мета даної роботи – встановити послідовність термічних і структурних перетворень, що супроводжують зневоднення  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ , склад, температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів його часткового та повного зневоднення.

Зневоднення  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  досліджували в інтервалі температур 298-1273 К в умовах динамічного та квазіізотермічного режимів нагрівання (деріватограф Q-1500 D). Продукти термообробки, отримані при температурах теплових ефектів на кривих ДТА, ідентифікували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопію. Аніонний склад встановлювали за допомогою кількісної хроматографії на папері.

Відповідно до результатів термоаналітичного експерименту,  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  стійкий при нагріванні на повітрі зі швидкістю 5 град/хв до 328 К. Подальше підвищення температури до 603 К супроводжується втратою маси, яка відбувається в три основні стадії, що відповідають видаленню 1.44, 2.52 і 0.82 моль  $H_2O$ , відповідно.

Комплексним аналізом продуктів термолізу  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  встановлено, що видалення на першій стадії дегідратації 1.44 моль  $H_2O$  відбувається за молекулярним механізмом із збереженням основного структурного мотиву вихідного кристалогідрату. Більш складні структурні перебудови реєструються при нагріванні  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  до температур, що відповідають видаленню 3.96 моль  $H_2O$  (друга стадія дегідратації). Продукт часткового зневоднення, одержаний при 463 К, являє собою суміш двох твердих фаз: дифосфату меншої гідратності –  $Mn_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$  (38.2 мас. % у перерахунку на  $P_2O_5$ ) і рентгеноаморфного монофосфату (8.7 мас. %). Утворення монофосфату відбувається внаслідок деструкції дифосфатного аніона, яка пов'язана з гідролітичним руйнуванням зв'язків P – O – P.

Встановлені у складі продуктів термолізу зміни вказують на реалізацію, поряд з молекулярним, дисоціативного механізму видалення води, який призводить до твердофазного гідролізу солі. Першою стадією цього процесу є протолітична дисоціація координаційно зв'язаної води і перенесення протона по лінії найбільш міцного Н-зв'язку до аніону з утворенням груп типу P – OH і M – OH, які за подальшого підвищення температури здатні до процесів поліконденсації. Про це свідчить аніонний склад продуктів термолізу  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ , одержаних при 573 К, який відрізняється найбільшою складністю: поряд з моно- (11.5 мас. %) і дифосфатним аніоном (32.1 мас. %) в їх складі наявний фосфат з більшим ступенем поліконденсації – трифосфат (4.3 мас. %). Порівняльний аналіз кількісних співвідношень фосфатних аніонів в продуктах термолізу, одержаних при 463 і 573 К (вміст дифосфату зменшується на 6.1 мас. %, монофосфату – збільшується на 2.8 мас. %, з'являється трифосфат), свідчить про те, що в цьому температурному інтервалі переважають процеси аніонної конденсації з утворенням поліфосфатів лінійної будови:

$$(n-2)/2MnH_2P_2O_7 + 2MnPO_4 \rightarrow Mn_{(n+2)/2}P_{n-3n+1} + n/2H_2O.$$

Використовуючи як показник глибини перебігу твердофазного гідролізу максимальний ступінь поліконденсації ( $n$ ), встановлено, що під час термолізу  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $n=3$ ) він реалізується в 2.0-2.5 разів менше ніж у разі термолізу, наприклад,  $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$  ( $n=7$ ). Одержані дані корелюють з енергетичним станом кристалогідратної води в цих дифосфатах. Енергія Н-зв'язків в структурі  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  становить 40 кДж/моль, в структурі  $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$  – 45 кДж/моль, що призводить до більш глибокої полімеризації фосфатних аніонів. Під час термолізу  $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  процеси аніонної конденсації не спостерігаються. Енергія Н-зв'язків в його структурі не перевищує 36 кДж/моль. За такої її величини перебіг протолітичної дисоціації води неможливий, а отже і твердофазний гідроліз солі не відбувається.

Видалення з  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  чергової порції кристалогідратної води в інтервалі 573 – 603 К призводить до спрощення аніонного складу продуктів термолізу внаслідок їх твердофазної взаємодії з утворенням кінцевого продукту термолізу – кристалічного безводного манган (II) дифосфату –  $Mn_2P_2O_7$ . Остаточна кількість води (0.22 моль) видалається в інтервалі 603 - 818 К і супроводжується вдосконаленням кристалічної структури  $Mn_2P_2O_7$ , характеризуючи його термічну стабільність.

Узагальнення одержаних даних свідчить про те, що утворення  $Mn_2P_2O_7$  реалізується одночасно за двома напрямками. Перший – передбачає класичну термічну дегідратацію  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  (до 70 %). Відповідно до другого напрямку, до 30 %  $Mn_2P_2O_7$  утворюється внаслідок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III) В РЕАКЦИЯХ КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И ЭТЕРЕФИКАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Сотник С.А.<sup>1</sup>, Гавриленко К.С.<sup>2</sup>, Колотилов С.В.<sup>1</sup>

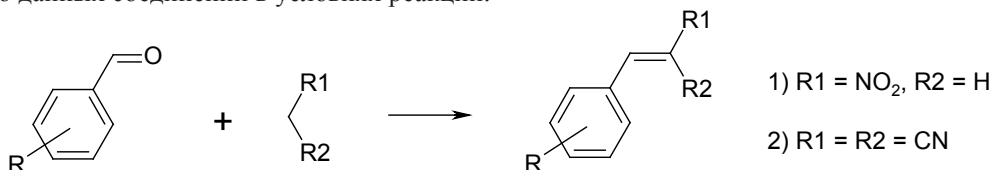
<sup>1</sup> *Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина*  
e-mail: sotniksvetlana@mail.ru

<sup>2</sup> *Научно-образовательный химико-биологический центр Киевского национального университета им. Т. Шевченко, Киев, Украина*  
e-mail: kgavrio@mail.ru

Пористые координационные полимеры (ПКП) привлекают все возрастающее внимание исследователей как перспективные катализаторы органических реакций. Каталитическая активность таких соединений обусловлена наличием в их составе доступных координационно-ненасыщенных ионов металла, способных выступать в качестве кислотных центров Льюиса. К преимуществам ПКП можно отнести возможность направленного изменения их химического состава и строения, в частности, размера пор, что может обеспечить размероселективность протекания реакций с участием таких катализаторов (ситовый эффект).

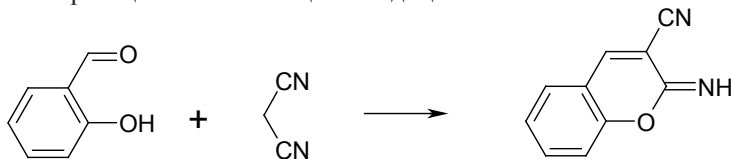
Цель данной работы заключалась в исследовании проявления ситового эффекта ПКП в реакциях конденсации альдегидов и этерификации карбоновых кислот, а также определении влияния Льюисовской кислотности иона металла ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  или  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) на активность катализатора.

В работе исследована каталитическая активность ПКП  $\text{Cu}_2(\text{btc})_3$  и  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_{1.7}(\text{btc})_{4/3}]\text{Cl}_{1.7}$ , где  $\text{btc}^{3-} = 1,3,5$ -бенотрикарбоксилат, в жидкофазных гетерогенных реакциях конденсации ароматических альдегидов (4-метилбензальдегида, салицилового альдегида, 9-антраценкарбальдегида и др.) и нитрометана либо малондинитрила, а также в реакциях этерификации и переэтерификации карбоновых кислот (миндальной, молочной и др.) спиртами. Выбор ПКП обусловлен наличием координационно-ненасыщенных ионов металла и стабильностью данных соединений в условиях реакции.



Каталитическая активность ПКП оценивалась путем определения конверсии исходных веществ в зависимости от времени реакции, а также, в некоторых случаях, путем исследования кинетики каталитической реакции. Для доказательства протекания реакции на активных центрах, находящихся в порах ПКП (в отличие от реакции на поверхности микрокристаллов), исследована кинетика сорбции салицилового альдегида соединениями  $\text{Cu}_2(\text{btc})_3$  и  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_{1.7}(\text{btc})_{4/3}]\text{Cl}_{1.7}$ . Состав реакционных смесей определяли методом ЯМР после отделения парамагнитного катализатора [1].

Реакции конденсации салицилового альдегида и нитрометана, катализируемые ПКП, ведут к образованию *транс*-нитровинилфенола. В отсутствие ПКП, при тех же условиях, не наблюдалось образования возможных продуктов конденсации. В случае реакции 9-антраценкарбальдегида и нитрометана продукт конденсации не образовывался (в одинаковых условиях проведения эксперимента). Реакция конденсации салицилового альдегида с малондинитрилом сопровождалась циклизацией образовавшегося гидроксифенилдицианоэтилена, а в случае других альдегидов продуктами реакции были замещенные дицианоэтилены.



Кинетика реакции нитрометана и салицилового альдегида, катализируемая ПКП, описывается уравнением первого порядка по концентрации альдегида и эффективной концентрации ПКП, и нулевой – по концентрации нитрометана:  $v = k_1^{-1}[\text{SA}]_i[\text{Cu-btc}]$ . В докладе обсуждается влияние природы иона металла в ПКП на скорость и степень превращения в каталитических реакциях.

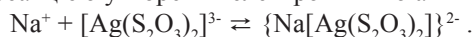
*Результаты получены при финансовой поддержке совместного проекта Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 10-03-12(У), 10-03-13(У)).*

[1] С. А. Сотник, С. В. Колотилов, М. А. Кискин, Ж. В. Доброхотова, К. С. Гавриленко, В. М. Новоторцев, И. Л. Еременко, В. К. Имшенник, Ю. В. Максимов, В. В. Павлишук, *Известия АН, серия химическая*, **2014**, в печати.

ВПЛИВ АМІДІВ НА СТІЙКІСТЬ ІОННОЇ ПАРИ  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$  У ВОДНИХ РОЗЧИНАХСтезерянський Е.А.<sup>1</sup>, Гурьянова-Доскоц І.О.<sup>1</sup>, Трачевський В.В.<sup>2</sup>, Омельчук А.О.<sup>1</sup><sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

Утворення зовнішньосферних комплексних сполук являє собою поширене явище. Внутрішньосферні негативно заряджені комплекси утворюють з присутніми в розчині катіонами зовнішньосферні асоціати в вигляді іонних пар (ІП). Приєднання катіонів фонового електроліту до багатозарядного комплексного аніона змінює реакційну здатність часток, що утворюються, наприклад, прискорює перенос електронів у гомогенних і гетерогенних реакціях.

Процес переносу електрона при електрохімічному відновленні тіосульфатних комплексів срібла залежить від концентрації катіонів  $Na^+$ . Струми обміну цієї реакції, визначені в розчинах зі співвідношенням  $Ag : S_2O_3$  1:25, де склад внутрішньої координаційної сфери комплексу  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  не змінюється при електрохімічному відновленні, зростають зі збільшенням вмісту катіонів натрію. При малих концентраціях катіонів  $Na^+$  реакція переносу електрона ускладнена попередньою хімічною реакцією утворення електрохімічно активної частки - ІП  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$



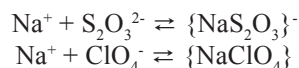
Впливати на утворення ІП можна шляхом зміни сольватації іонів і структури розчину. Для водних розчинів це досягається введенням деяких органічних сполук, наприклад, амідів – карбаміду або диметилформаміду (ДМФА). Дія цих амідів на сольватацію іонів і структуру розчину відрізняється. Карбамід руйнує сітку водневих зв'язків води і змінює сольватацію іонів. ДМФА, якій є розчинником з високою здатністю до сольватації, у суміші з водою утворює гетероасоціати, що руйнують первинну структуру води й утворюють власну структуру.

Метою роботи є визначення констант стійкості ІП  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$  у водних, водно – карбамідних і водно – диметилформамідних середовищах методами потенціометричного титрування з  $Na^+$  - селективним електродом і ЯМР на ядрах  $^{23}Na$ .

Дослідження проводили у водних, водно – карбамідних (1 моль · л<sup>-1</sup> карбаміду) і водно – диметилформамідних (суміш 50 : 50 % об.) середовищах. Розчини містили 1 ммоль · л<sup>-1</sup>  $AgClO_4$ , 25 ммоль · л<sup>-1</sup>  $Na_2S_2O_3$  (співвідношення  $Ag : S_2O_3$  1 : 25) і різну кількість  $NaClO_4$ , рН  $9.2 \pm 0.2$ . При потенціометричному титруванні змінювалася тільки концентрація  $NaClO_4$ .

Хімічні рівноваги вивчали методом потенціометричного титрування за допомогою гальванічного ланцюга, складеного з  $Na^+$  - селективного електроду ЭЛИС-112 ("ІТ", РФ) і хлоридсрібного електроду порівняння з насиченим водним розчином  $NaCl$ . Значення ЕРС при температурі  $25.0 \pm 0.1$  °С вимірювали іономіром И - 160 МИ ("ІТ", РФ) з точністю 0.1 мВ. Спектри ЯМР  $^{23}Na$  отримували на спектрометрі AVANCE 400 (Bruker, Німеччина) при використанні одноімпульсної послідовності в режимі накопичення при температурі  $25 \pm 1$  °С.

В досліджених розчинах паралельно з реакцією утворення ІП  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$  протікають реакції утворення ІП  $NaS_2O_3^-$  і  $NaClO_4$ .



З урахуванням реакцій утворення цих ІП, на підставі залежностей хімічного зсуву сигналу ЯМР  $^{23}Na$  і ЕРС гальванічного елемента від концентрації катіонів  $Na^+$  за допомогою програм EQNMR і CLINP2.1 визначені константи стійкості ІП  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ . Величини термодинамічних  $lg \beta_0$  і констант стійкості  $K$  ІП  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$  з різною іонною силою  $I$ , приведені в таблиці.

Середовище	$lg \beta_0$	$K$ , л <sup>-1</sup> моль	$I$ , моль л <sup>-1</sup>	Метод
Вода	1.96 (0.02)	18.2 (1.80)	0.09 – 0.15	Гідродинамічна вольтамперометрія
Вода - карбамід	-	25.0 (2.42)	0.11 – 0.15	
Вода - ДМФА	-	28.0 (2.20)	0.11 – 0.12	
Вода - ДМФА	-	25.7 (2.31)	0.08 – 0.15	
Вода	2.34 (0.02)	28.4 (1.89)	0.1	Потенціометрія з $Na$ - селективним електродом
Вода - карбамід	2.37 (0.02)	28.9 (1.94)	0.1	
Вода - ДМФА	2.38 (0.02)	29.3 (1.84)	0.1	

У дужках приведені величини стандартних відхилень.

Значення констант стійкості ІП  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ , визначені різними методами, при іонній силі  $I = 0.1$  близькі по величині і зростають у послідовності вода < вода - карбамід < вода - диметилформамід.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИПОХЛОРИТОВ ИЗ РАСТВОРОВ С НИЗКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ

Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Диаб Хассан, Борсук О.Н.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина  
e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua*

Перенапряжение выделения хлора при электролизе водных растворов хлоридов является одним из важнейших технологических параметров, особенно в условиях электролиза растворов хлоридов с низкой минерализацией. Величины стандартных потенциалов выделения хлора и кислорода обуславливают применение анодных материалов с высокой селективностью в реакции выделения хлора. Для электролиза хлоридных растворов предложено композиционное анодное покрытие на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{TiO}_2$ .  $\text{Co}_3\text{O}_4$  компонент обеспечивает высокую каталитическую активность композиционного покрытия в реакции выделения хлора.  $\text{TiO}_2$  компонент – стойкость композиционного покрытия. Добавка  $\text{TiO}_2$  повышает перенапряжение выделения хлора. Однако это повышение незначительно – при плотности тока  $1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  и содержании  $\text{TiO}_2$  70 % мол. перенапряжение выделения хлора на оксидном кобальтово-титановом аноде (ОКТА) увеличилось в сравнении с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (100 %) покрытием на 10 мВ, а при содержании  $\text{TiO}_2$  84 % мол. – на 70 мВ. Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в ОКТП приводит к снижению количества активных центров  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности композиционного покрытия. Что, в свою очередь, является причиной значительного роста действительной плотности тока на активных  $\text{Co}_3\text{O}_4$  участках.

При плотностях тока превышающих  $150\text{--}100 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  омическая составляющая ( $\Delta E_{\text{ом}}$ ) вносит заметный вклад в измеряемую величину анодного потенциала. Линейный характер зависимости и экстраполирование зависимостей в начало координат, позволяют однозначно утверждать, что данное падение напряжения происходит при прохождении тока через постоянное омическое сопротивление. Эллиминирование омической составляющей позволило достоверно определить предельные плотности тока не приводящие к разрушению каталитического активного слоя анодов.

Ход поляризационных зависимостей на ОРТА и ОКТА в значительной мере зависит от концентрации  $\text{NaCl}$ . В электролите  $2 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$   $\text{NaCl}$  поляризация ОРТА на  $40\text{--}50$  мВ ниже чем ОКТА. Однако в электролите  $0,04 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$   $\text{NaCl}$  поляризация ОРТА на  $60\text{--}80$  мВ превышает аналогичные показатели для ОКТА. Что позволяет говорить о увеличении каталитической активности ОКТА при снижении концентрации  $\text{NaCl}$ . Причиной роста каталитической активности ОКТА в реакции выделения хлора является меньшая адсорбционная способность покрытия из смеси оксидов кобальта и титана по отношению к кислородсодержащим частицам, участвующим в совмещенной реакции выделения кислорода. Более высокая каталитическая активность ОКТА позволяет проводить электролиз разбавленных хлоридных растворов при более высоких, чем в случае применения ОРТА, плотностях тока. Уже при плотности тока  $100 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  в  $0,04 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$  водном растворе  $\text{NaCl}$  анодный потенциал на ОРТА приближается к критическому для  $\text{RuO}_2$  – 1,45 В. Превышение которого ведет к разрушению ОРТА. Достижение критического для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  потенциала, равного 1,70 В, происходит при более высоких плотностях тока.

Большой интерес представляет сравнение каталитической активности ОКТП и ОРТП по отношению к реакции выделения хлора в разбавленных растворах  $\text{NaCl}$  ( $<2 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ ). В этой области селективность ОРТА по отношению к реакции выделения хлора резко снижается со снижением концентрации  $\text{NaCl}$ . К тому же рост ВТ выделения кислорода на ОРТА сопровождается активным износом композиционного покрытия. ОКТА имеет более высокую селективность по отношению к реакции выделения хлора в разбавленных хлоридных растворах, а соответственно будет оказываться большее торможение сопряженной реакции – выделения кислорода. Что позволяет ожидать и более высокую износостойкость этого композиционного покрытия в сравнении с ОРТА. Выход по току кислорода на ОКТА и ОРТА увеличивается с ростом концентрации  $\text{NaClO}$  в электролите и при  $C_{\text{NaClO}}=10 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$  составляет, соответственно, 14,5% и 12,5%. Выход по току  $\text{ClO}_3^-$  для ОКТА и ОРТА так же близок и равняется 1% и 1,5%, соответственно.

Износостойкость ОКТА была определена при проведении ресурсных испытаний в условиях электросинтеза гипохлорита натрия. Условия электролиза: анодная плотность тока  $1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $\text{pH}=9$ , температура 298 К, длительность испытаний 800 ч. электролит ( $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ):  $\text{NaCl}$  – 100,  $\text{NaClO}$  – 10. Удельное содержание оксидов в трехслойном покрытии составляло  $30\text{--}40 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Износ активного покрытия составил  $2,88\cdot 10^{-5} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ . По показателю износостойкости ОКТА успешно конкурирует с широко применяемыми на сегодняшний день в установках электросинтеза гипохлорита натрия анодами с покрытием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и значительно превосходит графитовые аноды. Исследования состава раствора гипохлорита натрия, полученного с использованием ОКТА не обнаружили наличия растворимых соединений кобальта. Очевидно, износ покрытия происходит за счет выкрашивания частичек покрытия пузырьками выделяющихся газов.

Полученные результаты позволяют рекомендовать ОКТА для синтеза гипохлорита натрия из разбавленных (менее  $2 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ ) растворов  $\text{NaCl}$ .

## ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТАУТОМЕРИЮ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕСЦЕИНА

Чейпеш Т.А., Шеховцов С.В., Рошаль А.Д., Мчедлов-Петросян Н.О.

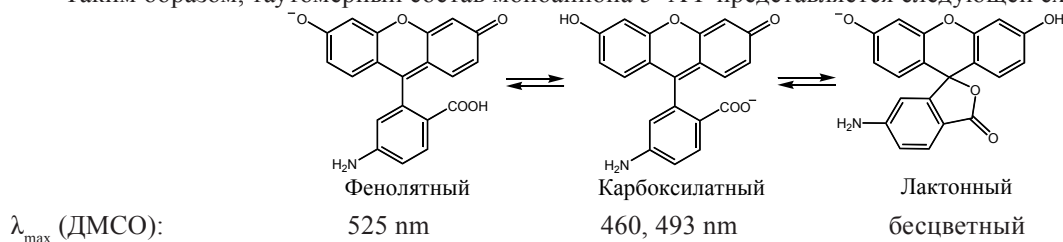
Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, Харьков, Украина  
e-mail: tcheipesh@karazin.ua

Растворители, не являющиеся донорами водородных связей (НДВС-растворители), оказывают сильное влияние на протолитические равновесия красителей, а также на их спектральные свойства. Так, в подобных средах для флуоресцеиновых красителей, содержащих атомы галогенов в ксантеновом остатке, характерно увеличение доли фенолятного моноанионного таутомера с депротонированной гидроксильной и недиссоциированной карбоксильной группами [1]. Также существуют доказательства существования анионного лактонного таутомера некоторых производных флуоресцеина [2].

Как показано в данной работе, указанные особенности проявляются и в случае ацетонитрильных и диметилсульфоксидных растворов флуоресцеинов, которые содержат заместители во фталеовом остатке: 4'-аминофлуоресцеина (4'-АФ), 5'-аминофлуоресцеина (5'-АФ) и 4'-флуоресцеина изотиоцианата (ФИТЦ). При увеличении концентрации основания ДБУ регистрируется увеличение длины волны максимума поглощения красителей (рис. 1), значение которого превышает  $\lambda_{\max}$  дианионов красителей. Это свидетельствует о наличии отрицательного заряда на ксантеновой части моноанионов красителей [1]. Данный эффект более выражен для 5'-АФ, тогда как в случае 4'-АФ и ФИТЦ преобладает карбоксилатный таутомер.

Также было зафиксировано значительное обесцвечивание спектра моноаниона 4'-АФ, что позволяет предположить существование этой формы в виде лактонного таутомера. В случае растворов простых эфиров флуоресцеина в диметилсульфоксиде, по данным электронной, ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, достоверных доказательств аналогичной формы найдено не было.

Таким образом, таутомерный состав моноаниона 5'-АФ представляется следующей схемой:

Табл. 1. Квантовые выходы дианионов  $\text{R}^{2-}$  АФ

Растворитель	$\varphi$ (4'-АФ), %	$\varphi$ (5'-АФ), %
Вода	0.6	0.8
Метанол	–	0.4
n-бутанол	–	0.9
Ацетон	–	59
Ацетонитрил	59	59
Диметилсульфоксид	60	60 (10)*

В ходе исследования было обнаружено, что тушение флуоресценции дианиона, обусловленное наличием аминогруппы, происходит лишь в воде и спиртах, в то время как в НДВС-растворителях квантовый выход флуоресценции составляет около 60% (табл. 1) и снижается при добавлении небольшого количества воды или вследствие протонирования карбоксильной группы при соответствующих значениях pH.

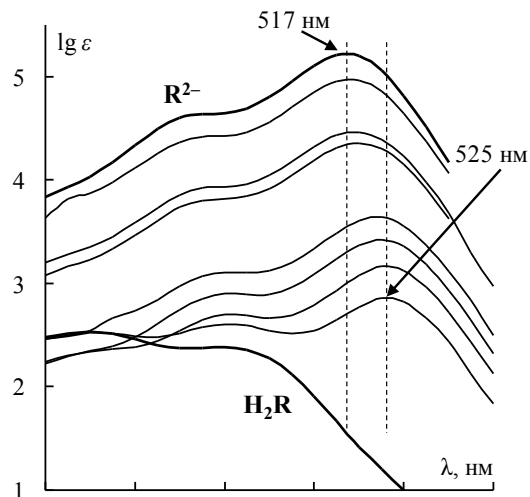


Рис. 1. Спектры поглощения 5'-АФ в диметилсульфоксиде при разных концентрациях ДБУ. Спектр формы  $\text{H}_2\text{R}$  получен в 0.1 моль/л растворе бензойной кислоты.

1. In search for the «phenolate» monianion of fluorescein in solution / N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.A. Vodolazkaya, N.V. Salamanova, A.D. Roshal, D.Yu. Filatov // Chemistry Letters. – 2010. – Vol. 39, N 1. – P. 30–31.

2. 2,4,5,7-Tetranitrofluorescein in solutions: novel type of tautomerism in hydroxyxanthene series as detected by various spectral methods / N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.A. Vodolazkaya, Yu.N. Surov, D.V. Samoylov // Spectrochimica Acta. Part A. – 2005. – Vol. 61, N 11–12. – P. 2747–2760.

**ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА  
ЭВТЕКТИКИ KBr-LiBr (0.4:0.6)**

Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Науменко В.А., Пономаренко Т.В.

*Институт цинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина  
e-mail: v\_cherginets@ukr.net*

Разработка научных основ глубокой очистки галогенидных расплавов от кислородсодержащих примесей является одним из наиболее актуальных направлений современной химии ионных расплавов. В частности, выращивание монокристаллов эффективных галогенидных цинтилляторов на основе солей щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов без очистки ростового расплава практически невозможно.

Поскольку метод осадительного раскисления может быть использован для очистки ограниченного круга слабокислотных расплавов, содержащих катионы цезия, калия или натрия, обработка в реактивной газовой среде остается единственно возможным способом очистки расплавов солей лития, щелочноземельных и редкоземельных металлов. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные, позволяющие оценить оптимальную температуру и длительность обработки расплава, а также порог снижения концентрации кислородсодержащих примесей (некоторые данные имеются только для расплавленных хлоридов).

В данной работе нами изучен процесс карбогалогенирования бромидного литий-содержащего расплава (KBr-LiBr, 0,4:0,6) в интервале температур 943-1023 К. Карбогалогенирование осуществляли путем пропускания паров брома через расплав со взвесью графита. Скорость процесса определяли по изменению концентрации оксид-ионов потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода  $Pt(O_2)ZrO_2(Y_2O_3)$ .

Карбогалогенирование является многостадийным гетерогенным процессом. Экспериментальная зависимость концентрации оксид-ионов от времени состоит из нескольких участков, на каждом из которых скорость процесса очистки ограничивается определенной стадией.

Химическая стадия процесса карбогалогенирования характеризуется II кинетическим порядком по отношению к  $O^{2-}$ . Значения констант скорости процесса ( $кг \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$ ) равны:  $2379 \pm 150$  при 943 К,  $2619 \pm 150$  при 973 К,  $2934 \pm 160$  при 1000 К и  $3314 \pm 250$  при 1023 К. Предел очистки расплава слабо зависит от температуры и составляет  $(1.4 \div 1.8) \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot кг^{-1}$  в расчете на  $O^{2-}$ . Температурная зависимость константы скорости процесса карбогалогенирования описывается уравнением:  $\ln k = 12.02(\pm 1) + 4011(\pm 900) \cdot T^{-1}$ , на основании чего значение энергии активации оценивается как  $33.3 \pm 7.5$  кДж  $\cdot моль^{-1}$ . Значительное снижение энергии активации по сравнению с соответствующим значением для процесса карбогалогенирования хлоридных расплавов ( $\sim 200$  кДж  $\cdot моль^{-1}$ ) объясняется значительно меньшей прочностью связи Br-Br в  $Br_2$  по сравнению с таковой для C-Cl в  $CCl_4$ .

**THE NEW APPROACH FOR DETERMINATION OF LIMITING  
TRANSFERENCE NUMBERS FROM EMF MEASUREMENTS**

Efimov P.V., Kalugin O.N.

*V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine,  
e-mail: pavel.v.efimov@karazin.ua*

The dynamical aspects of solvation behavior of ions in non-aqueous solvent at the wide temperature range can be studied by using the limiting ionic conductivities,  $\lambda_i^0$ , are available. The  $\lambda_i^0$  values are usually obtained from limiting molar conductivities of electrolyte,  $\Lambda^0$ , together with limiting transference number,  $t_i^0$ , of an ion. For this purpose the transference number of at least one electrolyte in a given solvent at a given temperature is required. The conductance of 1-1 electrolytes in several non-aqueous solvent at wide temperature range have been measured during the last years. Unfortunately, transference numbers at the temperatures differ from 25°C are still rare. That is why the general tendency can be observed throughout the literature to estimate the limiting ionic conductivities with the help of empirical rules. Measurements of the electromotive force (EMF) of concentration cells with transference (with liquid junction) is a convenient technique for determining transference number of electrolyte solutions provided when suitable reversible electrodes are available. Unfortunately, despite of high accuracy of measured cell potentials (better than 0.1%), the resulting values of limiting transference numbers can be obtained with accuracy not better than  $\pm 1\%$  when a numerical differentiation is used in traditional EMF data processing.

The main goal of this work is to develop a new method of determination of the limiting transference numbers from EMF measurements. The proposed method is based on more strict treatment of the concentration dependence of the measured potential,  $E_t$ , of a concentration cell with transference. The method does not affect an essence of experimental technique that allows one to apply it not only for new EMF measurements but also, to existing experimental data.

The method is based on the proper data analysis of the EMF measurements of the concentration cell with transference



where the stoichiometric concentration ( $C^{\text{var}}$ ) of the 1:1 electrolyte AB is varied within the set of measurements, but the reference concentration ( $C^{\text{ref}}$ ) is kept constant. If the electrodes El are reversible to one of the ionic constituents, say a cation  $A^+$ , the EMF of the cell (1) can be described by the equation

$$E_t^{\text{theor}} = \frac{2RT}{F} \cdot \int_{C^{\text{ref}}}^{C^{\text{var}}} t_B(c) \cdot \left( \frac{1}{c} + \frac{\partial \ln y_{\pm}(c)}{\partial c} \right) dc \quad (2)$$

In eq. (2)  $t_B(c)$  and  $y_{\pm}(c)$  are the theoretical expressions for the transference number and mean-ion activity coefficient as a function of mean-ion equilibrium concentration. In general case, concentration dependence for the transference number can be evaluated from theoretical expressions for molar conductivities

$$t_B(c) = f_t(c; t_B^0, \Lambda_{AB}^0, R) \quad (3)$$

where  $t_B^0$  is limiting transference number of ion  $B^-$ ,  $R$  is a distance parameter,  $\Lambda_{AB}^0$  – limiting molar conductivity of electrolyte AB.

An applicability of the proposed approach have been checked by on the literature EMF data for the cell



in methanol, acetonitrile, dimethyl sulphoxide and their mixture with water at 25,35 and 45 °C.

## SPECTRAL PROPERTIES OF OXAZOLE AND OXADIAZOLE DERIVATIVES IN MIXED WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLVENTS SYSTEMS

Lukavenko O.N., Eltsov S.V.

V. N. Karazin Kharkov national university, Department of Physical Chemistry, Kharkov, Ukraine  
e-mail: eltsov@karazin.ua

The position of maxima of the absorption ( $\nu^a$ ) and fluorescence ( $\nu^f$ ) bands, and Stokes shift  $\Delta\nu^{a-f}$  ( $\Delta\nu^{a-f} = \nu^a - \nu^f$ ) of luminophores: 2-(4-diphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole (BPD), 2,5-di-( $\beta$ -naphthyl)-1,3,4-oxadiazole (NND), 2-(4-diphenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole (BPO), 2- $\alpha$ -naphthyl-5-phenyl-1,3-oxazole (NPO), 2,5-diphenyl-1,3-oxazole (PPO) and 1,4-bis(5-phenyl-oxazolyl-2)benzene (p-POPOP) have been determined in water-ethanol mixed solvent system at 298.15 K. Also the values of  $\nu^f$  for the investigated luminophores in water-acetone system have been determined.

It has been found that for all investigated substances the values of  $\nu^a$  practically do not depend on composition of the mixed water-ethanol solvent whereas the values of  $\nu^f$  and  $\Delta\nu^{a-f}$  are essentially changed. The multiple parameter correlation analysis based on a principle of linearity of free energy of solvation is carried out for the description of the dependences of spectral properties of luminophores on the solvent composition. The equations including various number of parameters of solvent polarity were used for the analysis:

$$Y = Y_0 + A_1 \delta_H^2, \quad (1)$$

$$Y = Y_0 + A_1 \delta_H^2 + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (2)$$

$$Y = Y_0 + A_2 E_T^N, \quad (3)$$

$$Y = Y_0 + A_2 E_T^N + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (4)$$

$$Y = Y_0 + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (5)$$

where  $Y$  – value of studied property ( $\nu^f$  or  $\Delta\nu^{a-f}$ ) of luminophore in this solvent;  $Y_0$  – value of studied property in inert solvent;  $n$  and  $\varepsilon$  – refractive index and dielectric permeability of solvent;  $\delta_H^2$  – square of Hildebrand solubility parameter;  $E_T^N$  – the normalized Reichardt parameter of solvent polarity;  $A_1 \dots A_4$  – correlation coefficients.

The equations (1)–(5) in a number of special cases rather well describes dependences of maxima of fluorescence and Stokes shift. The analysis of value of contributions of parameters of solvent polarity allows to do conclusions about the processes proceeding in solution.

The carried-out analysis of dependence of  $\nu^f$  values on solvent properties for the most of studied luminophores shows the satisfactory correlation with parameter  $E_T^N$  in water-ethanol system, but in water-acetone system the correlation is better with  $\delta_H^2$  parameter. This indicates that simple equations (1) or (3) containing only one solvent parameter is enough for the describing of these dependences.

At the joining of the dependences of  $\nu^f$  values for the luminophores relating to different solvents systems the correlation becomes essential worse. For all luminophores the dependence of  $\Delta\nu^{a-f}$  values on solvent composition in water-ethanol system shows unsatisfactory correlation with solvent properties if only one of parameters,  $\delta_H^2$  or  $E_T^N$ , is considered.

The addition of parameters containing  $n$  and  $\varepsilon$  of the solvent according to the equations (2), (4) and (5) practically does not considerably influence on the correlation.

The dependences of Stokes shifts on the solvent composition for all studied luminophores in water-ethanol system show unsatisfactory correlation with solvent properties, if any of the equations (1)–(5) is used for the analysis.

**SELF-ASSOCIATION OF ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS IN DILUTED SOLUTIONS: AQUA MEDIUM AGAINST NON-AQUEOUS SOLVENTS**

Riabchunova A.V., Gavriukova Ie.O., Kalugin O.N.

*V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine  
e-mail: ryabchunova.anastasia@gmail.com*

Room-temperature ionic liquids (RTILs) are salts with melting points around or below ambient temperature. Owing to their unique properties, RTILs have been successfully applied to many processes and used as a green solvents, in organic synthesis, extraction and separation processes, material processing and preparation, electrochemistry and energy fields, gas and liquid chromatography, gas capture processes [1-2]. Recently solutions of RTILs in non-aqueous solvents started to be considered as an alternative to the conventional electrolyte solutions for electrochemical application. Mixing RTILs and molecular liquids has been found to cause a significant decrease of viscosity and a sharp increase of conductivity. Nowadays we still have a question what is the primary state of ionic liquid in diluted solutions ionic pairs or free ions. The results of conductometric experiments can partly answer this question.

For this purpose we have carried out the conductivity experiments of binary mixtures containing RTILs (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMIM][BF<sub>4</sub>], 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF<sub>4</sub>], hexafluorophosphate [BMIM][PF<sub>6</sub>], trifluoromethanesulfonate [BMIM][TfO] and 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [HMIM][BF<sub>4</sub>] and propylene carbonate (PC). The values of limiting molar conductivities,  $\Lambda_0$ , association constants,  $K_a$ , and parameters of the closest approach of ions,  $R$ , have been calculated from the experimental conductometric data using the Lee–Wheaton equation. To understand the role of the medium and solvation effects we have also treated the experimental conductometric data for aqueous solutions of RTILs from literature.

From the analysis of obtained data it has been determined that the association constants of studied RTILs in PC are small. Also it was established that association constants in water systems are higher than in PC despite of that fact that dielectric constant of water ( $\epsilon_{298.15}=78.30$ ) is higher than in PC ( $\epsilon_{298.15}=64.97$ ) (Table 1). In this work we discuss in details the reasons of such behavior of RTILs in aqueous and non-aqueous media.

Table 1. Values of association constants,  $K_a$ , of RTILs in PC and water at 298.15 K

$lgK_a$	[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	[BMIM][TfO]	[HMIM][BF <sub>4</sub> ]
PC	0.75±0.05	0.45±0.04	0.79±0.09	0	0.56±0.06
Water	—	2.08±0.07	1.44±0.03	—	0.78±0.05

1. R.D. Rogers and K.R. Seddon. Ionic liquids as Green Solvents. Progress and Prospects. 2003, American Chemical Society: Washington DC.
2. P. Hallett, T. Welton. Chem. Rev., 111 (2011) 3508.

## ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

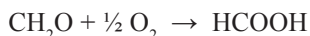
Агагусейнова М.М., Кулиева З.Е., Гудратова Ф.Д., Микайлова М.Р.

*Азербайджанская государственная нефтяная академия  
e-mail: quliyevazehra@mail.ru*

Альдегиды являются важными интермедиатами в синтетической химии, а также одними из загрязняющих агентов окружающей среды. Так, ацетальдегид является одним из основных компонентов табачного дыма, а формальдегид – потенциальный канцероген- появляется в воздухе помещений в результате дегазирования строительных материалов, наполнителей, покрытий.

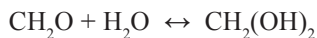
В связи с этим актуальной задачей является поиск каталитических систем, которые окисляли бы альдегиды в менее токсичные карбоновые кислоты или  $\text{Co}/\text{CO}_2$ , которые легко удаляются вентиляцией в условиях близких к комнатным с использованием в качестве окислителя самого воздуха.

Окисление формальдегида в мягких условиях одно из наиболее сложных задач. Каталитическое окисление  $\text{CH}_2\text{O}$  по реакции



Эффективно протекает при повышенных температурах ( $T > 120^\circ\text{C}$ ), а каталитических систем, осуществляющих процесс в более мягких условиях не известно.

Поскольку равновесия гидратации для формальдегида в отличие от других альдегидов и кетонов сильно сдвинуто вправо ( $K \sim 10^4$  при  $20^\circ\text{C}$ ), в воздухе и в воде формальдегид существует преимущественно в гидратированной форме



Широкий скрининг возможных катализаторов среди 50 различных комбинаций координационных соединений переходных металлов показало, что каталитическую активность в окислении водных растворов формальдегида кислородом воздуха при комнатных условиях проявляют  $\text{Co}$  (II) и  $\text{Ce}$  (IV) содержащие системы.

Максимальная конверсия формальдегида через 45 ч. при комнатной температуре достигала 20-25 %.

Установлено, что оптимальный катализатор должен содержать не только координационно ненасыщенный ион переходного металла, но и протоны.

## ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДУ ПРОВОДИМОСТИ РАСПЛАВА СТИБНИТА

Мустьяца О.Н.<sup>1</sup>, Трифонова Т.В.<sup>2</sup>, Литаренко А.А.<sup>2</sup>, Антишко А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный транспортный университет, Киев, Украина

e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com

<sup>2</sup>МВЭЭ НАН Украины, Киев, Украина

e-mail: mbee@ukr.net

В предложенной нами технологии [1] сурьмяное минеральное сырьё предварительно плавится с добавками сульфата, сульфида, карбоната натрия и угля на штейн с целью дальнейшего электролитического разложения его расплава на сурьму и серу. Представлялось необходимым исследовать влияние добавок сульфатов щелочных металлов на физико-химические свойства основной составляющей минерального сырья – антимонита ( $Sb_2S_3$ ). Для этого нами предварительно были синтезированы образцы систем  $Sb_2S_3 - Me_2SO_4$  ( $Me - Li, Na, K$ ) в условиях, максимально приближённых к промышленным (с ограниченным доступом воздуха). Реакции, протекающие при плавках, можно представить в виде общего уравнения



Приготовлено 3 образца системы  $Sb_2S_3 - Li_2SO_4$  (10, 20, 30 мол.%  $Li_2SO_4$ ), 9 образцов системы  $Sb_2S_3 - Na_2SO_4$  (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 мол.%  $Na_2SO_4$ ), 9 образцов системы  $Sb_2S_3 - K_2SO_4$  (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 мол.%  $K_2SO_4$ ) и исследовано влияние сульфатных добавок на природу проводимости антимонита (см. рис. 1).

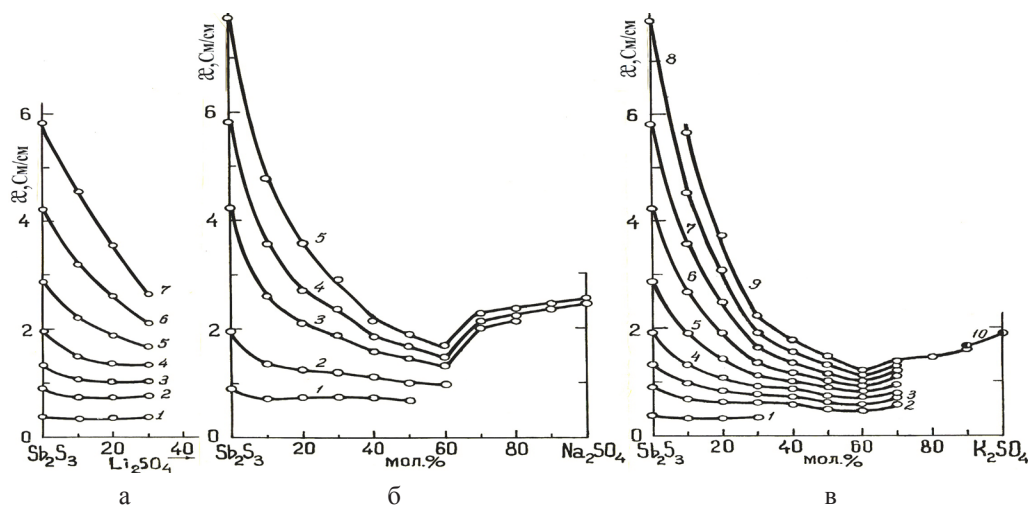


Рис. 1. Изотермы электропроводности расплавов систем  $Sb_2S_3 - Me_2SO_4$  ( $Me - Li, Na, K$ ). Температура, °C: а)  $Sb_2S_3 - Li_2SO_4$ : 1 – 600, 2 – 700, 3 – 750, 4 – 800, 5 – 850, 6 – 900, 7 – 950; б)  $Sb_2S_3 - Na_2SO_4$ : 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 950, 5 – 1000; в)  $Sb_2S_3 - K_2SO_4$ : 1 – 600, 2 – 700, 3 – 750, 4 – 800, 5 – 850, 6 – 900, 7 – 950, 8 – 1000, 9 – 1050, 10 – 1100.

Как видно из рисунка, добавки сульфатов понижают электропроводность антимонита, причём наиболее существенное влияние оказывают добавки  $K_2SO_4$ . Изменение значений  $\kappa$  в системах сопровождается преобразованием характера их температурных зависимостей, что наглядно прослеживается из рисунка: увеличение концентрации сульфатов ведёт к сужению веера изотерм  $\kappa$ , а следовательно, к линейаризации функции  $\kappa = f(t)$  и усилению электролитических свойств расплавов материалов систем. Экстремальный вид изотерм свидетельствует в пользу химической природы влияния добавок на характер проводимости в системах  $Sb_2S_3 - Me_2SO_4$ .

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СУРЬМЫ И КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Мустяца О.Н.<sup>1</sup>, Трифонова Т.В.<sup>2</sup>, Орел В.П.<sup>2</sup>, Литаренко А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный транспортный университет, Киев, Украина

e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com

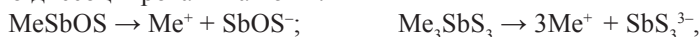
<sup>2</sup>МОЭЭ НАН Украины, Киев, Украина

e-mail: mbee@ukr.net

В сурьмяном производстве на стадии пирометаллургического передела рудных материалов, в зависимости от целей плавки, широко используются в качестве ошлаковующих, флюсующих и солеобразующих веществ карбонаты натрия, калия и кальция. Если влияние этих соединений на технологические процессы достаточно изучено, то суть взаимного влияния компонентов на природу проводимости исходных материалов требует дополнительных исследований. Сульфид сурьмы, как основная составляющая минерального сырья, обладает выраженной полифункциональной проводимостью, основной вклад в которую при низких температурах (550-650 °С) вносит ионная составляющая, а далее, с повышением температуры, ощутимей становится полупроводниковая составляющая. Естественным и необходимым с практической и теоретической точек зрения представлялось изучить температурную и концентрационную зависимости физико-химического воздействия добавок карбоната натрия, обладающего типично ионной проводимостью, на природу проводимости полифункционального проводника ( $Sb_2S_3$ ), а заодно проследить за влиянием замены катиона щелочного металла в карбонате на значения и особенности в характере проводимости образующихся растворов в системах  $Sb_2S_3 - Me_2CO_3$ , где  $Me - Li, Na, K$ . Для образцов всех систем закономерным является отклонение температурной зависимости электропроводности ( $\kappa$ ) при введении карбонатов металлов от близкой к экспоненциальной для индивидуального  $Sb_2S_3$  до линейной для растворов, содержащих 50 и более мол. % карбоната. Отличие наблюдается в значениях электропроводности. В ряду  $Sb_2S_3 - Li_2CO_3, Sb_2S_3 - Na_2CO_3, Sb_2S_3 - K_2CO_3$  для образцов, содержащих одинаковое количество карбоната, электропроводность уменьшается, что связывается с индивидуальными особенностями карбонатов,  $\kappa$  которых в ряду  $Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3$  падает (так, при 900 °С  $\kappa(Li_2CO_3) = 5,5$  См/см,  $\kappa(Na_2CO_3) = 3,0$  См/см,  $\kappa(K_2CO_3) = 2,0$  См/см). Наглядно такая зависимость прослеживается на изотермах электропроводности для всех исследованных систем, характер которых, кроме этого, свидетельствует о химическом взаимодействии в растворах. Наличие минимума на изотермах  $\kappa$ , близкого к составам, соответствующим 60 мол. %  $Me_2CO_3$ , даёт основание предположить, что взаимодействие может быть описано реакцией



При этом образуется смесь окситио- и тиоантимонитов щелочных металлов, которые, являясь сложными молекулами, способны легко диссоциировать на ионы:



повышая тем самым ионную составляющую проводимости растворов систем. О преобразовании природы проводимости исходного сульфида сурьмы под воздействием карбонатов щелочных металлов свидетельствуют политермы  $\kappa$ , которые для всех расплавов систем  $Sb_2S_3 - Me_2CO_3$  с содержанием карбонатов 50 и более мол. % являются линейными, характеризуются положительным температурным коэффициентом и соответствуют значениям  $\kappa$  в пределах (0,1-2,5) См/см, а также эффективный электролиз с выходами по сурьме, превышающими 70 %.

## ЭФФЕКТЫ СОСТАВА РАСТВОРНОЙ СРЕДЫ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Опалева Н.С.<sup>1</sup>, Сидоренко Д.С.<sup>2</sup>, Тульский Г.Г.<sup>2</sup>, Тютюник В.В.<sup>3</sup>, Калугин В.Д.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

<sup>2</sup>Национальный технический университет «ХПИ», Харьков, Украина

<sup>3</sup>Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков, Украина  
e-mail: kalugin.v.d@mail.ru

Целью исследования является установление влияния различных факторов, в частности – составов растворов и параметров гидродинамического режима, на кинетику и механизм окислительно-восстановительных реакций на межфазных границах при химическом растворении сплавов алюминия (АДО и АМЦ) в водных и водно-неводных средах.

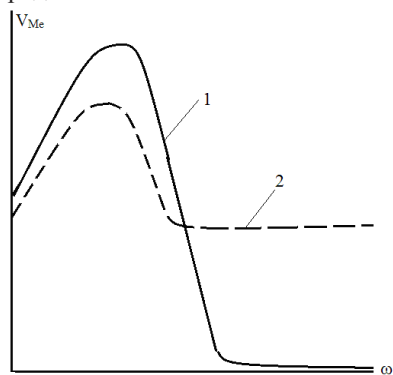


Рис. 1. Характер  $V_{Me} - \omega$  – зависимости в системах химического осаждения  $Me$  и кантактного обмена

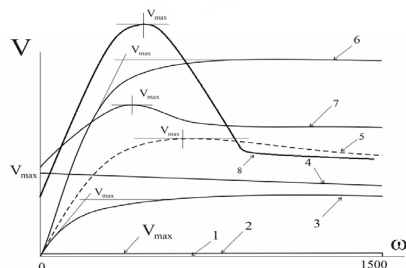


Рис. 2. Характер  $V_{Me} - \omega$  – зависимости на АД-О и АМЦ в растворных системах различного состава

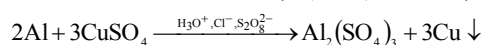
Для процессов химического осаждения металлов на диэлектрики ( $Sn \rightarrow D$ ,  $Cu \rightarrow D$ ,  $Ag \rightarrow D$ ) и контактного обмена ( $Pb \rightarrow Al$ ,  $Pb \rightarrow Cu$ ) в водных растворах ранее нами установлен эффект полного или частичного (рис. 1, кр. 1 и 2 соответственно) гидродинамического ограничения скорости (при  $\omega_{крит} V_{Me}=0$ ) – ГДОС-эффект [1]. Экспериментально доказано, что полный эффект ГДОС имеет место в изученных системах при реализации процесса по автокаталитическому механизму (кр. 1), а частичное проявление ГДОС-эффекта наблюдается при протекании процесса восстановления по неавтокаталитическому или смешанному механизмам (кр. 2) [2].

На основе систематических расчётов (для систем химического восстановления металлов) кинетических ( $V_{Me}$ ,  $\tau_{0,5}$ ), физических ( $F_{св}$ ,  $F_{ц}$ ,  $q$ ) и гидродинамических ( $Re$ ,  $Te$ ) факторов показано, что ГДОС-эффект связан с эффектом отталкивания реакционно-активных частиц ( $Ox$  и  $Red$ ) от поверхности вращающегося образца ( $F_{ц} > F_{св}$ ,  $\tau < \tau_{0,5}$ ) [3], следовательно, он должен проявляться и при растворении металлов в растворах.

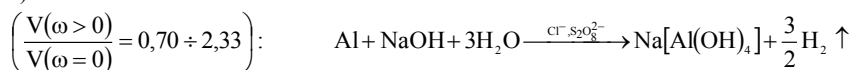
Установление закономерностей растворения металлов и сплавов (АДО и АМЦ) в условиях интенсивного массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое и роли этих процессов на скорость химического растворения выполнено в растворах различной природы (рН: 0 – 13,5 (к-ты  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ); окислители ( $Na_2S_2O_8$ ); активаторы ( $NaCl$ ); индифферентные электролиты ( $Na_2SO_4$ ); спирты ( $CH_2(OH)_2$ ).

Получены различные по характеру  $V_{Me} - \omega$  – зависимости (рис. 2, кр. 1 – 8) в растворах различного состава, на основе которых построены зависимости  $V_{Me} - pH$ . На основе результатов исследования ( $V - pH$ ) – зависимостей установлено два вида контроля реакции растворения сплавов АД-О и АМЦ:

1) ДИФФУЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ. Растворы с рН: 0 – 7;  $\left( \frac{V(\omega > 0)}{V(\omega = 0)} = 10 \div 30 \right)$ :



2) КИНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗА СЧЕТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ. Растворы с рН: 7 – 14;



Таким образом, в системах химического растворения АД-О и АМЦ в щелочных и кислых средах, установлены механизмы ионизации металлов в условиях гидродинамического режима. В силу проявления определённых физико-химических факторов в реакционной зоне, эти процессы сопровождаются явлением частичного или полного снижения скорости ионизации в условиях усиления гидродинамического воздействия на межфазную зону.

1. Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Ефект гідродинамічного обмеження швидкості процесу хімічного відновлення металу з розчину // Вест. Харьк. гос. политехн. ун-та. Химия, хим. технология и экология. – № 115. – 2000. – С. 95 – 99

2. Калугин В.Д., Лук'яненко В.В., Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Бешенцева О.А. Особливості прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості хімічного осадження срібла в розчинах з різними відновлювачами// Укр. хім. журнал. – Т.78. – № 11. – 2012. – С. 35 – 40

3. Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме // Укр. хім. журнал. – Т.75. – № 1 – 2. – 2009. – С. 33 – 37.

## РАСТВОРИМОСТЬ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С КАТИОННЫМИ ПАВ

Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А.

*Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail olga\_perlova@onu.edu.ua*

Образование осадков в сульфатных и карбонатных урансодержащих растворах при введении в них катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеет как практическое (очистка сточных вод и технологических растворов), так и теоретическое значение (особенности взаимодействия ПАВ с растворенными соединениями сложного переменного состава).

Целью работы явилось определение растворимости осадков, образующихся при введении в карбонатные и сульфатные урансодержащие растворы катионных ПАВ – хлоридов алкиламмония и галогенидов алкилпиридиния.

Объектами исследования служили «идеальные»  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворы ацетата уранила в присутствии 0,02 моль/дм<sup>3</sup> сульфатной кислоты (сульфатные растворы, pH 2) или бикарбоната натрия (карбонатные растворы, pH 8), а также два вида модельных растворов: 1) имитирующие шахтные карбонатные воды состава: (мг/дм<sup>3</sup>) U – 7, Cl<sup>-</sup> – 140, NaHCO<sub>3</sub> – 462, Ca<sup>2+</sup> – 10, Mg<sup>2+</sup> – 65, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 40; 2) имитирующие технологические растворы, образующиеся при сернокислотном вскрытии «бедных» урановых руд состава (мг/дм<sup>3</sup>): U – 100, Ca<sup>2+</sup> – 500, Mg<sup>2+</sup> – 500, Fe – 500, Al – 2000, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 15000. В качестве осадителей использовали 0,01 М растворы катионных ПАВ – галогенидов алкилпиридиния и хлоридов алкиламмония, содержащих в алкильном радикале от 12 до 18 атомов Карбона. Взаимодействие осадителей с ацидокомплексами уранила протекало быстро и сопровождалось образованием труднорастворимых осадков состава [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]R<sub>2</sub> и [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]R<sub>4</sub>, где R – поверхностно-активный катион. Состав осадков подтвержден результатами химического анализа и ИК спектроскопических исследований. Растворимость осадков определяли методом ультрафильтрации. Анализ ультрафильтратов на содержание урана (VI) осуществляли фотометрически с помощью арсеназо III.

Проведенные исследования показали (табл.), что на растворимость (S) осадков оказывают влияние длина алкильного радикала (n) и природа полярной группы осадителя, заряд ацидокомплекса уранила, концентрация фоновых электролитов.

Таблица

Экспериментальные и расчетные значения растворимости (S) осадков в «идеальных» и модельных растворах

n	S, моль/дм <sup>3</sup>		
	«Идеальный» раствор	Модельный раствор	
		Расч.	Эксп.
<b>Осадители – хлориды алкиламмония</b>			
<b>Сульфатный раствор</b>			
12	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
16	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
18	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
<b>Карбонатный раствор</b>			
12	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
16	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
18	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
<b>Осадители – галогениды алкилпиридиния</b>			
<b>Сульфатный раствор</b>			
15	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
16	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
18	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
<b>Карбонатный модельный раствор</b>			
15	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
16	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
18	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Так, с увеличением числа атомов Карбона в алкильном радикале осадителя растворимость осадков уменьшается в связи с повышением их гидрофобности. Зависимости  $\lg S = f(n)$  являются прямолинейными с высокими значениями коэффициентов линейной корреляции (0,98-0,99). Растворимость осадков в карбонатных растворах ниже, чем в сульфатных, очевидно, вследствие более высокого заряда карбонатных комплексов уранила по сравнению с его сульфатными комплексами. Осадки, образованные ацидокомплексами уранила и хлоридами алкиламмония, менее растворимы, чем осадки, образованные ацидокомплексами уранила и галогенидами алкилпиридиния, что связано с различными величинами полярности и размера полярной группы ПАВ: чем более полярна и больше по размерам полярная группа, тем выше растворимость образованных ею осадков. При переходе от идеальных к модельным растворам различие в растворимости осадков, образованными разными по природе катионными ПАВ, становится менее существенным – присутствующие в модельных растворах электролиты нивелируют влияние природы полярной группы осадителя на растворимость осадков.

Актуальной задачей является прогнозирование растворимости осадков в модельных растворах. Установлено, что растворимость осадков в модельных растворах может быть рассчитана с использованием теории Дебая-Гюккеля (первого и второго приближения) и данных о растворимости осадков в «идеальных» растворах. Рассчитанные значения растворимости осадков в модельных растворах (табл.) удовлетворительно совпадают с определенными экспериментально.

Проведен термодинамический анализ процесса образования осадков в «идеальных» и модельных растворах, результаты которого могут быть использованы для расчета растворимости других членов гомологического ряда без проведения прямых экспериментов.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ ОКСИД–РАСПЛАВ

Скриптун И.Н.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина,  
e-mail: igor.skryptun@ionc.kiev.ua

Растворимость оксидов металлов в расплавах гидроксидов щелочных металлов и их смесях с хлоридами была изучена в методом изотермического насыщения в температурном интервале 673 – 873 К [1, 2]. Температурная зависимость растворимости оксидов в изученных расплавах удовлетворительно описывается линейным уравнением Шредера – Ле-Шателье  $\ln C = A + B/T$ , где  $C$  – содержание оксида в расплаве (мол. доля),  $A$  и  $B$  – константы, зависящие от природы раствора,  $T$  – температура, (К).

Эффективное практическое использование расплавленных систем гидроксид щелочного металла – оксид металла зависит как от знания термодинамических свойств системы в целом, так и от знания парциальных термодинамических величин компонентов системы.

Термодинамические расчеты для многокомпонентных систем основаны на том, что для насыщенного раствора выполняется равенство химических потенциалов твердого вещества и вещества в растворе:  $\mu_{мс} = \mu_{расств}$ . В случае раствора оксида в расплаве принято считать что  $\mu_{расств} = \mu_{a=1}^{\circ}(T, p) + RT \ln a$ , где  $\mu^{\circ}$  это химический потенциал переохлажденного расплавленного оксида,  $a$  – активность оксида в расплаве по отношению к переохлажденному оксиду, как стандартному состоянию, исходя из этого, имеем  $\ln a = (\mu_{мс} - \mu^{\circ}) / RT$ .

Таким образом, температурная зависимость активности растворенного оксида в расплаве описывается уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}(\mu_{мс} - \mu^{\circ}) \frac{1}{RT} - (\mu_{мс} - \mu^{\circ}) \frac{1}{RT^2}, \quad (1)$$

но принимая во внимание, что  $\frac{\partial}{\partial T}(\mu_{мс} - \mu^{\circ}) = -(S_{мс} - S^{\circ})$ , то уравнение (1) примет вид:

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right) = \left[ (S^{\circ} - S_{мс})T - (\mu_{мс} - \mu^{\circ}) \right] \frac{1}{RT^2}, \quad (2)$$

учитывая, что  $(H^{\circ} - H_{мс}) = (S^{\circ} - S_{мс})T + (\mu^{\circ} - \mu_{мс})$ , температурная зависимость активности растворенного оксида описывается уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right) = \frac{(H^{\circ} - H_{мс})}{RT^2} = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} - \frac{1}{RT^2} \int_0^T (C_p^{жс} - C_p^{мс}). \quad (3)$$

С другой стороны  $\ln a = \ln C + \ln \lambda$  и  $\bar{G}_i^{узб} = RT \ln \lambda$ , где  $\lambda$  – коэффициент активности оксида в расплаве,  $\bar{G}_i^{узб}$  – избыточная парциальная мольная энергия Гиббса оксида в системе.

Таким образом, используя полученные экспериментальные данные и решая приведенные выше уравнения, были рассчитаны избыточные парциальные мольные термодинамические величины, которые приведены ниже:

System	$\Delta \bar{H}_i^{узб}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta \bar{S}_i^{узб}$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	System	$\Delta \bar{H}_i^{узб}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta \bar{S}_i^{узб}$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
LiOH-MgO	11.30	20.11	LiOH-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78.45	40.12
NaOH-MgO	12.01	23.54	NaOH- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80.31	41.11
KOH-MgO	13.54	19.31	KOH- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.10	41.16
LiOH-TiO <sub>2</sub>	36.45	12.10	LiOH-PbO	78.78	103.40
NaOH- TiO <sub>2</sub>	38.65	15.29	NaOH-PbO	79.42	102.10
KOH- TiO <sub>2</sub>	41.25	45.90	KOH-PbO	78.41	103.20

Результаты расчетов показали, что система щелочной расплав – растворенный оксид характеризуется отклонением от идеального состояния, что объясняется степенью взаимодействия между компонентами расплава.

1. Skryptun I.N. CuO Solubility in Alkali-Chloride Melts // *ECS Transactions*. – 2010. – V. 33, №. 7. – P. 303-309.
2. Skryptun I. N., Korobko S. V., Fedorov Ia. V. Metal Oxides Solubility in Molten Salt Systems // *24<sup>th</sup> Molten Salts and Ionic Liquids Conference* (August 5-10, 2012, Newport, UK). -2012.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО) НАФТОЛОМ-1 В РАСТВОРЕ

Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: alexch@ukr.net

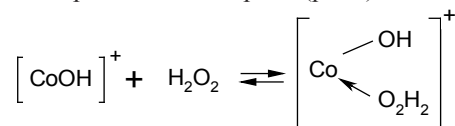
В координационной и аналитической химии особый интерес представляют реакции комплексообразования между органическим лигандом (реагентом) и ионом металлом-комплексообразователем переменной валентности, сопровождающиеся процессом взаимного окисления-восстановления, т.е. без введения в реакционную систему вещества, обладающего окислительно-восстановительными способностями или при наложении внешнего потенциала. Примерами подобных реакций могут служить взаимодействия редокс-реагента 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин – **КАН**) с редокс-парами следующих ионов:  $E^0(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,907 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{VO}_3^-/\text{V}^{3+}) = 1,26 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{SeO}_4^{2-}/\text{Se}^{4+}) = 1,15 \text{ В}$  описанные авторами в работах [1-6]. В ходе указанных реакций ионы металлов восстанавливаются, а молекулы КАН окисляются до азоксисоединения, с последующим связыванием новообразованных форм металла и реагента в комплексное соединение (**КС**) определенной стехиометрии и строения.

В данной работе изучена реакция комплексообразования кобальта с КАН в растворе. Известно, что ионы двухвалентного кобальта, как правило, дают устойчивые КС с неорганическими лигандами, а при взаимодействии с рядом органических лигандов различных классов  $\text{Co(II)}$  окисляется до  $\text{Co(III)}$  и образует соответствующее КС. Учитывая, что КАН, как отмечено выше, участвует в реакциях с элементами переменной валентности только в высших степенях окисления, изучены условия взаимодействия  $\text{Co(II)}$  с КАН в присутствии неорганических окислителей. Установлено, что только в случае введения в химическую систему пероксида водорода КАН реагирует с ионами кобальта с образованием КС.

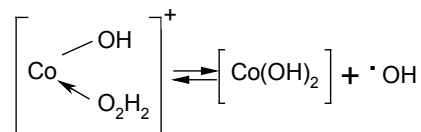
В ходе протекания реакции наблюдается изменение окраски реакционной смеси с батохромным сдвигом основной полосы ( $\lambda_{\text{макс}} = 530 \text{ нм}$ ) в длинноволновую область спектра ( $\lambda_{\text{макс}} = 600 \text{ нм}$ ). Из данных спектрофотометрических исследований установлена стехиометрия продуктов взаимодействия  $\text{Co(III)}:\text{КАН} = 1:3$ ; рассчитаны молярный коэффициент светопоглощения ( $\epsilon = 5300$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 600 \text{ нм}$ ), а также константа устойчивости образующегося комплекса ( $K_{\text{уст}} \approx 2,35 \cdot 10^9$ ). Экстракционно-фотометрически определен заряд новообразованного КС равный  $6^-$ , который, несомненно, связан с наличием шести внешнесферных сульфогрупп молекул КАН.

На основании полученной информации составлены соответствующие уравнения реакций, с учетом электронно-ионного баланса, адекватно описывающие протекающие процессы в изучаемой системе, а также предполагаемое строение КС:

## 1. Образование комплексного иона с пероксидом водорода (рН 8):



## 2. Разложение комплексного иона с выделением радикала гидроксила-ОН и иона кобальта (III):

3. Комплексообразование:  $[\text{Co(OH)}_2]^+ + 3\text{HR}^{2-} = [\text{Co(R)}_3]^{6-} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
где  $\text{HR}^{2-}$  – молекула КАН с двумя сульфогруппами.

1. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. *Укр. хим. журн.*, 2008, 74, 7-12.
2. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. *Вісн. харк. ун-ту, Хімія*. 2008, 16, 136-141.
3. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Хомутова М.Н. *Укр. хим. журн.*, 2009, 75, 106-110.
4. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. *Методы и объекты химического анализа*. 2010, 5, 172-178
5. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. *Укр. хим. журн.*, 2012, 78, 20-25
6. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. *Укр. хим. журн.*, 2014

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МОЛИБДЕНА(VI) С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ  
ФИОЛЕТОВЫМ В РАСТВОРАХ**

Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Дубовый В.П.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: alexch@ukr.net*

Немаловажной задачей в области охраны окружающей среды представляется контроль за содержанием тяжелых металлов в водах различных категорий. В связи с этим разработка простых, экономически доступных и чувствительных спектрофотометрических методик определения ряда d-элементов и, в частности, молибдена и вольфрама с использованием органических реагентов является актуальной и перспективной задачей. Как правило, молибден(VI) и вольфрам(VI) в кислой среде взаимодействуют с гидроксилсодержащими лигандами – гидроксibenзолами, триоксифлуоронами, диоксихроменоломи и др. Интерес также представляют гидроксилсодержащие трифенилметановые красители, а именно пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ). Известно [1], что ПКФ является чувствительным реагентом для определения ряда ионов металлов и комплексонометрическим индикатором. Несмотря на то, что изучению комплексообразования ПКФ с молибденом(VI) и вольфрамом(VI) в растворах посвящено значительное число работ, существующие данные о составе и устойчивости образующихся соединений молибдена(VI) с ПКФ, а также оптимальных условиях их образования разрознены и противоречивы.

Исходя из вышеизложенного, цель данной работы заключается в спектрофотометрическом и цветометрическом изучении комплексообразования молибдена(VI) с пирокатехиновым фиолетовым в водных растворах и в присутствии бромида цетилпиридиния.

На первом этапе, в результате проведенных исследований изучены и оптимизированы условия взаимодействия молибдена(VI) с ПКФ в двойной системе. Установлено, что комплексообразование молибдена(VI) с ПКФ протекает в диапазоне кислотности pH 1÷4 (pH<sub>опт</sub> 1,5) и сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения на ~100 нм ( $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм) относительно поглощения свободного реагента ( $\lambda_{\text{макс}} = 445$  нм). Методами Остромысленского-Жоба, Асмуса и Гарвея-Менинга установлено соотношение реагирующих компонентов 1:1, рассчитаны молярный коэффициент поглощения ( $1,5 \cdot 10^4$ ) и константа устойчивости ( $4 \cdot 10^4$ ). Изучено комплексообразование молибдена(VI) с ПКФ в присутствии бромида цетилпиридиния (ЦПВr) и установлено, что при введении ЦПВr наблюдается значительный батохромный сдвиг полосы поглощения относительно поглощения свободного лиганда, что связано с образованием ионного ассоциата молибденового комплекса с ПКФ и ЦПВr с максимумом поглощения при 670 нм. На образование ионного ассоциата в тройной системе существенное влияние оказывает pH среды. Максимальный выход окрашенного продукта наблюдается при pH 4÷4,5 и 7-8-ми кратном избытке ЦПВr. Нами установлено соотношение компонентов в системе Mo(VI)-ПКФ-ЦПВr = 1:1:2 и рассчитан молярный коэффициент поглощения ( $7,9 \cdot 10^4$ ). Следует подчеркнуть, что при введении в двойную систему третьего компонента (ЦПВr) приводит к заметному увеличению молярного коэффициента поглощения примерно в пять раз. Также определены молярные коэффициенты некоторых цветометрических функций, которые превосходят по величине молярный коэффициент поглощения на 1,5-2 порядка.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИТА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА НА СВОЙСТВА ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

Штефан В.В., Смирнова А.Ю.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина  
e-mail: shtefan@kpi.kharkov.ua*

Синтез и исследование свойств церийсодержащих оксидных пленок на вентильных металлах являются актуальной задачей, благодаря их применению в области катализа. Церийсодержащие оксидные системы применяются в окислительно-восстановительном катализе и каталитическом окислении органических загрязнителей как носитель или смешанный носитель с оксидом переходного металла, обеспечивающий уникальные каталитические свойства [1]. Добавки церия стабилизируют катализатор, предотвращают разрушение при нагревании и существенно повышают его активность и адсорбционные свойства, обеспечивая высокую степень разложения токсичных веществ.

В работе были получены церийсодержащие оксидные покрытия на титане, сформированные электрохимическим методом микродугового оксидирования (МДО). Данный метод позволяет получать поверхностные слои, которые содержат, как оксиды анодируемого металла, так и соединения, включающие компоненты электролита.

Технология МДО позволяет формировать на поверхности изделий из титана керамические оксидные слои разного функционального назначения, которые обладают целым рядом уникальных свойств: высокой твердостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками [2].

В данной работе микродуговое оксидирование проводилось с использованием электролитов, содержащих пирофосфат- и сульфат-ионы, а также комплексных электролитов, содержащих тартрат- и цитрат-ионы. Оксидные пленки формировали в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока 5-10 А/дм<sup>2</sup>.

В результате работы из пирофосфатного электролита получили образцы, на поверхности которых наблюдали пористую оксидную пленку с высокой адгезией к основе светло-серого цвета с черными стекловидными вкраплениями, тогда как пленки, полученные из сульфатного и комплексных электролитов, имеют светло-желтую окраску. Из электролитов, содержащих тартрат- и цитрат-ионы, получены гладкие, беспористые, сплошные оксидные слои.

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено наличие церия в составе полученных оксидных пленок. В оксидных покрытиях, сформированных в пирофосфатном электролите, частицы церия были обнаружены только на микровыступах оксидного слоя. Церийсодержащие оксидные покрытия, полученные в сульфатном электролите, характеризуются пористой структурой, развитой поверхностью, что позволяет ожидать хорошую реакционную способность, и учитывая свойства церия, высокую каталитическую активность. Наибольшее содержание церия наблюдается в покрытии, сформированном в цитрат-содержащем электролите.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что полученные оксидные пленки, обладают антикоррозионными свойствами, поскольку наличие церия в их составе увеличивает сопротивление оксидных слоев на титане в концентрированной серной кислоте.

Также были проведены исследования каталитических свойств полученных церийсодержащих оксидных покрытий на титане в реакции окисления СО в интервале температур 20 - 450 °С. Установлено, что полученные покрытия обладают каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода. Например, полную конверсию СО демонстрирует покрытие, синтезированное в сульфатном электролите: степень конверсии СО в СО<sub>2</sub> достигает 100 % уже при температуре 340 °С.

Таким образом, установлено, что метод микродугового оксидирования позволяет вводить каталитически активные элементы в структуру оксидного покрытия непосредственно в его процессе формирования. Сканирующей электронной микроскопией обнаружена пористая структура полученных церийсодержащих оксидных покрытий, определены их элементный и фазовый составы. Методом импедансной спектроскопии показана высокая коррозионная стойкость полученных оксидных пленок. Установлена каталитическая активность церийсодержащих оксидных покрытий на титане в реакции окисления СО до СО<sub>2</sub> при температурах выше 300°С.

Показана перспективность применения метода микродугового оксидирования для формирования церийсодержащих оксидных слоев на сплавах титана с целью получения каталитических материалов.

1. G. Ranga Rao, B.G.Mishra // Bulletin of the Catalysis Society of India. 2003. V.2–P.122 – 134

2. Черненко В.И. Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом – Л.: Химия, 1991. – 128 С.

- Addison A. 59  
 Adya A.K. 243  
 Amirkhanov V.M. 78, 80  
 Ardan B.R. 21  
 Амірханов В.М. 79
- Belous A.G. 211  
 Bershtein V.A. 108  
 Bondaruk O.M. 112  
 Bousseksou A. 154  
 Büchner B. 100
- Chaban V.V. 243  
 Cherginets V.L. 186  
 Chernii S.V. 26  
 Chernii V.Ya. 26
- Diaz-Garcia M.E. 164  
 Drewniak M. 15  
 Dyakonenko V.V. 78, 80
- Edilson V. Benvenuti 13  
 Efimov P.V. 261  
 Eltsov S.V. 248, 262
- Filatov Ya.I. 28
- Gavriukova Ie.O. 263  
 Gerasimova T. 100  
 Gomza Yu. P. 112  
 Gorbacheva T.E. 186  
 Goreshnik E.A. 21  
 Grippa A.Yu. 186  
 Gubin I.I. 114  
 Gumienna-Kontecka E. 27
- Idrissi A. 28, 243  
 Islamov D. 100
- Kalugin O.N. 28, 114, 243, 261, 263  
 Kamneva N.N. 241  
 Karabanova L.V. 108, 112  
 Kariaka N.S. 78  
 Kaskel S. 100  
 Kataeva O. 100  
 Kataev V. 100
- Katsyuba S. 100  
 Khavryuchenko O.V. 113  
 Kobylinska N.G. 164  
 Korsun O.M. 114  
 Kostenko L.S. 164  
 Kovalenko S.M. 114  
 Kovalenko V. 100  
 Kovalska V.B. 26, 27  
 Krivolapov D. 100  
 Kruglyak Yu.A. 105  
 Krupskaya Yu. 100  
 Kuperman M.V. 27  
 Kyrychenko A.V. 114
- Litsis O.O. 80  
 Lloyd A.W. 108  
 Lofland S. 59  
 Losytskyi M.Yu. 26, 27  
 Lukavenko O.N. 262  
 Lukinova O.V. 243
- Makovec D. 211  
 Marekha B.A. 28, 243  
 Marinin A.I. 241  
 Mchedlov-Petrosyan N.O. 241, 248  
 Medvediev V.V. 78  
 Mikhailovsky S.V. 108  
 Miluykov V. 100  
 Molnár G. 154  
 Mys`kiv M.G. 21
- Nedilko S.G. 80  
 Nesin S.D. 112  
 Nosach L.V. 112
- oroshylova I.V. 243  
 Ōsawa E. 241  
 Ovchynnikov V.A. 80  
 Овчинников В.А. 79
- Pedash V.Yu. 186  
 Plutenko T.A. 211
- Rebrova N.V. 186  
 Riabchunova A.V. 243, 263  
 Roshchina E.V. 248
- Rusakova N.V. 78  
 Rusinek I. 15  
 Rzączyńska Z. 15
- Salmon L. 154  
 Sanchez Costa J. 154  
 Scherbatskii V.P. 80  
 Senkovska I. 100  
 Shekurov R. 100  
 Sinyashin O. 100  
 Sliva T.Yu. 80  
 Slyvka Yu.I. 21  
 Smola S.S. 78  
 Suleimanov I. 154
- Tarasov V.A. 186  
 Tretyakova I.M. 26  
 Trush V.A. 78
- Varzatskii O.A. 27  
 Volkov S.V. 26  
 Voloshin Y.Z. 27  
 Voronin E.F. 112  
 V`yunov O.I. 211
- Whitby R.L.D. 108
- Yakushev P.N. 108  
 Yarmoluk S.M. 26  
 Yoshitaka Gushikem 13
- Zaitsev V.N. 164  
 Zeller M. 59
- Абраменко В.Л. 29  
 Абрамова Н.М. 120  
 Агагусейнова М.М. 264  
 Аксельруд Л.Г. 200  
 Александров Г.Г. 38, 81  
 Алескеева Е.А. 70, 109  
 Ананьев І.В. 97  
 Анисимов В.Ю. 11, 37  
 Антишко А.Н. 265  
 Антрапцева Н.М. 187, 255  
 Анцышкина А.С. 50  
 Асаула В.Н. 244  
 Ашуев А.А. 217

- Бабіжецький В.С. 219  
 Бабічук І.В. 30  
 Бажина Е.С. 81  
 Байрачний Б.І. 115  
 Байрачний Б.И. 250  
 Байрачний В.Б. 258  
 Баклан В.Ю. 188  
 Бакланов А.Н. 124  
 Барабан А.Ю. 13  
 Баранець С.О. 35  
 Баранова Е.А. 132, 133  
 Барчій І.Є. 221, 222, 227, 230, 233  
 Баумер В.Н. 183, 195  
 Беднарчук О. 206  
 Белан Б.Д. 202, 203  
 Белоус А.Г. 215  
 Белоусова Е.Е. 155, 252  
 Беляков В.Н. 110, 171  
 Бережницкая А.С. 71  
 Бережницька О.С. 22, 57  
 Березнюк О.П. 214  
 Березовская И.В. 180  
 Берзенина О.В. 42  
 Беляков В.М. 175  
 Биков Д. 83  
 Бисиева Х.З. 89  
 Білоус А.Г. 7, 184, 232  
 Білявина Н.М. 169  
 Блайда И.А. 159  
 Богомоллов А.Г. 210  
 Божко Н.А. 213  
 Болдырев Е.И. 215  
 Бородкина А.А. 162  
 Борсук О.Н. 258  
 Бриш А.А. 160  
 Брылева Е.Ю. 116  
 Бувайло Г.І. 31  
 Буков Н.Н. 84  
 Булавин В.И. 246  
 Булгакова А.В. 116  
 Буряк М.І. 156  
 Быканова В.В. 117  
 Быкова О.С. 126
- Варзацкий О.А. 49  
 Варзацкий О.А. 17, 32, 74
- Варзацький О.А. 64, 65  
 Васёшенкова М.А. 160  
 Васильева Т.В. 159  
 Ващенко О.В. 33  
 Ведь М.В. 117, 166  
 Величко О.В. 34  
 Вислогузова Н.М. 220, 234  
 Віскунець Л.М. 225  
 Власенко В.Г. 61  
 Вовк М.В. 30, 62  
 Войтенко Л.В. 44, 122, 216  
 Войтенко О.Ю. 157  
 Войтенко Т.А. 179, 189  
 Волков С.В. 5, 12, 17, 24, 32, 35, 36, 74, 75, 76, 77, 143, 156, 176, 244  
 Волочний Д.М. 45  
 Волошановский И.С. 56  
 Волошин Я.З. 17  
 Вольфович Ю.М. 110  
 Вьюнник И.Н. 246  
 Вьюнов О.И. 127  
 В'юнов О.І. 240
- Габорец Н.И. 224  
 Гавриленко К.С. 45, 66, 256  
 Гавриш С.П. 41  
 Гагор А. 202, 203  
 Галаджун Я. 196  
 Ганин Э.В. 11  
 Гельмбольдт В.О. 11, 37  
 Герасимчук А.И. 121  
 Герасимюк И.П. 172  
 Герда В.И. 158  
 Герман Н. 239  
 Гетьман Е.И. 238  
 Гетьман Є.І. 190  
 Гладишевський Р. 237, 239  
 Гладишевський Р.С. 35, 178, 198, 200, 202, 203  
 Гладка І.А. 212  
 Глоба Н.И. 146, 209, 251  
 Гоголева Н.В. 38, 85  
 Голеня И.А. 10  
 Голиченко А. А. 19  
 Голиченко А.А. 34, 63, 95  
 Голубчик К.О. 148
- Гомза Ю.П. 110  
 Гомозов В.П. 250  
 Горобец М.И. 247  
 Гребенюк А.Г. 86  
 Грекова О.В. 67  
 Гринь Г.И. 106  
 Грищенко Н.І. 157  
 Гродзюк Г.Я. 71  
 Громадська Л.І. 82  
 Громовая М.И. 53  
 Губарени Е.В. 106  
 Гудима А.О. 96  
 Гудратова Ф.Д. 264  
 Гумерова Н.И. 39  
 Гумінілович Р.Р. 201  
 Гуральський І.О. 83  
 Гуревина Н.Л. 125  
 Гуртовий Р.І. 40, 41  
 Гурьянова-Доскоч І.О. 257  
 Гусев А.Н. 245
- Данилов М.О. 118, 150  
 Демешко С. 83  
 Демченко П.Ю. 35  
 Денисенко И.М. 17  
 Дерибо С.Г. 250  
 Джабраилова Л.Х. 84  
 Джамбек А.А. 159  
 Джамбек О.И. 159  
 Дзюба В.І. 131  
 Дзязько А.Г. 179  
 Дзязько О.Г. 205  
 Дзязько Ю.С. 110, 119, 171  
 Диаб Хассан 258  
 Длубовський Р.М. 120  
 Довбий Я.М. 75  
 Дога П.Г. 55  
 Донцова Т.А. 142, 163  
 Дорофеева В.М. 52  
 Дорощук Р.О. 23, 33  
 Доценко В.П. 180, 207  
 Дубовый В.П. 271  
 Дуліна І.О. 111  
 Дурилін Д.О. 232  
 Дьяконенко В.В. 79  
 Дьяченко С.В. 160

- Егорова Д.Е. 42  
Егоров Е.Н. 140  
Ельцов С.В. 135  
Еннан А.А. 120  
Еременко И.Л. 25, 38, 66, 81, 139, 140  
Ерёмченко И.Л. 85  
Еременко І.Л. 97  
Еремін О.Г. 204  
Ефимова И.С. 270  
Ефрюшина Н.П. 180, 207
- Єленіч О.В. 184  
ЄрЬомін О.Г. 107
- Жак О.В. 212  
Жегайло А.О. 190  
Желавський С.Г. 115  
Железна Л.И. 47, 121  
Желтвай И.И. 43  
Жиляк І.Д. 44, 122, 216  
Жиляк Т. Г. 44  
Жиляк Т.Г. 122
- Заболотний К.Ю. 45  
Завгородня Н.І. 161  
Зайцев В.Н. 158  
Замуруєва О.В. 214  
Заремба В. 196, 206  
Заславская Л.В. 46, 155, 252  
Затовський І.В. 8, 44  
Зборовський Ю.Л. 30, 62  
Зеленько Н.А. 179  
Зелінська О.Я. 193  
Зеллер М. 139  
Зенькович О.Г. 217  
Зінченко В.Ф. 107, 191  
Змиевский Ю.Г. 119  
Змій О.Ф. 213, 214  
Зорина-Тихонова Е.Н. 38, 85  
Зубавичус Я.В. 61  
Зубака О.В. 224
- Иваненко И.Н. 142, 163  
Иванов В.В. 13  
Иванцова Э.С. 46, 195  
Иваха Н.Б. 47
- Изюмский М.С. 48  
Ильяшенко Р.Ю. 13  
Илюхин А.Б. 54, 68  
Ищенко Е.А. 70
- Ігнатів О.В. 190  
Ігнатєва В.В. 182  
Ільніцька О.Л. 131
- Каздобин К.А. 123, 254  
Калиненко О.С. 124  
Калиниченко О.А. 125  
Калібабчук В.О. 83  
Калугин В.Д. 162, 267  
Камалов Г.Л. 6, 97  
Каменева Е.В. 147  
Камнева Н.Н. 126  
Каниболоцкий В.А. 172  
Капустина А.П. 160  
Касумов М.М. 127, 128, 129  
Касьянова Е.В. 39  
Каторова Ю.А. 150  
Кац С.В. 49  
Качоровская О.П. 86  
Киосе Т.А. 104, 147  
Кириллов С.А. 209, 220, 234, 247  
Кириллов С.О. 82, 146, 197  
Кириак А.В. 55  
Кискин М.А. 25, 38, 66, 81, 85, 139, 140, 170  
Кишеня Я.В. 73, 130  
Кіосе Т.А. 148  
Климентій Н.О. 198  
Климович О.С. 214  
Клочков Л.О. 111  
Кобилянська С.Д. 184, 192  
Кобылинская Н.Г. 158  
Коваленко Л.Л. 215, 240  
Коваль Л.Б. 187, 255  
Коваль Л.І. 102, 131  
Ковтун Ю.В. 177  
Козак Р. 237  
Козачкова А.Н. 20, 51  
Козин Л.Ф. 137  
Козицкий А.В. 170  
Козін Л.Х. 134
- Козьма А.А. 224, 233  
Кокзей В.М. 18, 58  
Кокшарова Т.В. 50  
Колбасов Г.Я. 118, 150, 215  
Колоколов Ф.А. 89  
Колотилов С.В. 10, 25, 38, 59, 66, 140, 170, 256  
Колотілов С.В. 45, 52  
Комарова Н.П. 66  
Комаров И.В. 66  
Коновалова І.С. 79  
Копілевич В.А. 44, 122, 216  
Корбут І.О. 217  
Кордан В.М. 193  
Коровин А.Ю. 151  
Косилов В.В. 220, 234  
Котур Б.Я. 219  
Коханенко В.В. 123  
Кохан О.П. 227  
Коцеруба В.А. 97  
Кочерба Г.І. 191  
Кравцов В.Х. 11, 37  
Крамаренко А.В. 246  
Крупенникова О.С. 142, 143  
Кублановский В.С. 253  
Кузнецов О.О. 132, 133  
Кулиева З.Е. 264  
Кун А.В. 224  
Кустовая Д. 87  
Кух А.А. 163  
Куценко И.П. 20, 51  
Куций А.В. 134  
Кучер А.А. 55
- Лагута А.Н. 135  
Лампека Р.Д. 23, 33  
Лампека Я.Д. 40, 41  
Лапко В.Ф. 172  
Ларин В.И. 168  
Ларін В.І. 136  
Левицький В.О. 219  
Левковець С.І. 218  
Левченко О.О. 97  
Лесничая Т.В. 220, 234  
Лисогор А.И. 137  
Лисюк Л.С. 176  
Литаренко А.А. 265, 266

## Перелік авторів

---

- Литвиненко А.С. 52  
Ліціс О.О. 79  
Лобойко А.Я. 106  
Лобунець Т.Ф. 111  
Лукашук Т.С. 136
- Магдесиева Т.В. 140  
Магомадова М.А. 89  
Магунов И.Р. 194  
Магунов І.Р. 191  
Магунь А.Я. 219  
Мазур О.С. 194  
Майер Ф. 83  
Майзеліс А.О. 115  
Макотрик Т.А. 96  
Малаховская Т.О. 224  
Малаховська Т.О. 221  
Малишев В.В. 165  
Мандзий Т.В. 50  
Манилевич Ф.Д. 137  
Манілевич Ф.Д. 134  
Манойленко О.В. 66  
Манорик П.А. 73, 130  
Маняко М.Б. 202, 203  
Марків В.Я. 169  
Мартинсон К.Д. 160  
Марцинко Е.Э. 53, 54, 68  
Марцинко О.Е. 67  
Марченко А.А. 32  
Маршала В.А. 106  
Масалович О.О. 222  
Матийчук В.С. 55  
Маханькова В.Г. 31, 58  
Мельник А.К. 205  
Мельник Н.А. 46, 195  
Мельник С.Г. 48  
Мешкова С.Б. 43, 55, 56, 107, 245  
Микайлова М.Р. 264  
Милян П.М. 223  
Мирная Т.А. 244  
Мирончук В.Г. 119  
Мирончук Г.Л. 214  
Михалёва Е.А. 66, 139, 140  
Мірошніченко М.Ю. 138  
Мішура А.М. 52  
Міщенко А.М. 57
- Мозкова О.В. 191  
Мозолюк М.Ю. 226  
Молотовська Л.А. 165  
Морадь В. 88  
Мотря С.Ф. 223  
Мустьяца О.Н. 265, 266  
Муць І. 196  
Муць Н.М. 198  
Мчедлов-Петросян Н.О. 259
- Нагорна О.В. 58  
Наконечна Г. 196  
Науменко В.А. 242, 260  
Недилько С.А. 179  
Неділько С.А. 189, 205, 217  
Неділько С.Г. 138, 185, 189  
Несин С.Д. 110  
Нефьодов С.Є 97  
Нечипоренко Г.В. 107  
Никитенко В.Н. 253  
Николаевский С.А. 140  
Никольская Н.Ф. 110  
Ничипорук Г. 196, 206  
Новикова Н.С. 43  
Новосад О.В. 213  
Новоторцев В.М. 25, 66  
Ноздрачов Н.Н. 106
- Овчаренко О.О. 166  
Овчар О.В. 232  
Огенко В.М. 103, 143, 176  
Одноволова А.М. 141  
Олексенко Л.П. 148  
Олексеюк І.Д. 213, 218  
Омельчук А.А. 229  
Омельчук А.О. 228, 257  
Онижук Н.О. 13  
Онисько П.П. 176  
Опалева Н.С. 162, 267  
Оранский Д.А. 32, 74  
Орел В.П. 266  
Орисик В.В. 30, 62  
Орисик С.І. 12, 30, 62  
Осадчая Е.В. 96  
Остапенко Е.В. 174  
Остап'юк Т.А. 213
- Павленко В.А. 49  
Павленко В.О. 64  
Павленко Т.В. 229  
Павлищук А.В. 10, 59  
Павлищук В.В. 9, 25, 66, 139, 140, 149  
Павлінчук С.О. 107  
Павловский В.И. 61  
Павлюк В.В. 181, 193  
Павлюк О. 88  
Палашина А.Н. 89  
Пальчик О.В. 175  
Пантелеймонов А.В. 13  
Панчишин Т.Н. 153  
Панюшкин В.Т. 84, 89  
Пасечник Л.В. 238  
Пенкова Л.В. 49  
Переш Е.Ю. 224  
Переш Є.Ю. 221, 233  
Перлова Н.А. 167, 268  
Перлова О.В. 167, 268  
Перова Е.В. 97  
Першина Е.Д. 123, 254  
Песарогло А.Г. 53  
Пехньо В.И. 20, 51, 91  
Пехньо В.І. 12, 30, 62, 102, 131  
Пирский Ю.К. 142, 143, 144, 153  
Півоваров О.А. 161  
Пілецька К.О. 60  
Піскач Л.В. 218, 225, 226  
Піскач М.Ф. 218  
Повшук В.В. 199  
Погибко В.М. 14  
Погодін А.І. 227  
Погоренко Ю.В. 228  
Подиман О.С. 165  
Подольська В.І. 157  
Пойманова Е.Ю. 145  
Покропивный А.В. 128  
Поліщук Є.М. 67  
Полубінський В.В. 169  
Полунин Р.А. 170  
Пономарева Л.Н. 110, 171  
Пономаренко Т.В. 260  
Потапенко Г.В. 197

- Поторій М.В. 223, 230  
 Походило Н.Т. 55  
 Правда А.А. 168  
 Приседский В.В. 14  
 Присяжна О.В. 83  
 Продан О.В. 11  
 Прокопчук Н.М. 122, 216  
 Пужанська К.П. 120  
 Пузан А.Н. 183  
 Пукас С.Я. 198  
 Пуля А.В. 61  
 Пушик О.Б. 146  
 Пшенична С.В. 136  
 Пшеничний Р.М. 228  
 Пшеничный Р.Н. 229  
 Пьоттген Р. 196  
  
 Рабошвиль Е.В. 270  
 Рагуля А.В. 111  
 Радио С.В. 39, 46, 195, 252  
 Радченкова А.П. 168  
 Ракипов И.М. 55  
 Ракитская Т.Л. 104, 147, 148  
 Раскола Л.А. 147  
 Рассукана Ю.В. 176  
 Реброва Т.П. 242, 260  
 Рекіта В.В. 233  
 Репич Г.Г. 91  
 Репіч Г.Г. 62  
 Роговцов А.А. 121  
 Роговцов О.О. 22, 57  
 Рождественская Л.М. 119  
 Рождественська Л.М. 175  
 Розанцев Г.М. 39, 46, 145,  
 182, 252  
 Ромака В.В. 181  
 Ромака Л.П. 181  
 Роман А.А. 63  
 Романенко Д.В. 67  
 Романів І.М. 181  
 Роман Л.Ю. 90  
 Романова І.В. 82  
 Романовская Н.И. 158  
 Рoshаль А.Д. 259  
 Руденко К.П. 253  
 Руденко Т.П. 56  
 Рудковская Л.М. 229  
  
 Русакова М.Ю. 96  
 Русакова Н.В. 22, 109, 151  
 Русанов Э.Б. 51  
 Русецкий И.А. 118, 150  
 Рыбачук Л.Н. 91  
 Рябухін С.В. 45  
  
 Сабов В.І. 230  
 Сабов М.Ю. 221, 222, 224,  
 230  
 Савкін А.Г. 157  
 Савченко Д.А. 122, 216  
 Савченко И.А. 71  
 Савченко І.О. 22  
 Садилов Г.Г. 50  
 Сазонова В.Ф. 167, 268  
 Саф'янова І.С. 64, 65  
 Сахненко М.Д. 166  
 Сахненко Н.Д. 117  
 Сацкая Ю.А. 66  
 Сварковская И.П. 172  
 Світовий В.М. 44  
 Свіщова Я.О. 98  
 Сейфуллина И.И. 16, 53, 54,  
 61, 68, 72  
 Сейфулліна І.Й. 67  
 Селикова Н.И. 238  
 Селищев А.В. 149  
 Семенишин Д.І. 69  
 Семенишин Н.Н. 70  
 Семченко Г.Д. 199  
 Сергиенко В.С. 29, 50, 54, 68  
 Серета О.А. 69  
 Серкіз Р. 237  
 Сидоренко Д.С. 267  
 Сидоренко О.В. 162  
 Сидоров А.А. 38, 81, 85, 170  
 Синиця А.Д. 176  
 Сирош В.А. 251  
 Скороход Л.С. 61  
 Скриптунов И.Н. 269  
 Слабун И.А. 106  
 Слива Т.Ю. 79  
 Сливка В.А. 225  
 Слівінський Т.В. 200  
 Слободяник М.С. 8, 138, 185  
 Слободянюк И.А. 118, 150  
  
 Смирнова А.Ю. 272  
 Смола С.С. 151  
 Снежко Л.А. 125  
 Снигур Д.В. 271  
 Снурникова О.В. 70, 109  
 Созанський М.А. 201  
 Соловьева Е.Д. 231  
 Солод Н.В. 255  
 Соломенко О.В. 128  
 Солопан С.О. 184, 192, 240  
 Сосенкин В.Е. 110  
 Сотник С.А. 256  
 Сотнік С.О. 45  
 Софронов Д.С. 141, 152  
 Стамикосто Е.В. 204  
 Стасюк Ю.М. 227  
 Стезерянський Е.А. 257  
 Стисло Р.О. 202, 203  
 Стоянова І.В. 107  
 Стрелко В.В. 172  
 Субботин В.В. 36  
 Суслов О.М. 232  
  
 Тарасова Л.Д. 177  
 Тарасюк І.В. 225  
 Тацькар А.Р. 233  
 Тереміленко К.В. 138, 185  
 Териковская Т.Е. 220, 234  
 Тимухин Е.В. 204  
 Типіло І.В. 69  
 Тітов В.Є. 52  
 Тітов Ю.О. 169  
 Ткаченко О.С. 13, 174  
 Тovaжнянский Л.Л. 106  
 Товт В.В. 223  
 Токайчук Я.О. 200  
 Токарева І.А. 115  
 Токменко І.І. 138  
 Томачинская Л.А. 77  
 Томин С.В. 92  
 Торченко П.В. 213  
 Трачевский В.В. 86, 110  
 Трачевський В.В. 65, 93, 94,  
 205, 217, 257  
 Третьякова И.Н. 24, 75, 76, 77  
 Третьак С.Ю. 95  
 Трифонова Т.В. 265, 266

## Перелік авторів

---

- Трохименко О.М. 93, 94  
Труба А.С. 104  
Трунова Е.К. 47, 71, 96, 151  
Трунова О.К. 22, 57  
Тульская А.Г. 250  
Тульский Г.Г. 258, 267  
Тупчиенко А.С. 144, 153  
Турко О.В. 187  
Тютюник В.В. 162, 267
- Ульберг З.Р. 157  
Унрод В.И. 173  
Уточкін Д.М. 190
- Фадеев Е.Н. 151  
Федина М.Ф. 235, 236  
Федина В. 237  
Федина Л.О. 235, 236  
Федоров Я.В. 71  
Федорчук А.О. 235, 236  
Федосов С.А. 213  
Фесич И.В. 179  
Фесич І.В. 205  
Філеп М.Й. 221  
Фічук К.С. 225  
Фонарь М.С. 11, 37  
Фриган І.І. 230  
Фрицкий И.О. 59  
Фрицкий И.О. 10  
Фрицький І.О. 64, 65, 83, 92
- Хархалис А. 206  
Харченко А.Ю. 126  
Харькова Л.Б. 35, 36  
Хитрич Н.В. 72  
Ходыкина М.О. 123  
Холин Ю.В. 13  
Хома Р.С. 120, 249  
Хоменко Д.М. 23, 33  
Хоменко Е.В. 207  
Хомутник Я.Я. 176  
Хоружая Р.Е. 155  
Хоружий М.Є. 155  
Хохотва Е.В. 95  
Христенко И.В. 13, 174
- Царик Н.В. 20, 51
- Цимбал Л.В. 40, 41  
Цісар О.В. 226  
Цурупа І.С. 73
- Чабан М.О. 175  
Чайка М.В. 146  
Чебаненко Е.А. 53, 54  
Чебанов В.А. 116  
Чеботарев А.Н. 101, 270, 271  
Чебышев К.А. 238  
Чейпеш Т.А. 259  
Чергинец В.Л. 242, 260  
Черепкова И.А. 160  
Черненко Н.В. 32, 74  
Черний В.Я. 24, 75, 76, 77  
Чернушенко Е.А. 87  
Чернюк О.О. 167  
Чигринов В.Е. 191  
Чіхічін Д.Г. 97  
Чорній В.П. 138, 185  
Чукова О.В. 189  
Чундак С.Ю. 90  
Чунтук Е.С. 155
- Шамсутдинова М.Х. 84, 89  
Шаповалов С.А. 98, 99  
Шаповал П.Й. 201, 208  
Шаранда Л.Ф. 143, 176  
Шахнін Д.Б. 165  
Шевченко Л.В. 177  
Шевченко О.В. 56  
Шестакова М.В. 101  
Шеховцов С.В. 126, 259  
Шийка О.Я. 55  
Шишкін О.В. 79  
Шматкова Н.В. 16, 72  
Шматок Ю.В. 209  
Шмелев М.А. 38  
Шовковая А.В. 96  
Шпирка З. 239  
Штеменко А. В. 19  
Штеменко А.В. 34, 42, 48, 63, 95  
Штеменко О.В. 60  
Штефан В.В. 272  
Штоквиш О.О. 102  
Штоклі-Еванс Г. 69
- Штонда А.С. 210  
Шульгин В.Ф. 245  
Шульженко О.В. 73  
Шульжук Б.В. 210
- Щербатюк Н.Н. 110  
Щербацький В.П. 189
- Эддисон А.В. 139
- Яблочкова Н.В. 190, 210  
Яковенко А.В. 139  
Якубенко Л.М. 157  
Янко О.Г. 35, 36  
Янчевський О.З. 240  
Яремчук Г.Г. 244  
Яришкіна Л.О. 177  
Ятчишин Й.Й. 201

УДК 546.1 + 546.05 + 544 + 548 + 66.01

Наукове видання

# Неорганічна хімія

Затверджено до друку за рішенням вченої ради  
Фізико-хімічного інституту ім О.В. Богатського НАН України,  
протокол №7 від 27 червня 2014 р.

Редактори:  
Волков С.В., Камалов Г.Л.

Наукова-укладницька робота, верстка, редагування:  
Коваль Л.Б., Тімухін Є.В.

Підписано до друку 27.06.2014 р.  
Формат 60x84/8. Гарнітура Times.  
Папір офсет. Друк офсет.  
Ум.друк.арк. 32,43. Зам. 4007  
Тираж 200 прим.

Видавництво КП ОМД  
(свід. ДК №774 від 17.01.2002 р.)  
Надруковано в КП «Одеська міська друкарня»  
65012, Одеса, вул. Пантелеймонівська, 17