

Національна академія наук України

Наукова рада з проблеми «Неорганічна хімія»

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

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

НТК «Інститут монокристалів» НАН України



**XVIII Українська конференція
з неорганічної хімії**

за участю закордонних учених

в рамках Міжнародного року хімії ООН

www-chemo.univer.kharkov.ua/inorg2011

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

Харків

27 червня – 1 липня 2011 року

УДК 546(063)
ББК 24.1я431
В 53

XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: тези доповідей, Харків, 27 червня – 1 липня 2011 р. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2011. – 316 с.

Збірник містить тези доповідей XVIII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених, присвячені різним аспектам хімії координаційних сполук, хімії твердого тіла, фізико-неорганічній та нанохімії.

Abstracts of the XVIII Ukrainian Inorganic Chemistry Conference with the participation of foreign scientists. Scope: coordination chemistry, solid state chemistry, physico-inorganic chemistry and nanochemistry.

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

Original author's style including interpretation, formulas and names of chemical compounds, schemes, pictures and explanations, is preserved in the abstracts published in this book.

Рекомендовано до друку Вченою радою хімічного факультету. Протокол № 5 від 20 травня 2011 р.

Наукова рада з проблеми „Неорганічна хімія” НАН України,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН
України,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
НТК „Інститут монокристалів” НАН України

Науковий комітет

Волков С.В., академік НАН України, директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України – **голова**,
Пехньо В.І., член-кореспондент НАН України – заступник голови,
Холін Ю.В., д.х.н. – заступник голови, **Білоус А.Г.**, академік НАН України, **Гриньов Б.В.**, академік НАН України, **Камалов Г.Л.**, академік НАН України, **Беляков В.М.**, член-кореспондент НАН України, **Огенко В.М.**, член-кореспондент НАН України, **Павліщук В.В.**, член-кореспондент НАН України, **Слободяник М.С.**, член-кореспондент НАН України, **В'юник І.М.**, д.х.н., **Гетьман Є.І.**, д.х.н., **Гладишевський Р.Є.**, д.х.н., **Калугін О.М.**, к.х.н., **Коваль Л.Б.**, к.х.н. – **вчений секретар комітету**, **Ларін В.І.**, д.х.н., **Переш Є.Ю.**, д.х.н., **Преждо О.В.**, д.х.н., **Сахненко М.Д.**, д.т.н., **Сейфулліна І.Й.**, д.х.н., **Стародуб В.О.**, д.х.н., **Товажнянський Л.Л.**, д.т.н., **Фрицький І.О.**, д.х.н., **Шишкін О.В.**, д.х.н., **Штеменко О.В.**, д.х.н., **Шульгін В.Ф.**, д.х.н.

Локальний організаційний комітет

Холін Ю.В. (голова), Калугін О.М. (співголова), Шишкін О.В. (співголова), В'юник І.М., Зіolkовський Д.В., Колесник Я.В., Краснянчин Я.М., Ларін В.І., Лукінова О.В., Пантелеймонов А.В., Христенко І.В., Черножук Т.В. (секретар), Щербаков І.Б.

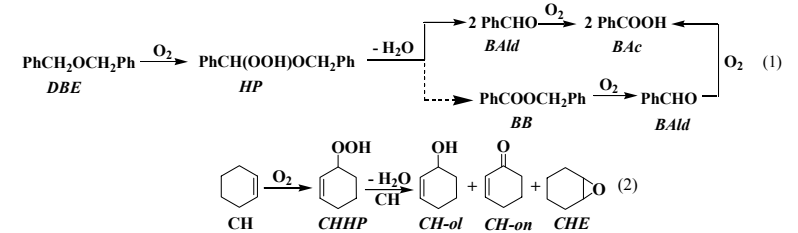
Довідки:

м. Київ (ІЗНХ НАНУ)
Тел. (044) 4240511
Факс (044) 4243070
e-mail koval@ionc.kar.net
Коваль Лариса Борисівна

м. Харків (ХНУ імені В. Н. Каразіна)
Тел. (057) 7075143
e-mail kholin@univer.kharkov.ua
Холін Юрій Валентинович
Тел. (057) 7075556
e-mail chemdean@univer.kharkov.ua
Калугін Олег Миколайович

Організатори XVIII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених вдячні за фінансову підтримку Асоціації випускників, викладачів і друзів Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

На прикладах рідиннофазного окислення 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 пероксиду гідрогену (**7**) у присутності гомо- і гетерометалічних (**Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Pd, VO**), гомо- і гетеролігандних поліядерних карбоксилатів (більш 150 комплексів з нуклеарністю від 2 до 12), обговорюється вплив природи, співвідношення та ступені окислення 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 MPd або M₂Pd подібні властивостям відповідних комплексів з остовами M₂ та M₃.

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

Серед півалатів з нуклеарністю Co₁–Co₄, виявлено максимальну каталітичну активність в реакції **2** біядерних різнолігандних комплексів, що утримують місткові гідрокси- (μ–OH)₂ і 3,5-диметилпіразолатні (μ-dmpz)₂ ліганди, а також триядерного комплексу Co₃(μ-Piv)₃(NEt₃)₂, що забезпечує найбільшу початкову швидкість накопичення *CH-ol* та 90%-ве окиснення *CH* повітрям при 60°C. Щільний зв'язок між селективностями утворення *HPCH* і *CH-on* вказує на правомірність висловленого раніше припущення про промотуючу дію спирту при каталізі комплексами 3d металів трансформації *HPCH* у відповідну карбонільну сполуку. Складність кінетики розкладу *HPCH* в оксидах *CH* у присутності гомо- та гетеролігандних півалатів *Co* обумовлена не тільки альтернативними маршрутами трансформації *HPCH*, але й взаємодією (у т.ч. пасивацією) початкового комплексу з компонентами оксидату.

Показано, що в даному випадку збільшення нуклеарності комплексів практично не приводить до суттєвої зміни їхньої питомої каталітичної активності, що обумовлено одноцентровою [Co-*HPCH*] координацією (активацією) *CH*. При цьому, виявлено щільні зв'язки швидкостей розкладу та утворення *HPCH* при окисненні *CH* повітрям, а також розкладу H₂O₂, що дозволяє зробити обґрунтоване припущення, що в даних випадках утворення та розклад відповідних O–O зв'язків відбуваються 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* та *Cu*, конверсія *DBE* та селективності утворення продуктів добре апроксимуються дво- або трьохпараметровими лінійними рівняннями, параметрами яких є початкові швидкості накопичення *HP*, *BAld* та *BAc*. Цікаво, що в даному випадку конверсія *DBE* симбатна каталітичній активності цих комплексів в розкладі пероксиду гідрогену.

Дана робота виконана в межах проектів INTAS (00-0172 і 03-51-4532), Державного Фонду фундаментальних досліджень України (F7/463-2001) та спільного конкурсу „Національна академія наук України-Російський фонд фундаментальних досліджень” (№ 32-08 та № 21-10).

ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ

α -АМИНОДИФОНАТЫ ПАЛЛАДИЯ В ХИМИЧЕСКОМ КОНСТРУИРОВАНИИ РАЗНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕДЬ, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРХИТЕКТУР

В.И. Пехньо, А.Н. Козачкова, А.В. Дудко, Н.В. Царик

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 03680, Киев-142, проспект Палладина 32/34, pekhnio@ionc.kiev.ua

В последнее десятилетие одним из интенсивно развиваемых направлений координационной химии является синтез и исследование многоядерных, в т.ч. супрамолекулярных соединений. Определяющим фактором возможности синтеза таких соединений являются свойства лигандов, которые должны включать два и более электронодонорных центра, желательны гетероатомных, к тому же размещенных в стерически выгодном к комплексообразованию положении. Положительный фактор – возможности поэтапной активизации этих центров, что позволяет последовательно включать в комплексообразование различные ионы металлов. К таковым лигандам относятся α -аминодифосфоновые кислоты, включающие две кислотные фосфоновые группы и одну основную аминогруппу.

Ранее нами синтезированы и охарактеризованы моноядерные дифосфонаты Pd. Установлено плоско-квадратное строение координационного узла Pd, образованного при бидентатно-циклической координации двух молекул лиганда. При этом не все электронодонорные атомы лиганда задействованы в образовании координационных связей, поэтому введение в реакционную смесь солей Cu, Co, Ni дало возможность синтеза разнометалльных многоядерных комплексов.

Общая особенность этих соединений – сохранение исходного координационного узла Pd, объединение разнометалльных координационных узлов молекулой фосфоновой кислоты, выполняющей таким образом функцию мостика, и формирование в кристалле супрамолекулярных структур за счет образования многочисленных водородных связей.

1. Триядерный Pd – Cu содержащий комплекс.

Особенность соединения – строение координационных узлов атомов Cu. Форма их одинакова – псевдооктаэдр, состав тоже – 6 атомов кислорода: 4 - от фосфоновых групп и 2 – от молекул воды, однако размещенных различно. В одном случае 4 атома кислорода в экваториальном положении от фосфоновых групп, а 2 в аксиальном от молекул воды. Во втором – два атома кислорода молекул воды размещены в экваториальном, цис-положении, 4 остальные места занимают атомы кислорода фосфоновых групп. Таким образом, в одном соединении атомы Cu формируют цис- и транс- строения координационные узлы.

2. Биядерный Pd – Co содержащий комплекс.

Особенность строения – окружение атома Co. Полиэдр – псевдооктаэдр, в вершинах которого 6 атомов кислорода, из них 5 от молекул воды, а шестой от фосфоновой кислоты.

3. Трехядерный Pd – Ni содержащий комплекс.

Особенность соединения в неэквивалентности атомов Ni. Оба полиэдра – псевдооктаэдры. Один – идеальный, в котором атом Ni окружен шестью атомами кислорода молекул воды, который в соединении выступает внешнесферным катионом $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Второй атом Ni формирует искаженный октаэдр, поскольку 4 атома кислорода окружения от 4-х молекул воды, а два, находящихся в цис-положении, от мостиковой фосфоновой кислоты.

Следует отметить, что даже в этих соединениях не все электронодонорные атомы фосфоновых кислот задействованы в образовании координационных связей, что вместе с возможностью введения в их состав дополнительных групп предопределяет дальнейший синтез еще более сложных соединений.

МУЛЬТИФЕРОЇКИ – СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ

А.Г. Білоус

Институт загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, belous@ionc.kar.net

Ферромагнетики, сегнетоелектрики і сегнетоеластики не дивлячись на різну природу структурних фазових переходів, які в них відбуваються, демонструють цілий ряд подібних властивостей, а саме, виникнення доменів, аномалії фізичних властивостей в області фазових переходів, наявність гістерезису. Мультифероїки, це клас кристалічних твердих тіл, в яких одночасно співіснують хоча би два із трьох параметрів порядку: магнітного, електричного і механічного. В даному повідомленні розглядаються особливості створення матеріалів, в яких одночасно проявляються магнітне і електричне упорядкування і які називаються сегнетомагнетиками. Це означає, що в сегнетомагнетиках появляється можливість за допомогою електричного поля керувати магнітними властивостями і, навпаки, виконувати модуляцію електричних властивостей магнітним полем. При цьому зв'язок між магнітною і електричною підсистемою описується магнітоелектричним ефектом.

Перший однофазний сегнетомагнетик був отриманий ще в 1961р. Подальші дослідження дозволили отримати серію однофазних сегнетомагнітних матеріалів. Зокрема, за участю автора досліджувались нові ренійвісті, а також із структурою гексагонального титанату барію сегнетомагнетики. Основним недоліком однофазних сегнетомагнітних матеріалів було те, що магнітні і сегнетоелектричні властивості в них невисокі і проявляються в різних температурних діапазонах. Як наслідок, однофазні сегнетомагнетики характеризуються низькою величиною магнітоелектричного ефекту і не представляють інтересу для використання в техніці.

В останні роки отримані об'ємні багатозональні і багаточастотні композиційні структури на основі ферромагнітних і п'єзоелектричних матеріалів, в яких проявляється значний магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі. Показано, що магнітоелектричний ефект в композиційних структурах виникає за рахунок взаємодії високомагнітострикційної ферромагнітної фази з п'єзоелектричною фазою. Розглянуті основні вимоги до синтезу композиційних структур, які характеризуються високими значеннями магнітоелектричного ефекту. Зокрема, розглянуті різні підходи до синтезу кристалічних нанорозмірних часток, які необхідні як для одержання плівок методом трафаретного друку, так і для нанокристалічних об'ємних композитів. Досліджено вплив природи підкладок на кристалічну структуру нанесеної на їх поверхню ферромагнітної плівки на основі манганітів із структурою перовскиту. Сформульовані основні проблеми, які необхідно вирішувати при створенні сегнетомагнітних матеріалів.

Значний науковий і практичний інтерес представляє синтез композиційних систем, в яких би реалізувались інші види взаємозв'язку між магнітною і сегнетоелектричною фазами. В зв'язку з цим були отримані нові результати при дослідженні багаточастотних систем на основі ферромагнітних плівок, що наносились на сегнетоелектричні підкладки і які характеризувались нелінійними електричними властивостями, а також ефектом позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО). Вперше було показано, що взаємодія сегнетоелектричної і магнітної фаз може бути реалізована за рахунок ПТКО ефекту.

Проведено аналіз можливих застосувань сегнетомагнітних матеріалів в техніці, зокрема, в пристроях магнітного запису, в спітроніці, при створенні нового типу сенсорів магнітного поля.

Дальнейший прогресс в области нано, в том числе одной из ее ключевых составляющих – нанохимии, определяется полученными в последнее десятилетие фундаментальными знаниями о свойствах оптического ближнего поля.

Рассмотрены новые технологии света за границами дифракционного предела и экспериментальные результаты по применению оптических фононов и плазмонов в физико-химических исследованиях нанообъектов. Детально обсуждена практика использования явления ближнего поля в нанопhotoхимии при синтезе наносистем, направленного изменения размеров наночастиц за счет реакций, стимулированных ближним полем, бездефектной химической полировке поверхности, направленных химических превращений на поверхности и др.

Приведены способы применения лазеров для оптического манипулирования наночастицами, синтеза периодических наноструктур из металлических пленок с использованием явлений интерференции, генерации высших гармоник в углеродных нанотрубках.

Проиллюстрированы возможности детектирования в зоне действия ближнего поля отдельных атомов, наблюдения за каталитическими превращениями веществ на носителях из нанотрубок, получения высокочувствительных химических и биологических сенсоров.

Обсуждены экспериментальные результаты по деструкции ряда химических соединений в зоне действия ближнего поля, синтеза C, Sn, Ti, Si наноструктур, полученные в сотрудничестве ИОНХ НАНУ с Национальным университетом имени Тараса Шевченко [1, 2] и перспективы развития нанопhotоники в химической практике.

1. Ю.А. Слинченко, В.И. Григорук, И.А. Гожик, Л.С. Волковинская, Ю.Т. Онисько, В.М. Огенко // Осаждение металлических и углеродных структур на поверхности субволновых волоконных игл под действием оптического ближнего поля // Металлофиз. новейшие технол. – 2008. – Т.30, №9. – С. 1203-1213.
2. В.И. Григорук, Ю.А. Слинченко, Л.С. Волковинская, И.А. Гожик, Ю.Т. Онисько, В.М. Огенко // Ближнее поле сужающихся волоконных световодов и проявление его воздействия на вещество // Доповіді Національної академії наук України. – 2009. - №1. – С. 75 – 79.

УСНІ ДОПОВІДІ

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) и Ni(II) НА ОСНОВЕ НОВЫХ ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ

2-ДИФЕНИЛФОСФИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Коган В.А.¹, Луков В.В.¹, Попов Л.Д.¹, Левченко С.И.², Щербаков И.Н.¹, Супоницкий К.Ю.³, Старикова З.А.³, Аскалепова О.И.¹, Зубенко А.А.⁴

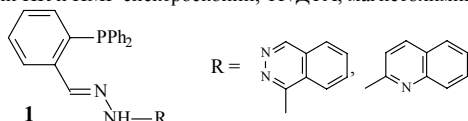
¹ Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, ул. Чехова, 41, 344022, Ростов-на-Дону, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

⁴ Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Ростовское шоссе, 346421, Новочеркасск, Россия
e-mail: physchem@yandex.ru

Комплексы потенциально тридентатных фосфорсодержащих лигандов относительно мало исследованы, хотя представляют интерес в качестве катализаторов реакций гидрогенизации [1]. Нами синтезированы новые лигандные системы – гетарилгидразоны 2-дифенилфосфино-бензальдегида и комплексы Cu(II) и Ni(II) на их основе. Соединения исследованы методами ИК и ПМР спектроскопии, ТГ/ДТА, магнетохимии и РСА.



Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами методом определены константы ионизации гидразонов. В рамках теории функционала плотности (DFT) выполнен квантово-химический расчет наиболее устойчивых таутомеров, конформаций гидразонов и их протонированных и депротонированных форм, а также ИК спектров и констант ионизации. Показано, что гидразон на основе гидразиофталазина, в отличие от описанных ранее фталазинилгидразонов, существует в гидразонной таутомерной форме. Изучена биологическая активность гидразонов **1**. Отмечена их бактериостатическая активность по отношению к *E. coli*.

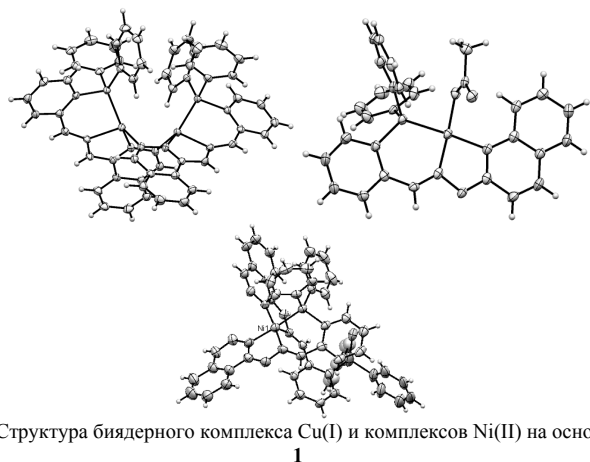


Рис. 1. Структура биядерного комплекса Cu(I) и комплексов Ni(II) на основе гидразонов **1**

Исследовано комплексобразование гидразонов **1** с различными солями Cu(II) и Ni(II). Комплексы исследованы методами ИК и ПМР спектроскопии, ТГ/ДТА и магнетохимии. Строение ряда комплексов установлено методом РСА. Показано, что гидразоны образуют как моно-, так и биядерные координационные соединения. Отмечена высокая восстановительная способность фталазинилгидразона **1**. Его взаимодействие с перхлоратами меди и никеля приводит соответственно к выделению биядерного комплекса Cu(I) с исходным гидразоном и разнолигандного квадратно-пирамидального комплекса Ni(II), содержащего нормальную и окисленную формы гидразона.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (г/к № 02.740.11.0255).

АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ

РАЗНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПОЛУК

Скопенко В.В., Козкозей В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601 м. Київ, вул. Володимирська, 64

e-mail: kokozay@univ.kiev.ua

В доповіді на прикладах солі Рейнеке ($(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$), нітропрусиду натрію ($(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) та трисоксалатоферату(III) амонію – $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показані перспективи використання аніонних комплексів в прямому синтезі різнометалічних сполук.

Показано, що соль Рейнеке в умовах прямого синтезу різнометалічних сполук в залежності від природи ліганду або другого металу може виконувати роль джерела металолігандів або будівельних блоків, або джерела хрому (III), або перетворюватись в інший будівельний блок. Так, при синтезі комплексів $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ у випадку апротонних лігандів (етилендіамін – en, N,N-диметилетилендіамін – dmen, 1,3-пропілендіамін, діетилентриамін – dien, триетилтетраамін – trien, трис(2-аміноетил)амін – tren, 2,2'-дипіридил – dipy, 1,10-фенантролін – phen) сіль Рейнеке виступає в ролі джерела металоліганду, утворюючи катіонний фрагмент, або як джерело будівельних блоків, утворюючи аніонний фрагмент. Для систем з етилендіаміном характерно утворення поліядерних ($\{\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\{\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}_2(\text{NCS})_2\}^{2+}$) або полімерних ($(\{\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}_n)^{n+}$) катіонних фрагментів.

В умовах прямого темплатного синтезу сіль Рейнеке також може виступати джерелом металоліганду з утворенням сполуки йонної природи, що містить триядерний гетерометалічний катіон $\{\{\text{Cu}(\text{enac})\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}^{3+}$ (enac – продукт конденсації етилендіаміну з ацетоном), або гетерометалічного комплексу $[\text{Cu}(\text{dmenac})(\text{NCS})(\mu\text{-SCN})\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_2]$ (dmenac – продукт конденсації N,N-диметилетилендіаміну з ацетоном). При темплатній конденсації trine або tren з ацетоном сіль Рейнеке виступає не тільки джерелом будівельних блоків, а і джерелом аміаку, який також вступає в конденсацію з утворенням відкритоланцюгових основ Шиффа, які входять в координаційну сферу міді, утворюючи комплекси $[\text{Cu}(\text{trenac})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2](\text{NCS}) \cdot 6\text{DMCO}$ (trenac – продукт конденсації трис(2-аміноетил)аміну, ацетону та аміаку) або $[\text{Cu}(\text{trienac})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 6\text{DMCO}$ (trienac – продукт конденсації триетилтетрааміну, ацетону та аміаку).

В присутності протонодонорних лігандів, наприклад, аліфатичних аміноспиртів, аніон солі Рейнеке руйнується, виступаючи джерелом хрому (III). При цьому утворюються гетерополіядерні комплекси, що містять угруповання $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}_2$ (M = Co, Mn, Zn), $\text{CdCr}^{\text{III}}_3$, $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_3$, $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_6$.

При синтезі комплексів Cu/Fe з phen нітропрусид натрію виступає джерелом будівельних блоків з утворення комплексів $[\text{Cu}(\text{phen})_n][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{Solv}$ (Solv = H_2O , ДМФА; n = 2; 3) або $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{X}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{DMFA}$ (X = Cl, Br, CN). В присутності dipy нітропрусидний аніон частково руйнується і виступає джерелом другого металу, утворюючи різнолігандний комплекс $[\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{dipy})_6(\text{NCS})_2(\text{CN})_4]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})](\text{NCS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Нітропрусидний аніон також може частково перетворюватись в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і утворювати комплекс, що містить два різні комплексні аніони заліза $[\{\text{Cu}(\text{tren})\}_4\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При синтезі комплексів M/Fe (M = Cu, Co, Zn) трисоксалатоферат(III) амонію виступає джерелом металоліганду з утворення аніонного комплексу $(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{DMCO}$, який містить ланцюговий аніон $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{n-}$, або джерелом будівельних блоків $([\text{Co}(\text{dipy})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Знайдена система, в якій оксалатні групи відновлюють залізо (III) з утворенням комплексу $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipy})_3][\text{Zn}(\text{NCS})_4]$.

Результати дослідження магнітних властивостей (1,8 – 300 K) показали, що більшість синтезованих сполук проявляють антиферомагнітні взаємодії. Феромагнітні властивості характерні для сполук $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ (M = Cu, Mn). В доповіді наведені результати дослідження синтезованих комплексів методами ІЧ-, ЕПР-, мас-спектроскопії, їх кристалічної будови та показані області можливого застосування.

Робота виконана при підтримці ДФФД України.

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АМИНОКАРБОНОВЫЕ КОМПЛЕКСОНАТЫ ГЕРМАНИЯ (IV)

Сейфуллина И.И.^{*}, Марцинко Е.Э.^{*}, Сергиенко В.С.^{**}, Миначева Л.Х.^{**}Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65082, e-mail: lborn@ukr.net^{**}ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991

Комплексоны относятся к классическому наиболее детально изученному в координационной химии семейству полидентатных хелатирующих лигандов, широко применяемых в науке и технике. Комплексообразование этих лигандов с германием начали изучать в 80-е годы 20 века на кафедре общей химии и полимеров ОНУ им. И.И. Мечникова: установлено, что в системах GeO₂ – комплексон – вода в широком диапазоне pH существуют устойчивые комплексы, определено влияние особенностей комплексонов на их координационно-химическое поведение по отношению к германию. Полученные данные легли в основу дальнейшего определения оптимальных условий синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексонов германия (IV).

Авторами получен ряд координационных соединений германия (IV) с аминокарбоновыми комплексонами моно- (нитрилтриуксусная кислота, H₃Nta), ди- (этилендиаминтетрауксусная (H₄Edta), 2-гидроксипиперидин-2-этилендиаминтетрауксусная (H₄Hedtra), 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетрауксусная (H₄Hpdta) кислоты) и триаминного (диэтилентриаминпентауксусная кислота, H₅Dtpa) типа, строение и свойства которых охарактеризованы совокупностью современных физико-химических методов исследования, выявлены их структурные особенности и функциональные свойства. Установлено, что:

- независимо от исходного соединения комплексообразователя GeCl₄ или GeO₂ с аминокарбоновыми комплексонами образуются одинаковые моноядерные комплексы эквивалентного состава - комплексные кислоты, за исключением германий(аква)гидроксонитрилтриацетата;
- гомометаллические комплексоны германия играют роль конструктивных блоков при синтезе гетерометаллических с ионами s-, d-, f-элементов и комплексов с экзо-лигандами;
- во всех полученных комплексоновых комплексах комплексообразователем является гидролизованная форма германия (IV): Ge(OH)³⁺ (pH=2-3) и Ge(OH)₂²⁺ (pH=5);

- октаэдрический координационный полиэдр германия сохраняется как в гомо-, так и гетерометаллических комплексоновых комплексах, степень его искажения меняется в зависимости от геометрии лиганда, его дентатности, формы и способа координации, а также второго металла;

- координационное число германия (IV) до шести насыщается за счет связей гидроксогруппой(ами), донорными атомами лиганда, а также в некоторых случаях молекулой H₂O;

- увеличение потенциальной дентатности комплексона, введение дополнительных функциональных групп, их природа, взаимное расположение в молекуле приводит к образованию различных типов гетерометаллических комплексонов: катион-анионных, биядерных с дитопным лигандом с и без гидроксогрупп, связывающих непосредственно два иона-комплексообразователя, а также трехядерных с тритопными лигандами.

Методом рентгеноструктурного анализа определены геометрические параметры полиэдров германия (IV) в комплексах с моно-, ди- и триаминными комплексонами:

	d, Å				
	Ge-O (OH)	Ge-O (L)cp	Ge-N(L), транс к OH	Ge-N(L), транс к O(L)	Ge-H ₂ O
[Ge(OH)(Nta)(H ₂ O)]·2H ₂ O	1.762(3)	1.888(3)	2.084(3)	-	1.922(3)
K[Ge(OH) ₂ (Nta)]·H ₂ O	1.791(8)	1.937(7)	2.080(7)	-	-
[Ge(OH)(HEdta)]·H ₂ O	1.768(5)	1.883(5)	2.081(5)	2.106(5)	-
(HDphg)[Ge(OH)(Edta)]·H ₂ O	1.759(3)	1.889(3)	2.091(4)	2.098(4)	-
[Ge(OH)(HHedtra)]·1.5H ₂ O	1.766(2)	1.890(2)	2.077(2)	2.100(2)	-
[Ge(OH)(H ₂ O)(μ-Hpdta)Cu(H ₂ O)]·3H ₂ O	1.786(5)	1.877(4)	2.092(5)	-	1.890(5)
[Ge(OH)(μ-HHpdta)(μ-OH)Nd(OH)(H ₂ O) ₃]·H ₂ O	1.811(2)	1.894(2)	2.096(3)	-	-
[Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Tb(H ₂ O) ₃]·2H ₂ O	1.812(2)	1.892(2)	2.097(3)	-	-
[Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Yb(H ₂ O) ₃]·2H ₂ O	1.810(2)	1.892(2)	2.096(3)	-	-
[Ge(OH)(H ₂ Dtpa)]·H ₂ O	1.741(5)	1.895(6)	2.079(6)	2.088(6)	-
[Cu(μ-HDtpa) ₂ {Ge(OH)} ₂]·12H ₂ O	1.760(6)	1.889(6)	2.072(7)	2.108(7)	-

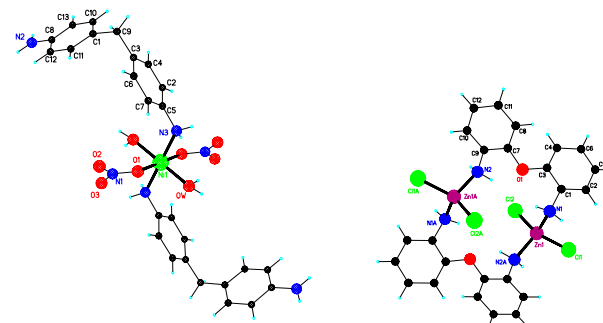
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ДИАНИЛИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е., Кокунов Ю.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский проспект, д. 31, Москва, 119991, ГСП-1, kokunov@igic.ras.ru.

Повышенный интерес к синтезу и строению координационных полимеров вызван не только их неожиданными структурными композициями, но и потенциально полезными свойствами, что важно для получения новых материалов на их основе. В настоящей работе представлены результаты синтеза и изучения кристаллической структуры координационных соединений никеля и цинка с дианилиновыми производными, строение которых оказались достаточно неожиданными.

Взаимодействием суспензии Ni(NO₃)₂·6H₂O с 4,4-диаминодифенилметаном (DDM) и в равном соотношении, и с двукратным избытком лиганда в среде ацетонитрила при медленном добавлении диметилформамида до полного растворения твердой фазы и с последующим выдерживанием раствора в течение нескольких суток получены монокристаллы [Ni(DDM)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] (I), в котором лиганд DDM проявляет только монодентатную функцию по отношению к металлу (рис.1). Другая NH₂-группа образует водородную связь с атомом O координированной молекулы воды соседнего комплекса. В октаэдрическом полиэдре I одноименные лиганды расположены в транс-положении по отношению друг к другу (Ni-N 2.119, Ni-O 2.122, Ni-O(w) 2.047Å). Углы при атоме Ni варьируют в интервале 85.06-94.92°. В структуре I за счет указанных водородных связей реализуются супрамолекулярные металлоциклы, которые с помощью ионов Ni²⁺ объединяются в бесконечные цепочки.

Рис.1. Координационное окружение Ni²⁺ в I. Рис.2. Фрагмент структуры II.

Реакцией безводного ZnCl₂ с 2,2-оксидианилином (ODA) при соотношении 1:2 в растворе изо-пропанола и в условиях медленной кристаллизации выделен [ZnCl₂(ODA)]_n (II), в котором amino-группы участвуют в формировании циклических фрагментов (рис.2) состоящих из двух искаженных тетраэдрических комплексов [ZnCl₂N₂] (Zn-N_{ср} 2.067, Zn-Cl_{ср} 2.227Å, углы при атоме Zn 103.87-114.74°). Размер цикла 4.995Å (расстояние Zn(1)-Zn(1a) x 5.827Å (расстояние O(1)-O(1a) между атомами O двух лигандов). Циклы удерживаются в структуре за счет водородных связей N-H...Cl, что приводит к образованию супрамолекулярного каркаса. Отметим, что в соединениях с дитопными лигандами типа 4,4-дипиридил или пиазин, в отличие от результатов, представленных в данной работе, реализуются цепочечные структуры.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОНОМ-5

Шульгин В.Ф.^{*}, Конник О.В.^{*}, Абхаирова С.В.^{*}, Мешкова С.В.^{**}, Кискин М.А.^{***}, Еременко И.Л.^{***}

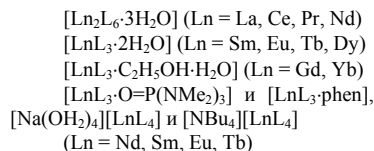
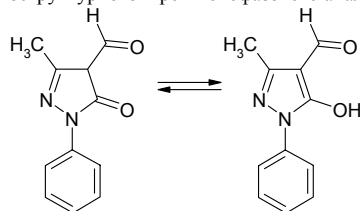
^{*}Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, 95007, Украина, Симферополь,

пр. академика Вернадского, 4, e-mail: vshul@crimea.edu; ^{**}Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса;

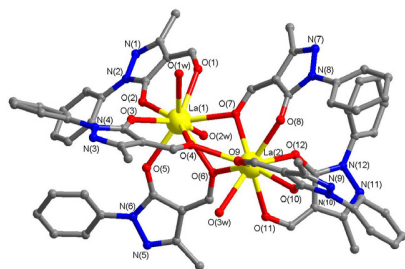
^{***}Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия

Интерес к координационным соединениям лантанидов с органическими лигандами вызван, в первую очередь, поиском новых высокоэффективных люминофоров [1, 2]. Особое внимание привлекают комплексы на основе 4-ацилпиразолов-5, проявляющие высокую фото- и электролюминесцентную активность [3].

В настоящем сообщении описаны синтез и результаты исследования комплексов катионов Ln(III) с 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразолоном-5 (HL) методами элементного и термического анализа, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии, а также рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.



В ИК-спектрах исследуемых координационных соединений обнаружены две полосы ν(C=O) с максимумами поглощения в области 1640-1630 и 1325-1350 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям экзоциклической и эндоциклической карбонильной группы соответственно.



Кристаллическая и молекулярная структура комплекса La₂L₆·3H₂O·2C₂H₅OH исследована методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что катионы лантана расположены на расстоянии 4.222 Å друг от друга и связаны тремя мостиковыми пиразольными лигандами. Еще три депротонированных остатка 4-ацилпиразолона-5 занимают терминальное положение и координированы бидентатно.

Три молекулы воды достраивают координационные полиэдры двух структурно неэквивалентных катионов лантана до одношапочной антипризмы (КЧ = 9).

Комплексы церия, празеодима и неодима изоструктурны комплексу лантана. Остальные координационные соединения имеют мооядерное строение, типичное для комплексов лантанидов с 4-ацилпиразолонами-5. Комплексы [LnL₃·2Solv] проявляют слабую люминесценцию за счет передачи энергии возбуждения на колебательные уровни молекул воды или этанола. Вытеснение растворителя из координационной сферы при образовании комплексов [LnL₃·O=P(NMe₂)₃], [LnL₃·phen], [Na(OH₂)₄][LnL₄] или [NBu₄][LnL₄] приводит к увеличению люминесцентной активности. Наиболее интенсивную люминесценцию проявляют комплексы тербия [Na(OH₂)₄][TbL₄] и [NBu₄][TbL₄] (λ = 545 - 550 нм).

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарева М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193.

2. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // Журнал неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 80.

3. Pettenari C., Marchetti F., Pettenari R. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. № 7. P. 1409.

ИОН-РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА КЛАТРОХЕЛАТОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И РАСТВОРАХ

Варзацкий О.А.^a, Шульга С.В.^a, Волков С.В.^a, Волошин Я.З.^b, Козловский Г.^b, Жервиль Л.^b, Севериновская О.В.^c, Трачевский В.В.^a

^a – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев-142, пр. Палладина 32/34, e-mail: connector9@gmail.com;

^b – Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова 28;

^c – Вроцлавский университет, Pl. Uniwersytecki 1, 50-137, Вроцлав, Польша;

^d – Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, ул. Генерала Наумова 17;

^e – Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев-142, б. Вернадского 36

При масс-спектрометрическом (метод MALDI) изучении полигалоген-содержащих клатрохелатов обнаружено образование ион-молекулярных ассоциатов [M+Na]⁺, [M+K]⁺, [M+Cs]⁺ наряду с незначительным выходом M⁺. Это явление было трудно предположить, так как исследуемые соединения не содержат донорных и хелатообразующих групп, способных к эффективной координации с ионами щелочных металлов, а изученный нами ранее механизм ионизации соединений этого класса обычно включает одноэлектронное окисление комплекса с образованием молекулярного иона M⁺. Следует подчеркнуть, что наблюдаемые по характеристическим сигналам ассоциаты в процессе образования вовлекли следовые количества ионов щелочных металлов, присутствующих в матрице. Были проведены масс-спектрометрические эксперименты с применением методик LDI, MALDI, ESI для ряда клатрохелатов различного строения и полярности фрагментов с введением в систему соединений щелочных металлов в разных соотношениях. В результате определено, что клатрохелаты, в том числе акцепторные полигалогензамещенные, эффективно связываются с катионами Na⁺, K⁺, Cs⁺, в меньшей степени Li⁺ и некоторыми двухзарядными катионами. Интенсивность пика ассоциатов в масс-спектре определяется концентрацией введенных катионов. Наблюдается селективность связывания катионов в ряду Cs⁺>Na⁺>Rb⁺>K⁺>Li⁺. Образование катионов протонированных клатрохелатов не наблюдается. Изучено также конкурентное комплексообразование катионов с краун-эфирами в газовой фазе.

Методом ¹³³Cs ЯМР изучено взаимодействие клатрохелатов с ионами цезия, имеющими высокую поляризуемость, широкую шкалу химических сдвигов, достаточную чувствительность, что позволило выявить взаимодействие между клатрохелатами и солями цезия со слабокоординирующим анионом в растворе. Обнаружено также интересное кинетическое явление длительного установления (до нескольких часов) равновесия, которое может быть объяснено конформационным преобразованием и упорядочиванием ассоциатов в растворе.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод, что координация ионов щелочных металлов осуществляется атомами кислорода апикальных сшивающих групп, а эффективность ион-молекулярного взаимодействия и необычная селективность связывания катионов определяется специфическим электростатическим полем молекулы клатрохелата, которая может быть представлена в виде линейного квадрупольного положительным зарядом локализованного на ионе капсулированного металла, а отрицательным - на апикальных группах. Эффективное поле такого квадрупольного взаимодействует с диполем ионной пары катион щелочного металла – противоион, что в сочетании со слабодонорными свойствами апикальных фрагментов определяет селективность связывания катионов.

При дальнейшем развитии этот подход может стать основой стратегии конструирования нового класса молекулярных рецепторов, связывание которых с гостем определяется не только геометрией и электронным строением донорных фрагментов, но и электростатическим взаимодействием соответствующих центров мультиполя рецептора с диполем ионной пары «гостя». Для этой цели в качестве донорных фрагментов целесообразно использовать молекулы с пространственным разделенным зарядом, а именно, цвиттер –ионы, внутрикомплексные соединения, мезоионные гетероциклы.

КЛАСТЕРЫ И КОМПЛЕКСЫ С РЕЗКО УКОРОЧЕННЫМИ СВЯЗЯМИ МЕЖДУ ПЕРЕХОДНЫМИ И НЕПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Пасынский А.А., Торубаев Ю.В., Скабицкий И.В., Шаповалов С.С.
 Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН,
 Москва 119991 Ленинский просп.31, aapas@rambler.ru

Путем синтеза и рентгеноструктурного исследования больших рядов кластеров и комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лигандов соединения тяжелых непереходных элементов, выявлена способность таких лигандов являться карбеноидами, т.е. частицами, имеющими неподеленную электронную пару (НЭП) и вакантную орбиталь и способных к образованию сильно укороченных связей с переходными металлами, а также к внедрению в ординарные связи X-X или M-X.

Установлена универсальность резкого укорочения (на 0.15-0.30 Å) формально одинарных связей между переходными металлами и тяжелыми непереходными элементами IV-VI групп (Q = Sn, P, As, Sb, S, Se, Te). При этом не происходит удлинения связей Q-X, т.е. гипервалентные взаимодействия НЭП при M с Q идут за счет вакантных d-орбиталей тяжелых элементов Q без участия разрыхляющих орбиталей связей Q-X.

Например, в ионном комплексе $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Mn}]^-\text{SnCl}_3^-$ (1) в моноядерном анионе SnCl_3^- связи Sn-Cl удлинены, в среднем, до 2.500Å по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР) (2.44 Å), вероятно, за счет отталкивающего влияния НЭП при атоме олова. При декарбонилировании (1) возникает комплекс $\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn-SnCl}_3$ (2), содержащий ковалентную связь Mn-Sn, которая формально ординарна, но резко укорочена до 2.5178(5) Å (по сравнению с СКР 2.78 Å). При этом длины связей Sn-Cl в (2) (в среднем, 2.371 Å) не удлинены, а существенно укорочены по сравнению с СКР. Станнирование путем внедрения SnCl_2 в связь M-Cl оказалось эффективным способом модификации известных карбениновых катализаторов метатезиса олефинов, причем возникает только одна связь Ru-Sn, одинаковая резко укороченная как в производном 18-электронного катализатора Граббса I (Ru-Sn 2.5834(9) Å), так и в производном 16-электронного катализатора Ховейда II (Ru-Sn 2.5925(12)Å), причем в обоих случаях не происходит удлинения связей Sn-Cl (средн. 2.387 Å).

Анион SnCl_3^- изoeлектронен нейтральным молекулам ЭХ₃ для тяжелых непереходных элементов V группы, которые формально имеют только неподеленную электронную пару (НЭП), но в то же время дают устойчивые продукты присоединения карбенов, например, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CVR}_2$. Поэтому лиганд ЭХ₃ также способен к дополнительной обратной связи с атомами переходных металлов, в частности, приводя к резкому укорочению формально ординарных связей Pt – P (2.3112(14) и 2.3536(16)Å) по сравнению с СКР (2.43 Å) в полученном нами гетерометаллическом кластере $\text{Cr}^+\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ (9). В сложном кластере, полученном заменой группы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в метиларсин-селен-трижелезо-нонакарбонильном кластере на фрагмент $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$, сильно укороченными оказываются формально ординарные связи как Pt-P (средн. 2.291 Å), так и Pt-As (2.414(2) Å, СКР 2.55 Å). При этом не происходит удлинение связи As-CH₃ (As-C 1.950(1) Å, СКР 1.95 Å). Аналогичным образом оказываются сильно укороченными связи Fe-As (2.331(1) Å, СКР 2.53 Å). Поскольку и у фосфора, и у мышьяка не остается свободных НЭП, укорочение связей M-Э, вероятно, происходит за счет высоколежащих вакантных d-орбиталей Э, участвующих в дополнительном обратном взаимодействии с НЭП атомов металла.

Восстановлением дихалькогенидных комплексов марганца $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Q}_2$ (Q = S или Se) с последующим метилированием промежуточных дианионов получены комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\text{Q Me}_2)$ с мостиковым диметилхалькогенидом, имеющие связи Mn-S (2.267 Å) или Mn-Se (2.363 Å), которые формально ординарны, но резко укорочены по сравнению с СКР (2.44 и 2.59Å, соответственно). Аналогичная укороченность формально ординарной связи Fe-Te (2.577 Å, СКР 2.70 Å) наблюдается в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-TePh}$. При окислении иодом возникает комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-TePhI}_2$, в котором связь Fe-Te не только не разрывается, но даже укорачивается до 2.528 Å. Этот же комплекс можно получить встречным синтезом – путем типичной для карбеноидов реакции внедрения PhTeI в связь Fe-I в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$.

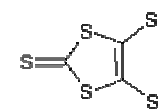
Важность укорочения связей M-Q очевидна как с точки зрения строения и реакционной способности комплексов, так и с позиций материаловедения, т.к. из-за прочности связей соответствующие элементы не удаляются (или труднее удаляются) в процессе пиролиза комплексов, позволяя точнее предсказывать состав неорганического остатка после термолитиза.

МАГНИТНЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ dmit

Стародуб В. А.

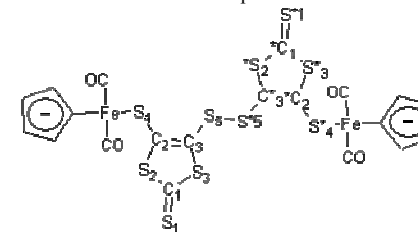
ХНУ им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61077 Харьков
 starodub@univer.kharkov.ua

Комплексы 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дитиолат-иона, $\text{C}_3\text{S}_5^{-2}$, dmit:



представляют интерес прежде всего как удобные синтоны для получения производных тетрагидрофульвалена – компонентов органических сверхпроводников. В то же время, синтетические металлы и сверхпроводники можно получать также и на основе комплексов dmit смешанной валентности, чему способствует огромное разнообразие структур таких комплексов – они образуют квазиодномерные, квазидвумерные и даже квазитрёхмерные структуры.

Исследованиями последнего десятилетия обнаружена способность комплексов dmit к образованию разнообразных магнитно упорядоченных структур, в том числе, спиновых лестниц. Этому способствуют укороченные по сравнению с суммой радиусов Ван-дер-Ваальса межмолекулярные контакты S^{••}S, а также заметная проводимость цепочек C–S–C в самом комплексе. Так, обменное взаимодействие по цепочке Fe–S₄–C₂–C₃–S₅–S₃*–C₃*–C₂–S₄*–Fe* является причиной расщепления электронных и ядерных состояний в биядерном комплексе железа, в результате чего основным становится триплетное состояние:



Этот внутримолекулярный эффект аналогичен экситонному (давидовскому) расщеплению в кристаллах. В результате снимается вырождение, несовместимое с симметрией комплекса.

Необычным является обнаруженный нами эффект антиферромагнитного обменного взаимодействия ЦА в кристаллах смешанных комплексов на основе dmit за счёт межмолекулярного взаимодействия π-систем координированных лигандов. Это открывает возможности использования комплексов dmit в микроэлектронике как полифункциональных материалов.

Высокая вариабельность магнитных свойств комплексов dmit объясняется влиянием природы центрального атома, заряда комплекса $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{-n}$ и даже внешнесферного катиона. Так, в кристаллах комплекса $(4\text{-BrBz-1-APy})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (4-BrBz-1-APy – 1-(4-бромобензилденамино)пиридиний-ион) образуются волнообразные одномерные цепочки анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$, тогда как в кристаллах комплекса $(3\text{-NO}_2\text{Bz-1-APy})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (3-NO₂Bz-1-APy – 1-(3-нитробензилденамино)пиридиний-ион) эти анионы образуют двумерные слои.

Поэтому, по сравнению с электрофизическими свойствами комплексов dmit, исследования их магнитных свойств находятся ещё на начальной стадии. Уже имеющиеся данные свидетельствуют о перспективности таких исследований.

ПРОЦЕССЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ГАЛОГЕНОКАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III):
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

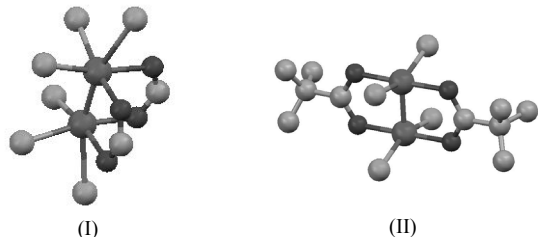
Голиченко А. А., Штеменко А. В.

ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет",

49005 г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8

E-mail: golichenko_alex@ukr.net

Ранее нами было обнаружено, что кластерные соединения дирения(III) с галогенидными и карбоксилатными лигандами при доказанной низкой токсичности проявляют широкий спектр биологической активности. Для изучения механизма такого действия было проведено комплексное исследование химической и биологической активности кластеров дирения(III) различных структурных типов и их взаимосвязь со строением.



Строение цис- (I) транс- (II) галогенокарбоксилатов дирения(III)

Обнаружено, что причиной значительной биологической активности соединений (I) является наличие четверной связи рений–рений, нейтральность данных соединений и хорошая растворимость. Для изучения возможного механизма этого действия была изучена стабильность конфигураций (I) и (II). Показано, что при термическом разложении соединений (I) происходит отщепление аксиальных лигандов L с последующей изомеризацией и сублимацией в газовую фазу в виде (II). Проведенные сравнения масс-спектров и квантовохимических расчетов электронной структуры таких комплексов методом РВ X_α подтвердили, что в газовой фазе наиболее термодинамически выгодной является конфигурация (II).

Несмотря на структурную симметричность соединений (II) в электронодонорных растворителях была зафиксировано превращение из транс- в цис- конфигурацию, что может быть объяснено стабилизацией кластерного фрагмента Re_2^{6+} и упрочнением четверной связи рений–рений за счёт электронодонорных аксиальных лигандов (L). Проведенные исследования транс- цис- превращений показали, что наиболее медленной стадией такого перехода является отрыв карбоксилатного лиганда, а его перегруппировка и присоединение в новое положение проходит достаточно быстро. В пользу такого предположения выступает известный факт о достаточно прочном присоединении карбоксилатных лигандов к кластерному фрагменту Re_2^{6+} , что связано с сопряжением делокализованной связи в COO^- фрагменте с четверной связью рений–рений, в результате чего образуются ненапряжённые пятичленные циклы и эффективно стабилизируется $\sigma^2\pi^4\delta^2$ электронная конфигурация биядерной группировки.

Исследование антирадикальных свойств показало, что свободные радикалы намного быстрее нейтрализуются соединениями (II) в сравнении с (I). Такая закономерность может быть объяснена свободными аксиальными положениями в (II), в которые на первой стадии происходит координация донорного радикала. Кроме того, показано, что нейтрализация свободных радикалов возможна в первую очередь за счёт наличия активной δ -компоненты четверной связи рений–рений, а изменение лигандного окружения кластера Re_2^{6+} влияет лишь на скорость такого взаимодействия.

Таким образом, исследованы взаимопревращения конфигураций (I) и (II) и показано, что соединения (I) проявляют противоопухолевую, иммунотропную и антиоксидантную активность.

ГИДРОФОБНЫЙ ЭФФЕКТ Н-СВЯЗЕЙ И РАСТВОРИМОСТЬ «ОНИЕВЫХ»
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ

Гельмбольдт В.О.

Одесский национальный медицинский университет,

Валиховский пер., 2, Одесса, 65082, Украина, e-mail: vgelmboldt@te.net.ua

Продукты взаимодействия органических оснований с кремнефтороводородной кислотой – «ониевые» гексафторосиликаты, предлагаются для использования в качестве химических реагентов, антикариесных добавок, а также в составе гербицидных и фунгицидных композиций. Принципиально важной характеристикой «ониевых» гексафторосиликатов в плане технологических аспектов синтеза, выделения и очистки, а также использования является их растворимость в воде. Попытка анализа данных по растворимости «ониевых» гексафторосиликатов в рамках модели групповых чисел Д. Дэвиса [1] показала, что представления [1] не работают в случае солей с функционализированными фениламмонийными или пиридиниевыми катионами, содержащими Н-донорные заместители [2]. Цель настоящего сообщения – демонстрация корреляции между характеристиками межюнных Н-связей в структурах гексафторосиликатов с ароматическими катионами и растворимостью солей в воде, а также оценка возможностей практического применения выявленных закономерностей.

Гексафторосиликаты N-содержащих гетероциклических катионов. Для оценки влияния эффектов межюнных Н-связей на растворимость «ониевых» гексафторосиликатов в [3] предложено использовать параметр h : $h = n/d(D \cdots A)_{cp}$, где n – число коротких межюнных контактов ($D \cdots A \leq 3,2 \text{ \AA}$, сильные и средние Н-связи), $d(D \cdots A)_{cp}$ – среднее расстояние донор-акцептор в структуре соли. По данным [2, 3], функционализация пиридиниевого катиона путем введения гидрофильных групп $R = -COOH, -NH_2, -CONH_2, -CONHNH_2, -CSNH_2$ не сопровождается ожидаемым в рамках модели [1] увеличением растворимости (C , мол. %) соответствующей соли $[R_nC_5H_{5-n}NH_2]_2SiF_6$ ($n = 1, 2$). Наблюдается обратный эффект, что может являться следствием увеличения числа межюнных Н-связей, стабилизирующих структуру солей, за счет функционирования указанных групп в качестве Н-доноров. Этот тезис подтверждается многочисленными данными PCA [2, 3]. Взаимосвязь величин C и h имеет антибатный характер: увеличение значения h , отражающее рост интенсивности межюнных Н-взаимодействий, приводит к экспоненциальному уменьшению растворимости соответствующих гексафторосиликатов.

Гексафторосиликаты ариламмония. Как и в случае солей гетероциклических катионов, наблюдается четкая тенденция к уменьшению растворимости соединений $[RC_6H_4NH_3]_2SiF_6$, чьи катионы функционализированы Н-донорными группами $-COOH, -SO_2NH_2$; в структуре соли сульфатиазолия $[4-C_3SNH_3N(O)_2SC_6H_4NH_3]_2SiF_6$ [4] такой группой является иминный фрагмент тиазольного цикла. В целом растворимость гексафторосиликатов ариламмония заметно ниже, чем солей гетероциклических катионов, что может отражать более высокую стабилизацию солей ариламмония с большими Н-донорными возможностями катиона (группа $-NH_3^+$) по сравнению с солями гетероциклических катионов (группа NH^+). В этом плане весьма показательное сравнение характеристик солей $[2-CH_3C_5H_4NH]_2SiF_6$ ($C = 11,6 \text{ мол. \%}$, $h = 0,71$) и $[2-CH_3C_6H_4NH_3]_2SiF_6$ ($C = 1,17 \text{ мол. \%}$, $h = 1,39$): рост интенсивности Н-взаимодействий при переходе от соли 2-метилпиридиния к ее 2-метилфениламмонийному аналогу приводит к десятикратному уменьшению растворимости.

Гексафторосиликаты алкиламмония. Характер изменения растворимости этих солей вполне адекватно описывается в рамках модели групповых чисел [1]: липофилизация катиона путем увеличения длины и числа алкильных заместителей сопровождается уменьшением растворимости соответствующих гексафторосиликатов. Гидрофилизация катиона при переходе от $[(CH_3)_3CNH_3]_2SiF_6$ к его ОН-содержащему аналогу $[C(CH_2OH)_3NH_3]_2SiF_6$ приводит к ожидаемому обратному эффекту. Обсуждаются причины различий в изменении растворимости гексафторосиликатов с ароматическими и алкиламмонийными катионами, а также возможные практические приложения гидрофобного эффекта Н-связей.

Литература

1. Davies J.T., Rideal E.K. Interfacial Phenomena, 2nd ed. New York: Academic Press, 1963.
2. Гельмбольдт В.О. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 981.
3. Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Fonari M.S. et al. // J. Fluor. Chem. 2009. V. 130. № 4. P. 428.
4. Gelmboldt V.O., Ganin Ed.V., Koroeva L.V. et al. // J. Fluor. Chem. 2010. V. 131. № 6. P. 719.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В КАРБОКСИЛАТНОМ ЛИГАНДЕ И ИХ РЕАКЦИИ С NO

Ефименко И.А.¹, Резинкова Я.Н.², Подобедов Р.Е.^{1,2}, Шишилов О.Н.¹, Чураков А.В.¹¹Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр., 31²Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86, e-mail: ines@igic.ras.ru

Комплексы палладия, содержащие карбоксилатные и нитрозильные лиганды представляют интерес, как возможные модели интермедиантов процессов, протекающих с участием палладия и нитрит, нитрат-ионов или окислов азота. К таким процессам относятся, например, реакции ацетоксилирования ациклических и циклических алкенов, превращения оксидов азота и т.д. В этой связи изучение строения и свойств карбоксилатных и нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия – важный этап в понимании механизмов этих процессов.

В работе изучены реакции комплекса $Pd_3(\mu-MeCO_2)_6$ (**1**) с алифатическими карбоновыми кислотами RCO_2H в органических растворителях. Установлено, что при синтезе карбоксилатов палладия в среде неполярного растворителя – бензола образуются комплексы $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$, где $R=CF_3$ (**2**), CCl_3 (**3**), CH_2Cl (**4**), C_6H_{11} (**5**), Me_3 (**6**) с 3-ядерными металлоциклами, аналогичные структуре **1**. При синтезе карбоксилатов палладия в среде полярного растворителя – ацетона, в случае донорных заместителей ($R=CH_2Cl$, C_6H_{11} , Me_3C) продуктами реакции являются карбоксилаты с 3-ядерным металлоостовом, аналогичные **4–6**, полученным в бензоле. В результате взаимодействия с кислотами, содержащими выражено акцепторные заместители $R=CF_3$, CCl_3 , в ацетоне получены первые ацетонилкарбоксилатные комплексы с линейной структурой: а) комплексы с полимерной структурой $[Pd_2(\mu-RCO_2)_2(\mu-CH_2C(O)CH_3)_2]_n$, где $R=CF_3$ (**7**), CCl_3 (**8**) с координацией ацетонильного лиганда, образующегося за счет депротонирования молекулы ацетона; б) 4-ядерный комплекс $Pd_4(\mu-CF_3CO_2)_4(\mu-CH_2C(O)CH_3)_2(\eta^3-CH_2C(OH)CH_2)_2$ (**9**), содержащий наряду с мостиковыми карбоксилатными и ацетонильными лигандами, координированный η^3-2 -гидроксиаллильный лиганд, образующийся в реакции наряду с ацетонильным лигандом (рис. 1).

При изучении реакции карбоксилатов палладия с монооксидом азота, установлено, что действие NO на комплексы **2** и **3** в толуоле приводит к перестройке металлоостова исходного карбоксилата с 3-ядерного до 4-ядерного с координацией попарно мостиковых нитрозильных и карбоксилатных групп – $Pd_4(\mu-NO)_4(\mu-RCO_2)_4$, где $R=CF_3$ (**10**), CCl_3 (**11**). Комплексы **10** и **11** в растворе ароматических растворителей неустойчивы и превращаются в комплексы с 3-ядерным линейным металлоостовом

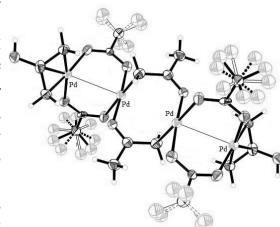


Рисунок 1

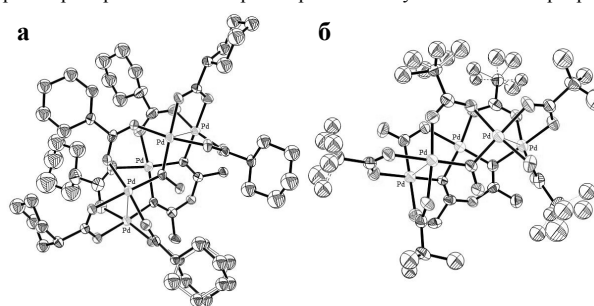


Рисунок 2

металлоостовом $Pd_4(\mu-NO)_2(\mu-RCO_2)_6$ ($R=Me$ (**14**), CH_2Cl (**15**), Me_3 (**16**)), но с другим соотношением нитрозильных и карбоксилатных лигандов. Осуществление реакций **5** и **6** с NO в смеси ацетона, ацетонитрила и воды приводит к образованию 5-ядерных комплексов $Pd_5(\mu-NO)(\mu-C_6H_{11}CO_2)_7(N_2C_2OMe_2)$ (**17**) (рис. 2а) и $Pd_5(\mu-NO)(\mu-NO_2)(\mu-Me_3CCO_2)_6(N_2C_2OMe_2)$ (**18**) (рис. 2б), которые сопровождаются формированием и координацией сложного лиганда ($N_2C_2OMe_2$) – продукта сочетания амида уксусной кислоты и ацетонитрила.

Авторы работы выражают благодарность Президиуму РАН (Программа 7П6-2010) и РФФИ (грант №11-03-01114-а) за финансовую поддержку работы

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИСПИНОВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ "СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ"

Колотилов С.В., Павлишук В.В.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, просп. Науки 31, Киев, 03028 Украина, svk001@mail.ru

Пористые координационные полимеры (ПКП) на основе парамагнитных комплексов переходных металлов, благодаря сочетанию в одном соединении разных физических свойств (например, нетривиальных магнитных свойств и способности сорбировать заданные субстраты), а также доступности ионов металлов в кристаллических решетках ПКП для молекул адсорбатов, рассматриваются как основа для создания мультифункциональных материалов. Такие вещества могут найти применение для создания сенсоров, сорбентов, материалов для селективного выделения определенных веществ из смесей, катализаторов и др. Связывание готовых полиядерных блоков мостиковыми лигандами рассматривается как перспективный способ создания "мультифункциональных" ПКП, поскольку позволяет, в некоторой мере, прогнозировать топологию и магнитные свойства получаемого соединения. Разработка такого подхода требует поиска полиядерных блоков, структура которых не меняется при реакции с мостиковыми лигандами, а топология которых позволяет сформировать пористую кристаллическую решетку.

В докладе представлены результаты исследования координационных полимеров и дискретных комплексов, полученных путем "сшивки" трёхъядерных пивалатов $Fe_2MO(Piv)_6$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$; Piv = пивалат), трёхъядерного формиата $Fe_3O(HCO_2)_6^+$, биядерного комплекса $Cu_2(Piv)_4$ и моноядерных частиц $Co(Piv)_2$, $Ni(Piv)_2$ мостиковыми лигандами разного строения, в частности, бипиридиновыми лигандами – 4,4'-бипиридином (bipy), транс-1,2-бис(4-пиридил)этиленом (dpe), трипиридиновыми лигандами – трис-(4-пиридил)триазином (ptz), 2,4,6-трис-(4-пиридил)пиридином и другими.

Связывание трёхъядерных пивалатов $Fe_2MO(Piv)_6$ конформационно-жесткими би- или трипиридинами приводит к образованию пористых 2D координационных полимеров, в то время как в случае использования конформационно-гибких мостиков образуются одномерные полимерные цепочки. По результатам РСТА $Fe_2MO(Piv)_6(bipy)_{1,5} \cdot 2DMF$ (DMF = диметилформамид) при шести разных температурах показано, что кристаллическая структура соединений этого ряда ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$) претерпевает обратимые перестройки, обусловленные изменением взаимной ориентации 2D слоев и приводящие к изменению объема пор на величину порядка 40 %. Аналогичный эффект найден для $Fe_2MO(Piv)_6(bipy)_{1,5} \cdot 2DEF$ (DEF = диэтилформамид) и $Fe_2MO(Piv)_6(dpe)_{1,5} \cdot 2DMF$. Показано, что увеличение длины мостиковых лигандов в данном ряду приводит к уменьшению сорбционной ёмкости ПКП по N_2 и H_2 (при 77 К) и к росту сорбционной ёмкости по спиртам (при 293 К). Структурные изменения, найденные методом РСТА, в определенной мере могут моделировать изменения кристаллической решетки, происходящие при адсорбции или десорбции субстратов разной природы, поскольку оба явления обусловлены конформационной лабильностью рассматриваемых ПКП.

На основе би- и моноядерных "строительных блоков" получены одномерные ПКП $Cu_2(Piv)_4(ptz)$, $M(Piv)_2(ptz)$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$), наличие пор в кристаллических решетках которых обусловлено особенностями упаковки 1D цепочек. Найден ситовый эффект в $Ni(Piv)_2(ptz)$, который заключается в способности данного соединения сорбировать существенно больше H_2 по сравнению с N_2 в одинаковых условиях и может быть связан с наличием ультрамикropор, недоступных для азота.

Показано, что магнитные свойства (форма зависимости χT от T) ПКП $Fe_2CoO(Piv)_6(bipy)_{1,5} \cdot 2DMF$ и $[Fe_2O(HCO_2)_6Mn(HCO_2)_3(H_2O)_3] \cdot 3,5HCO_2H$ заметно меняются при удалении молекул растворителя из пор. Десольватация $Co(Piv)_2(ptz)(C_2H_5OH)_2$ ведет к более чем двукратному уменьшению величины χT во всем диапазоне T от 2 до 300 К и сопровождается существенным изменением окраски образца. Ресольватация $Co(Piv)_2(ptz)$ разными субстратами приводит к образованию сольватов разного цвета. Найденный эффект может использоваться для создания активных элементов магнитных и оптических сенсоров.

Работа частично поддержана совместным проектом НАН Украины и РФФИ № 7/2P, целевой комплексной программой научных исследований НАН Украины "Фундаментальные проблемы водородной энергетики" и грантом ГФФИ Украины № Ф28.3/014.

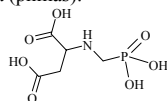
**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С НОВЫМ
АМИНОКАРБОКСИФОСФОНОВЫМ КОМПЛЕКСОНОМ**

Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Гудима А.О., Роговцов А.А.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины
03680, Киев-142, пр. Палладина, 32/34, e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Одной из важнейших задач современной координационной химии является разработка и создание новых веществ, имеющих полезные свойства. С этой точки зрения перспективными являются координационные соединения с комплексонами. Полидентатный характер лигандов позволяет получить новые соединения с рядом уникальных свойств, а также открывает перспективы для получения большого количества высокоустойчивых комплексов разнообразных как по составу, так и по форме циклических структур. В последнее время акцентируется внимание на модифицирование молекул комплексонов как за счет введения в молекулу дополнительных донорных гетероатомов (азот, фосфор, сера), так и за счет замены традиционных карбоксильных групп на фосфоновые, что позволяет получить новые координационные соединения, в которых появляется возможность образования несколько пяти- и шестичленных хелатных циклов с центральным атомом, что приводит к повышению устойчивости создаваемых комплексов до реализации максимальной координационной емкости катиона.

Нами был синтезирован неописанный в литературе новый комплексон – 2-фосфонометиламиноянтарная кислота (phmas):



На основе phmas были синтезированы комплексы РЗЭ (Nd, Gd, Pr, Er). Синтез комплексов лантанидов проводили в горячих водных растворах с дальнейшим осаждением комплексонатов холодным этанолом. Полученные мелкодисперсные порошки имели салатный цвет в случае Prphmas, розовый – Ndphmas, Erphmas и белый – Gdphmas. Комплексы, за исключением Erphmas нерастворимы в воде и полярных растворителях, комплекс Erphmas растворим в воде без ограничений. Методами элементного анализа, ИК-, ЭСП и СДО-спектроскопии установлен состав и строение синтезированных соединений. Показано, что Ndphmas является полимером состава $Nd_3(phmas)_{24}$, комплексы Erphmas та Prphmas - эквимольные соединения, а комплекс Gd с phmas имеет состав $Gd(phmas)_3$.

Исходя из анализа ИК- и электронных спектров комплексов РЗЭ с 2-фосфонометиламиноянтарной кислотой показано, что центральный атом координирует всеми донорными группами лиганда (COO^- , PO_3^{2-} , NH), причем координация осуществляется с несколькими молекулами комплексона, т.е. все синтезированные комплексонаты лантанидов являются полимерными наносоединениями. Вероятно, лиганд координирует к атому металла атомом азота, тремя атомами кислорода фосфоновой и α - и β -карбоксильных групп одной молекулы phmas, проявляя максимальную дентатность по отношению к одному иону металла. Координационная емкость центрального атома дополняется двумя фосфонатными атомами кислорода двух соседних молекул лиганда. Экваториальная плоскость координационного узла занята атомом азота и тремя атомами кислорода α -карбоксильной и двух фосфоновых групп молекул phmas, а в аксиальных положениях находятся атомы кислорода β -карбоксильной и фосфоновой групп разных молекул phmas. Возможно, что расстояние Ln–O в аксиальном положении неодинаковы – один из атомов кислорода находится значительно ближе к центральному атому, что обусловлено стерическими особенностями строения 2-фосфонометиламиноянтарной кислоты. Вероятно, координационную сферу второго атома металла составляют два разных типа лигандов, а именно молекулы phmas и воды. Атом металла координирован атомами кислорода трех соседних молекул phmas (β -карбоксильной и двух фосфоновых групп), остальные места координационной сферы дополнены молекулами воды.

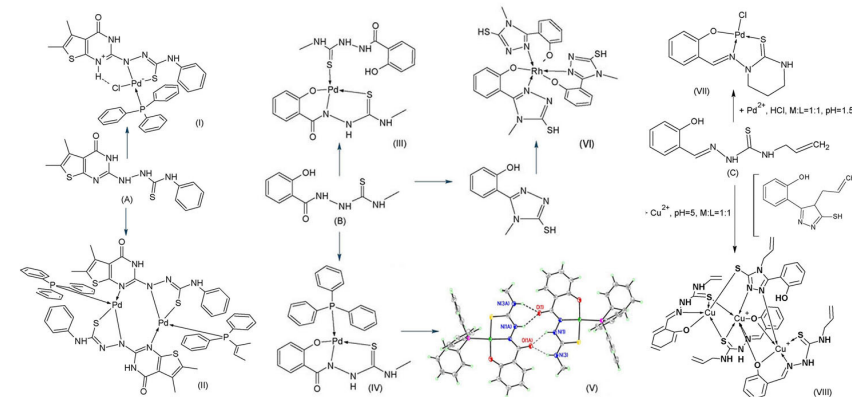
**ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ И ВНУТРИЛИГАНДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
АЛЛИЛ- И ГЕТЕРОЦИКЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОТИОАМИДОВ В КОМПЛЕКСАХ d-
МЕТАЛЛОВ**

Орысык С.И., Бонь В.В., Пехньо В.И., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
03680, г. Киев-142, проспект Палладина 32/34, e-mail: orysyk@ionc.kiev.ua

Модификация состава известных карботиоамидов открывает новые возможности при разработке стратегии направленного синтеза комплексов определенного состава и строения. Наличие в них нескольких донорных центров функциональных групп приводит не только к возможности разнотипной их координации к ионам металлов, но и формированию смешанолигандных комплексов за счет внутрелигандных преобразований. Существенную роль при этом играют условия синтеза и природа металла-комплексобразователя. Нами изучены особенности координации и внутрелигандные перегруппировки аллил- и гетероциклсодержащих карботиоамидов в комплексах с ионами Rh^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} методами PCA и спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C .

Карботиоамиды (А) и (В) – полидентатные лиганды, содержащие шесть донорных центров, способных принять участие в донорно-акцепторном взаимодействии. В зависимости от условий синтеза, получен ряд новых комплексных соединений Rh^{3+} и Pd^{2+} с разнотипным способом координации лигандов. Показана способность (А) и (В) к формированию димеров. Методом PCA установлено, что в комплексах (I) и (II) карботиоамид выступает в роли дианиона, а в (III) координирован одновременно моно- и хелатным способом в тавтомерной форме с образованием 5-членного металлоцикла. В комплексах (III), (IV) реализуется тридентатная координация лиганда в бидепротонированной форме с образованием сопряженных 5- и 6-членных хелатных металлоциклов. В кристаллической структуре (IV) молекулы комплекса связаны межмолекулярными водородными связями с $d(D..A)=2.783(2)-2.824(2)$ Å в центросимметричные димеры (V). В определенных условиях синтеза при комплексообразовании с Rh^{3+} происходит внутрелигандная циклизация (В) в триазол с последующей координацией его к металлу бидентатным способом (VI).



Схожая внутрелигандная перегруппировка характерна и для аллилсодержащего карботиоамида (С). Методом PCA установлено, что под действием кислоты аллильный фрагмент (С) подвержен циклизации с образованием комплекса (VII), содержащего кроме двух сопряженных металлоциклов еще и тригидродиазиновый цикл. В других условиях синтеза реакция комплексообразования проходит без циклизации подобно (III). При изучении взаимодействия Cu^{2+} с (С) выявлена способность карботиоамида еще и к триазольному преобразованию, в результате чего синтезирован кластер (VIII), в котором три Cu^{2+} связаны между собой μ_2 -S тионными и μ_2 -O фенольными мостиковыми атомами. Молекулы (С) координированы тридентатно аналогично (III, IV), а триазольное кольцо выступает в роли мостика. Расстояние Cu1-Cu2 и Cu2-Cu3 соответствует 3.1933(12) и 3.3886(13) Å, что характеризует кластерный тип (VIII). Разница расстояний обусловлена различием в линейных параметрах мостиковых связей (Cu-O) и (Cu-S), связывающих соседние атомы меди. Угол Cu1-Cu2-Cu3 составляет 141.90(4)°, что обусловлено геометрией триазольного кольца.

UNPRECEDENT COORDINATION BEHAVIOR OF

1- and 2-ALLYLBENZOTRIAZOLES IN COPPER(I) π -COMPLEXESGoreshnik E.A.¹, Slyvka Yu.I.², Mazej Z.¹, Mys'kiv M.G.²¹ Institute "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia² Ivan Franko National University, Kyryla i Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv Ukrainee-mail: myskiv@franko.lviv.ua

Besides wide use of the benzotriazole derivatives in chemical industry, its triazole core may serve as effective tecton in crystal engineering of metallic complexes. A behavior of *N*-allylbenzotriazoles in a competition of its heterocyclic N-atoms and C=C bond from allyl group in σ - π -coordination to Cu(I) soft acid deserves of a peculiar attention.

Copper(I) π -complexes with 1- (L1) and 2- (L2) allylbenzotriazoles were obtained in a single crystal form by alternating current electrochemical synthesis using alcohol solution of the corresponding copper(II) salt and a mixture of L1 and L2. Depending on an anion type and solvent nature the molecule of L demonstrates its selectivity in a participation mode of Cu(I) coordination. So, in a presence of anions X (X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, CF₃COO⁻, SiF₆²⁻) the only L1 isomer participates in a complexation: π -complexes [CuCl(L1)] (1), [CuX(L1)] (2), [Cu(NO₃)(L1)] (3), [Cu(CF₃COO)(L1)]·0.5H₂O (4), [Cu(L1)(H₂O) (CH₃OH)₂SiF₆·H₂O (5) and [Cu(SiF₆)_{0.5}(L1)(H₂O)]·H₂O (6). In complexes 1-4 L1 plays role of N₃-(N1-C₃H₅)-bridged-bidentate ligand, connecting the metal atoms into infinite {[Cu(L1)]⁺]_n chains, which are united by bridged anions into polymeric ribbons. On the other hand, Cu(I) atom in complex 5, instead of bridge anion atoms, comprises solvent molecules, whereas in a presence of H₂SiF₆ excess Cu–F(SiF₄)–Cu bond appears (6), and SiF₆²⁻ anions link separate infinite {[Cu(L1)(H₂O)]⁺]_n chains into the corrugated layers.

In a presence of tetrahedral anion HSO₄⁻, ClO₄⁻ or BF₄⁻ the L2-isomer (2-allylbenzotriazole) participates in Cu(I) coordination. In the structures of [Cu(HSO₄)(L2)] (7), [Cu(ClO₄)(L2)] (8) and [Cu(L2)(H₂O)]BF₄ (9) the metal atom forms its trigonal-pyramidal surrounding involving N1 atom from the triazole core, allylic C=C bond and N3 atom (from another L2 molecule) in equatorial plane, and completing the polyhedron by O-atom at the apical position from HSO₄⁻, ClO₄⁻ or H₂O particles, respectively. Thus, *N*-allylbenzotriazole in the structures 7-9 acts as N1,N₃-(N2-C₃H₅)-chelate-bridged-tridentate ligand connecting copper(I) atoms into the infinite {[Cu(L2)]⁺]_n chains with the original (unlike to 1-6) type of bonding.

Use of L1 and L2 isomers mixture, alcoholic solution of Cu(ClO₄)₂·6H₂O and metallic copper, without applying of electric current, it was possible to obtain one more [Cu(ClO₄)(L1)(L2)] (10) π -complex which contains both L1 and L2 isomers. In this compound 1-allylbenzotriazole (L1) acts as σ -ligand being coordinated to Cu(I) only by N3 atom from the triazole core, whereas 2-allylbenzotriazole (L2) appears to be π , σ -ligand and demonstrates N1,(N2-C₃H₅)-chelate-bridging-function.

D-H...A (D = O, C; A = O, F, Cl, Br) hydrogen bonds side by side with π - π -stacking make a certain contribution in a stabilization of the structures discussed and stipulate for a formation of the hydrogen-bonded frameworks [1, 2].

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Slovenian Research Agency (ARRS) for the financial support of the present study.

1. Biradha K. // Cryst. Eng. Com. –2003. –V. 5, № 66. –P. 374–384

2. Braga D. // J. Chem. Soc., Dalton trans. –2000. –P. 3705–3713.

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА В ФОРМИРОВАНИИ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРИТЕЛЕ POCl₃+MCl_x

Б.Н.Куликовский

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, E-mail: bnkul@igic.ras.ru

Полигетероядерные комплексы лантанидных и актинидных элементов в бинарных неорганических растворителях [POCl₃+MCl_x] (MCl_x-Льюисова кислота) представляют интерес в связи с развитием новых инновационных технологий в рамках реализации идеи прямого преобразования ядерной энергии в когерентное лазерное излучение и создания циркуляционных сенсбилизационных лазеров с ядерной накачкой.

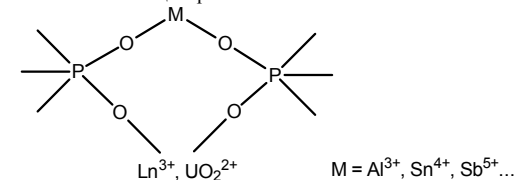
Формирование лантанид-уранильных структур с мостиковыми координационными центрами Ln- μ -UO₂²⁺ в бинарных растворителях [POCl₃+MCl_x] происходит при активном участии сольватокмплесков (xPOCl₃·yMCl_x), которые образуются в растворах исходными компонентами, и фактически выполняют роль *прекурсоров*. Строение и свойства этих соединений связаны главным образом с химической природой кислоты Льюиса и с учётом всех существующих факторов определяются типом координации между партнёрами: за счёт свободных электронных пар атома хлора группы [=PCl₃], либо через атом кислорода оксогруппировки [O=P=].

Сольватокмплессы в растворах являются источниками значительного числа заряженных частиц, которые отличаются по своему составу, донорной способности и активности, дентатности, что разнообразит комплексообразующие возможности при формировании лантанид-уранильных комплексов. Ионизация (по связи M–Cl и сохранении связи M–O) с образованием разнообразных аутокомплесксных ионов, свободных от ионов хлора, делает более предпочтительной координацию в этих растворах через кислород.

Участие в таких структурах электродонорных кислородсодержащих лигандов создаёт центрам люминесценции (Nd³⁺ и UO₂²⁺) при их полном кислородном окружении условия как для организации необходимой инверсной заселённости энергетических уровней, так и для излучательной и безызлучательной их дезактивации.

Полиэдрические каркасы лантанид-уранильных комплексов, образованные при участии различных по металлу льюисовых кислот, имеют различную геометрию, как и различия в спектрально-люминесцентных характеристиках.

Стабилизирующими фрагментами в этих лантанид-уранильных структурах являются металлоциклы (би- либо тетра-ядерные, при участии 4d-, или 5d-орбиталей), которые образуются льюисовой кислотой и центральными атомами комплексов.



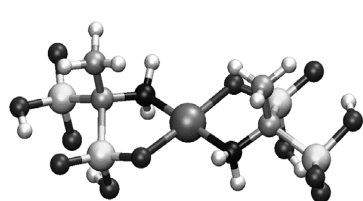
Высокая структурная организация при участии коллективных нековалентных взаимодействий и образовании супрамолекулярных ансамблей обеспечивает лантанид-уранильным комплексам оптимальные спектрально-люминесцентные и сенсбилизационные характеристики.

Стабильность, константа внутримолекулярного переноса энергии от UO₂²⁺ к Nd³⁺ лантанид-уранильных комплексов с Al, Sn, Zr, Ti, Sb, As и др. (кислородная координация), коэффициент сенсбилизированной люминесценции и суммарный энергетический выход, оказываются выше, чем у комплексов, образованных с участием других ионов металлов склонных к координации через хлор-ион.

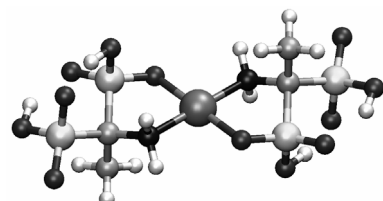
ФОРМЫ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С 1-АМИНОЭТИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРАХПехньо В.И.¹, Козачкова А.Н.¹, Царик Н.В.¹, Дудко А.В.¹, Трачевский В.В.², Роженко А.Б.³¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 03680, Киев-142, проспект Палладина 32/34, complex@ionc.kiev.ua²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Украина, 252680, ГСП, Киев-142, бульвар Академика Вернадского, 36³Институт органической химии НАН Украины, 02660, Киев-94, улица Мурманская, 4

Результаты ³¹P ЯМР исследования комплексообразования в системе K₂PdCl₄ - 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (H₄L) при эквимолярном соотношении реагентов и двукратном избытке лиганда по отношению к Pd(II) свидетельствуют об образовании в растворе комплексов эквимолярного и бислигандного состава [PdH₂LCl₂]²⁻, [Pd(H₂L)₂]²⁻ и [Pd(H₂L)(HL)₂]³⁻, в которых молекулы лиганда координированы к Pd(II) бидентатно атомами азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы, что подтверждено данными рН-потенциометрии и спектрофотометрии.

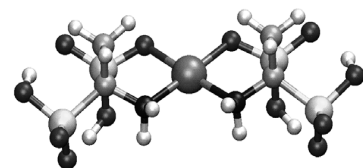
В спектрах ³¹P ЯМР серии растворов системы K₂PdCl₄ - H₄L = 1:1 в области значений рН 1,9 – 3,4 идентифицированы сигналы с δ_p 40,2 – 40,6 м.д. и δ_p 37,7 м.д., обусловленные атомами фосфора координированных фосфоновых групп лиганда в комплексах эквимолярного и бислигандного состава соответственно. При соотношении реагентов 1:2 и рН 7,4 зафиксированы сигналы координированных фосфоновых групп лиганда в цис- и транс- формах бислигандных комплексов с δ_p 40,2 – 39,8 м.д. и δ_p 38,8 – 37,5 м.д. Дополнительное расщепление сигналов ядер ³¹P в спектрах бислигандных комплексов указывает на возможность образования изомеров с син- и анти- ориентацией метильных групп. Квантово-химическое моделирование структур соединений с учетом влияния растворителя и сравнение термодинамической стабильности соответствующих изомерных форм свидетельствуют о близости значений полных энергий вероятных форм, что указывает на возможность сосуществования в растворе четырех изомеров комплекса [Pd(H₂L)₂]²⁻: транс-, син- (1), транс-, анти- (2), цис-, син- (3) и цис-, анти- (4) (где цис-, транс- определяет конфигурацию внутренней сферы комплекса, а син-, анти- взаимную ориентацию метильных групп).



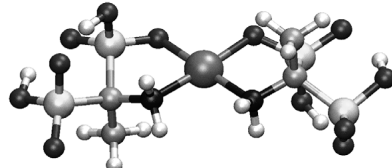
1 (C2)



2 (C1)



3 (Cs)



4 (C2)

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ

Зінченко В.Ф.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, vfinchenko@ukr.net

Проведено узагальнення з позицій неорганічної хімії кола сполук, що використовуються у інтерференційній оптиці як плівкоутворюючий матеріал (ПУМ). Проаналізовано термін „плівкоутворюючі матеріали” за експлуатаційними та оптичними параметрами отримуваних з них тонкошарових покриттів. Основною вимогою інтерференційної оптики є максимально можливе виконання співвідношення між показниками заломлення (n) покриттів $n_h = n_l^2$, де h та l позначки для високого (high) та низького (low) значень n, що пояснює вибір фторидів, оксидів та халькогенідів металів у якості ПУМ. З'ясовано загальний вплив катіонної та аніонної заміни, а також зміни валентного стану металу у сполуці на показник заломлення матеріалу з позицій йонності та поляризованості зв'язків метал – неметал. Встановлено загальні закономірності батохромного й гіпсохромного зсуву меж областей оптичної прозорості матеріалів на базі зазначених сполук металів при зміні їхнього складу. Це обумовлює загальноприйняте застосування фторидів металів як матеріалів для УФ, а халькогенідів металів – як матеріалів ІЧ діапазону спектра, у той час як оксиди застосовуються у видимому й близькому ІЧ діапазонах спектра.

Встановлено причини обмежень у застосуванні неорганічних сполук різного складу у якості плівкоутворюючих матеріалів, виходячи з їхніх кислотно-основних властивостей. Відомо, що інтерференційна оптика, ставить вимоги до оптичних параметрів (показник заломлення, оптична прозорість) покриттів, та їх адгезії до підкладки, механічної міцності, кліматичної стійкості тощо. Встановлено прямі кореляції між зазначеними властивостями й співвідношенням параметрів основності-кислотності вихідних матеріалів. Їх значення мають вкладається у певний „коридор” в якому параметри кислотності й основності є максимально збалансованими. За цією ознакою слід застосовувати (й застосовують) т. з. „амфотерні” оксиди складу M₂O₃, MO₂, (в деякій мірі M₂O₅), фториди складу MF₂, MF₃, (іноді MF₄), халькогеніди складу MS (іноді M₂S₃). Саме вони мають найбільшу міцність зв'язків метал-неметал, найнижчу гігроскопічність та розчинність, що обумовлює найкраще поєднання експлуатаційних властивостей й технологічність отримуваних покриттів. Для досягнення „амфотерності” слід застосовувати складні сполуки, що містять компоненти переважно основної та кислотної природи (табл.).

Таблиця – Параметри кислотності-основності сполук й оптико-експлуатаційні характеристики одержаних покриттів

№ п/п	Бінарна сполука	Параметри кислотності-основності	Складна сполука	Параметри кислотності-основності	Оптико-експлуатаційні характеристики покриттів
1.	HfO ₂	a			+
2.	TiO ₂	к-а			±
3.	Sm ₂ O ₃	о			-
4.			Sm ₂ Ti ₂ O ₇	a	++
5.	MgF ₂	a			+
6.	BaF ₂	о			±
7.	YF ₃	к-а			±
8.			BaY ₂ F ₈	a	+
9.	ZnS	а-к			+
10.	MnS	о-а			±
11.	In ₂ S ₃	к			±
12.			MnIn ₂ S ₄	a	++

Примітка: а – амфотерний, к – кислотний, о – основний характер

Такий підхід на базі принципів неорганічної хімії дозволяє оптимізувати склад й умови одержання ПУМ найвищої якості.

МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА С ПЕРЕХОДОМ ПРОТОНА В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ:
NH₄⁺OOH⁻, КРИСТАЛЛ С КОРОТКОЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ Н-СВЯЗЬЮ

 Венер М.В.¹, Чураков А.В.², Приходченко П.В.^{2,3}, Лев О.³, Медведев А.Г.², Трипольская Т.А.²
¹Кафедра квантовой химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Митуская пл., 9, Москва 125047, Россия, mikhail.vener@gmail.com

²ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект 31, Москва 119991, Россия

³The Casali Institute of Applied Chemistry, The Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel

Структура кристалла NH₄+OOH⁻ установлена методом РСА при 150К. Кристалл относится к пространственной группе симметрии P21/c, с четырьмя формульными единицами в ячейке. Кристалл состоит из ионов NH₄⁺ и OOH⁻ (см. рис. 1). Ионы OOH⁻ взаимодействуют посредством коротких Н-связей (2.533 А) и образуют бесконечные цепи. Катионы аммония располагаются между цепями, образуя трехмерные сетки Н-связей N-H...О типа. Расстояние N...О варьируется от 2.714 до 2.855 А.

Строение и свойства кристалла рассчитывались методом Кона-Шэма (приближение РВЕ) с периодическими граничными условиями. Использовались два вида базисных наборов: локализованный базис 6-31G** (программа CRYSTAL06) и плоские волны, kinetic energy cutoff 100 Ry (программа CPMD). Гармонический ИК спектр и энергии Н-связей при 0К были рассчитаны в приближении РВЕ/6-31G**. Вычисленные значения гармонических частот хорошо согласуются с экспериментом. Энергии Н-связей в кристалле оценивались по формуле Эспинозы [1]. Энергия N-H...О связей составляет ~ 39 и ~ 56 кДж/моль (из-за эффектов кристаллического окружения N-H связи в ионе аммония не эквивалентны). Энергия О-H...О связи равна 121 кДж/моль. Детальный анализ динамики мостикового протона при различных температурах проведен методом CPMD в приближении РВЕ/100Ry. Длина траектории составляла 4.5 пс, а шаг – 0.12 фс. При 10К протон располагается около кислорода, несколько «скачков» протона зафиксировано при 70К, а при 270К реализуется бесчисленное число переходов протона вдоль Н-связи. Найдена структура локального минимума, образующаяся в результате перехода протона. Она характеризуется пространственной группой симметрии C_s. Процесс перехода протона вдоль цепи Н-связей эндотермичен (~ 2 кДж/моль) и описывается схемой: P21/c ↔ 2C_s. Расчетный ангармонический ИК спектр [2] при 10К близок к гармоническому, а при 270К в спектре появляется широкая полоса поглощения, располагающаяся от 1000 до 3000 см⁻¹. Показано [2], что специфические особенности кристалла NH₄+OOH⁻ делают его удобной моделью для экспериментальных и теоретических исследований процесса переноса протона вдоль цепи Н-связей.

Работа выполнена при поддержке Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты 08-03-00515, 08-03-00537, 09-03-92476 and 09-03-12151).

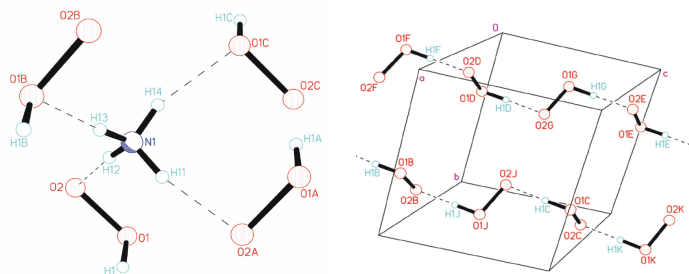


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры NH₄+OOH⁻: ион аммония, окруженный четырьмя анионами OOH⁻ (левая панель); цепи Н-связей, образованные анионами OOH⁻ (правая панель). Н-связи даны пунктирными линиями.

[1] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, V. 285, P. 170.

[2] A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, O. Lev, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, M.V. Vener, *J. Chem. Phys.*, 2010, V. 133, P. 164506.

ПОИСК ЛЕГКОПЛАВКИХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ НЕПЛАНАРНЫХ ИЗОПЛЕТ

 Луцык В.И.^{1,2}, Зырянов А.М.², Зеленая А.Э.¹
¹Отдел физических проблем, Бурятский научный центр СО РАН

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, vluts@pres.bscnet.ru

²Бурятский государственный университет
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Знание закономерностей геометрического строения линейчатых гиперповерхностей Т-х-у-z диаграмм [1] позволяет модифицировать метод конод [2], основанный на построении серии вертикальных разрезов для определения координат точки четверной эвтектики (рис.). Для этого рассматривается такое расположение двух первых вертикальных двухмерных сечений (s₁s₂-Т и s₃s₄-Т) четырехмерной гиперпризмы ABCDT, когда их основания не принадлежат общей плоскости, параллельной одной из граней тетраэдра (BCD). На первом этапе задается сечение s₁s₂, позволяющее определить точку r, принадлежащую одному образующему двухмерному симплексу двух линейчатых гиперповерхностей при температуре четверной эвтектики. На втором этапе, через найденную точку r и произвольную точку s₃ ребра тетраэдра АВ, строится сечение s₃s₄, которое пересечет одномерный образующий отрезок линейчатой гиперповерхности при температуре четверной эвтектики A_eε в точке r_e. Третьим этапом будет построение сечения, через найденную точку r_e и вершину тетраэдра А до пересечения с противоположной гранью тетраэдра BCD в точке s₅. Этот разрез будет содержать искомую точку четверной эвтектики ε. Для расчета координат точек, определяющих расположение вертикальных разрезов, необходимо использовать матричные преобразования [3]. В качестве оптимальной схемы метода конод можно проводить первый разрез через две тройные эвтектики.

По расположению разреза можно предположить вид сечения и избежать ошибок при интерпретации экспериментальных данных. Так, в [4] представлен разрез, у которого одна вершина расположена как s₁∈ABD (внутри симплекса AE_{ABD}B), а вторая – лежит за линией AE_{ABD} в симплексе AE_{ABD}D. Такой разрез должен пересекать две линейчатые поверхности с одномерным образующим симплексом (Q^f_{AB}, Q^f_{AD}), три линейчатые гиперповерхности с двухмерным образующим симплексом (Q^f_{ABC}, Q^f_{ABD}, Q^f_{ADB}) и гиперплоскость (H_e) при температуре четверной эвтектики, что следует уже из расположения разреза. Тогда как авторы приводят сечения типа s₁s₂. В [5] при анализе системы Li, Ba, Mg, Zr/F авторы полагают, что разрез, проведенный через вершину тетраэдра ZrF₄ и противоположную ему тройную эвтектику Li, Ba, Mg/F, содержит точку четверной эвтектики. Тогда как в действительности точка четверной эвтектики не была найдена.

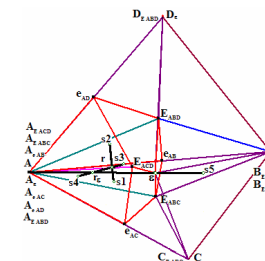


Рис. Расположение разрезов s₁s₂, s₃s₄ и As₅ (а), разрезы s₂s₃ (б), s₃s₄ (в) и As₅ (г)

Модифицированный метод конод позволяет определить координаты неинвариантных точек Т-х-у-z диаграмм при помощи трех непланарных изоплет и матричных преобразований координат.

Список литературы

1. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Моделирование фазовых диаграмм четверных систем. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. 198 с.
2. Посыпайко В.И., Трунин А.С. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228, №4. С.811-813.
3. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Z. Naturforsch. A. 2008. V. 63a, No 7-8. P. 513-518.
4. Губанова Т.В., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. // Ж. неорг. хим. 2004. Т. 53. С. 1184.
5. Li G., Takagi R., Kawamura K. // Denki Kagaku. 1991. V. 59. P. 800.

Computer model of T-x-y diagram is used as an instrument to design the microstructures of heterogeneous materials [1]. Main problem in its construction is the appearing of ternary compounds in subsolidus. Even for the only one incongruently melting ternary compound V.Danek had written [2]: "The crystallization paths are rather complicated and therefore they will not be discussed here". Really this situation was explained yet by L.Palatnik [3]. F.Rhines [4] has named the fields of primary crystallization as a shorthand writing of T-x-y diagram, but has given 2 examples, sophisticated by the new phases below the liquidus. By means of computer model not only the trajectories of phases for the arbitrarily taken alloy in the system with many ternary compounds may be reproduced, but the material balances with the distinguishing of crystals of different prehistory are shown. Concurrency of the primary crystals A¹ and the eutectical ones A^c was investigated for the quasiperitectic reaction L+A=B+R with the binary incongruently melting compound of fixed composition.

Computer models of phase diagrams and material balances for arbitrarily chosen alloys make it possible to perform the most comprehensive investigation of the crystallization processes occurring in the system with the transition from the syntectic equilibrium ($L_1+L_2\leftrightarrow\delta$) to the monotectic equilibrium ($L_1\leftrightarrow L_2+\delta$ or $L_2\leftrightarrow L_1+\delta$) [5-6]. If the tangents to the phases curves ($x_1(t), y_1(t)$) - L, ($x_2(t), y_2(t)$) - A, at $t=t_0$ coincide and are parallel to the curve's tangent of phase B - ($x_3(t), y_3(t)$), then for the arbitrary point G(g_1, g_2) the derivative of its mass $m_3(t)$ due the third curve of phase composition at $t=t_0$ equals zero:

$$m_3'(t_0) = ((x_2'(t_0) - x_1'(t_0))(g_2 - y_1(t_0))(x_1(t_0)y_1(t_0) - y_1(t_0)x_2(t_0)) - ((x_1'(t_0) - x_2'(t_0))y_1(t_0) - y_1(t_0)(x_2'(t_0) - x_3'(t_0)))(x_2(t_0) - x_1(t_0))(g_2 - y_1(t_0))(x_1(t_0)y_1(t_0) - y_1(t_0)x_2(t_0))^2 = ((g_2 - y_1(t_0))((x_2'(t_0) - x_1'(t_0))(x_1(t_0)y_1(t_0) - y_1(t_0)x_2(t_0)) - (x_1'(t_0)y_1(t_0) - y_1(t_0)x_2'(t_0))(x_2(t_0) - x_1(t_0)))/((x_1(t_0)y_1(t_0) - y_1(t_0)x_2(t_0))^2) - ((g_2 - y_1(t_0))(x_2'(t_0)x_1(t_0)y_1(t_0) - x_1'(t_0)x_2(t_0)y_1(t_0) - x_2'(t_0)y_1(t_0)x_2(t_0) + x_1'(t_0)y_1(t_0)x_2(t_0) - x_1'(t_0)y_1(t_0)x_2(t_0) + x_2'(t_0)y_1(t_0)x_2(t_0) - x_2'(t_0)y_1(t_0)x_1(t_0)))/(x_1(t_0)y_1(t_0) - y_1(t_0)x_2(t_0))^2) = 0.$$

Effect of transformation from syntectic equilibrium to monotectic one manifests itself not only for the anomalous character of propagation of the homogeneity region of solid solutions based on a binary compound, but also in the absence of intersections of the directrices for ruled surfaces.

Mathematical description of surfaces are based on the thermodynamical calculations or correspond them with a given accuracy [7-9]. Special software permits, by means of material balance diagrams, to reveal the effect of three-phase reaction type changing, to calculate the surfaces of two-phase reaction and to simulate the crystallization paths of conjugated phases, to get the domains with eutectic, peritectic and with both types of reaction. Tie-lines of two-phase regions are calculated relative to the given composition at the arbitrary temperature in two-phase region.

Bibliography

- Lutsyk V. Heterogeneous design: phase diagram – microstructure – materials genotype http://www.matport.com/publishing/pdms/index_shtml P. 304-344.
- Danek V. Physico-chemical analysis of molten electrolytes. Elsevier Publishing Company. 2006. P. 177.
- Palatnik L.S., Landau A.I. Phase Equilibria in Multicomponent Systems. N.Y. etc.: Holt, Rinehard, Winston Inc., 1964. 454 p.
- Rhines F. Phase Diagrams in Metallurgy. Their development and application. New York etc.: McGraw-Hill Book Company. 1956. 340 p.
- Lutsyk V., Zelenaya A., Zyryanov A. Specific Features of the Crystallization of Melts in Systems with a Transition from Syntectic Equilibrium to Monotectic Equilibrium // Crystallogr. Rep., **54** (2009) 1300-1307.
- V.I.Lutsyk, V.P.Vorob'eva, A.M.Zyryanov. Contradictions between 3-phase region eutectical and peritectical fragments borders determination methods in monographs by A.Prince and D.Petrov // J. of Guangdong Non-Ferrous Metals (Guangdong Youse Jinshu Xuebao), **15** (2005) 174-178.
- Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Nasrulin E.R. T-x-y Diagrams with Primary Crystallization Fields of Low-Temperature Modifications // Crystallography Reports. 2009. Vol. 54. No 7. P. 1289-1299.
- Lutsyk V.I., Vorobjeva V.P., Zelenaya A.E. T-x-y Computer Models with SiC and SiO₂ // ESC Transactions. 2009. Vol. 19. № 2. P. 511-524.
- Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. Computer Model for T-x-y Diagram with a Binary Compound Decomposed at High Temperatures // ESC Transactions. 2009. Vol. 25. № 25. P. 31-41.

Неминуче вичерпання природних копалин, рідких вуглеводнів, забруднення довколишнього середовища, періодично виникаючі енергетичні кризи, що супроводжуються безперервною "лихоманкою" світових цін на нафту, нафтопродукти та природний газ, зруйнували увялення про стабільну економіку стали нормою нашого життя. Найбільш крайній метод вирішення цих проблем полягає в широкому використанні водню – по суті, єдиного екологічно чистого енергоносія, тобто в переході до водневої енергетики (ВЕ). На даний час водень широко використовується, як реагент в хімічній, нафтохімічній та харчовій промисловості, металургії. Найважливішою проблемою водневої енергетики є виробництво водню, його зберігання і споживання, а також економічна складова. При створенні енергосистем на основі активованого алюмінію можна об'єднати процес отримання і зберігання водню в одному пристрої, наприклад, у водневому датчику (картриджі). У такому датчику енергоносієм для отримання водню може виступати алюміній, спеціально підданий активації для реалізації їх теоретичної реакційної здатності.

Зразки сплавів активованого алюмінію Al-Zn-Vi системи отримували в електропечі при 1100 °C в умовах інтенсивного гідродинамічного перемішування. Дослідження кінетики та механізму реакції взаємодії з водою одержаних сплавів активованого алюмінію, які виконували функцію ЕАР, проводили в реакторі високого тиску. Металлографічні дослідження проводили на растровому електронно-скануючому мікроскопі ZEISS EVO 50XVP.

Волюмометричний

мето-дом при високих

тисках досліджено

кінетику та встановлено

механізм взаємодії сплавів

Al-Zn-Vi системи з водою

з виділенням водню в

інтервалі температур 250–

325 °C. Встановлено

швидкості виділення водню

з води сплавів

алюмінію з вмістом цинку

1.5 мас. % і віс-муту

3 мас. %, цинку 3 мас. % і

віс-муту 3 мас. % та цинку

5 мас. % і віс-муту

3 мас. % при взаємодії з

водою в інтервалі температур 200–325 °C. На рис. 1 показано залежність швидкості виділення водню сплавами Al-Zn-Vi системи, з якого видно, що швидкості виділення водню при 325 °C для сплавів алюмінію з вмістом цинку 1.5 мас. % і віс-муту 3 мас. %, цинку 3 мас. % і віс-муту 3 мас. % та цинку 5 мас. % і віс-муту 3 мас. % відповідно становлять 4936; 6505 та 8459 лН₂/(м²·хв). Розраховані константи швидкості взаємодії сплавів вище наведеного складу при 325 °C, які відповідно рівні 0.382; 0.478 та 0.623 хв⁻¹. З температурної залежності констант швидкості визначено енергії активації, які для даних сплавів рівні 12.0; 14.8 та 22.8, що свідчить про те, що швидкість розчинення лімітується дифузійними обмеженнями.

За допомогою растрового електронно-скануючого мікроскопу ZEISS EVO 50XVP було проведено металлографічні дослідження поверхонь свіжих зломів сплавів Al-Zn-Vi системи. Встановлено, що при одержанні сплавів на основі алюмінію та магнію утворюються шароподібні глобули, з розміром біля 1 мкм та наноструктуровані матриці основи сплавів. Проаналізовано залежність швидкості розчинення алюмінію та цинку в воді від структури сплавів.

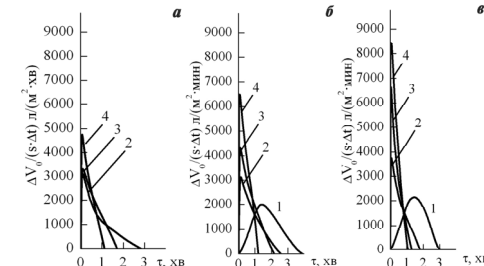


Рис. 1. Залежність швидкості виділення водню від часу при взаємодії з водою алюмінію, активованого добавками цинку 1.5 та віс-муту 3.0 мас. % (а); цинку 3.0 та віс-муту 3 мас. % (б); цинку 5.0 та віс-муту 3 мас. % (в) при температурах: 1–250; 2–275; 3–300; 4–325 °C

CONTROLLED ELECTRO-ASSISTED DEPOSITION OF SOL-GEL BIO-COMPOSITE ON ELECTROSPUN PLATINUM NANOFIBERSIevgen Mazurenko¹, Mathieu Etienne¹, Rainer Ostermann², Bernd Smarsly², Oksana Tananaiko³, Vladimir Zaitsev³, and Alain Walcarius¹¹Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564, CNRS – Institut Jean Barriol – Nancy-Université, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France²Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, Giessen D-35392, Germany³Department of Analytical Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska, Ukraine

The modification of platinum nanofibers by silica using the electro-assisted deposition is reported here. Pt nanofibers are obtained by electrospinning and deposited on a glass substrate. The electro-assisted deposition of the sol-gel material gives then the unique possibility to finely tune the silica film thickness around these nanofibers. It also allows the successful encapsulation of a biomolecule (glucose oxidase was chosen here as a model) while keeping its biological activity, as pointed out via the electrochemical monitoring of H₂O₂ produced upon addition of glucose in the medium. This silica-glucose oxidase composite offers the possibility of comparing systematically the influence of the deposition time on the bioelectrode response and to compare it with the particular features of deposits. It was found that the film first grew uniformly around the nanofibers and then started to deposit between them, covering of the whole sample (fibers and glass substrate), and tended to fully embed the nanofibers for prolonged deposition. The thickness of the silica film is critical for the electroactivity of the biocomposite, the best response being obtained for a silica layer thickness in the range of the fiber diameter (~50 nm).

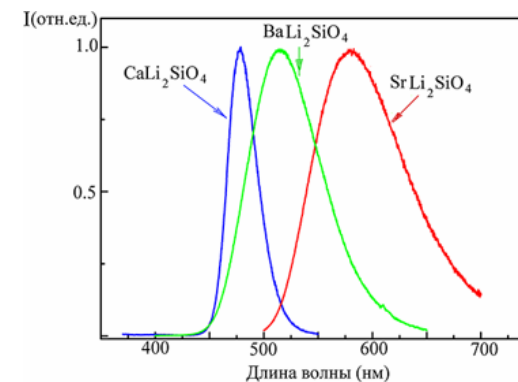
However, analytical performances were not really improved when compare to the bare Pt electrode because bio-sensor response was here limited by diffusion. 3D assembly of Pt nanofibers⁵³ (or other material displaying catalytic properties for a specific target analytic), in combination with electro-assisted sol-gel bio-composite could lead to better analytical characteristics.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MLi₂Si(Ge)O₄: Eu²⁺ (M= Ca, Sr, Ba)

Доценко В.П., Левшов С.М., Березовская И.В.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Любодорфская дорога, 86, Одесса, 65080, e-mail: ssclab@ukr.net

Путем твердофазных реакций и с помощью золь-гель метода синтезированы силикаты и германаты щелочноземельных металлов MLi₂Si(Ge)O₄ (M= Ca, Sr, Ba), активированные ионами европия Eu²⁺. Установлено, что при фотовозбуждении в области электролюминесценции (In,Ga)N диодов (360-480 нм) ионы Eu²⁺ в этих соединениях демонстрируют эффективную широкополосную 5d→4f люминесценцию. Показано, что значительный красный сдвиг максимума люминесценции ионов Eu²⁺ в ряду CaLi₂SiO₄, CaLi₂GeO₄ (~480 нм), BaLi₂SiO₄ (510 нм), SrLi₂SiO₄ (λ_{max}= 577 нм) обусловлен главным образом увеличением расщепления 5d- конфигурации иона Eu²⁺ кристаллическим полем.

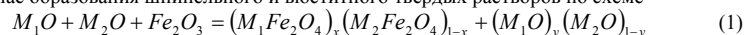
Рис. 1. Спектры люминесценции ионов Eu²⁺ в MLi₂SiO₄

Установлено, что стабилизация ионов европия в этих соединениях в состоянии окисления +2 требует применения при синтезе восстанавливающего агента, т.е. устойчивость ионов Eu²⁺ в MLi₂Si(Ge)O₄ является низкой. Этот экспериментальный факт интерпретирован в рамках двух феноменологических моделей. Первая модель базируется на методе валентных усилий связи и предполагает, что устойчивость ионов Eu²⁺ в кислородсодержащих соединениях элементов I-II групп главным образом определяется природой координационного полиэдра лантанида. В рамках второй модели устойчивость ионов Eu²⁺ определяется энергетическим положением основного, невозбужденного состояния Eu²⁺ относительно уровня Ферми в запрещенной зоне соединения. Показано, что обе модели согласуются с основными экспериментальными наблюдениями. На основании полученных данных сделан вывод, что активированный Eu²⁺ SrLi₂SiO₄ является перспективным люминофором для энергосберегающих светодиодных источников света.

Оксиды со структурой шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ ($MgAl_2O_4$) обладают широким изоморфизмом. Благодаря этому существуют огромные концентрационные области шпинельных твердых растворов, в образовании которых могут участвовать свыше тридцати химических элементов и придавать им широкий спектр свойств. Поэтому из шпинелей изготавливают элементы различного назначения. Более широкому их использованию препятствует недостаточная изученность. Так, отсутствие ряда относительной химической активности оксидов металлов РАОМ не позволяет предвидеть в многокомпонентных композициях какие из оксидов сформируют шпинельные твердые растворы, а какие будут находиться за пределами их стехиометрии. Это особенно важно для прогнозирования свойств растворов при введении в матричный состав легирующих добавок. С другой стороны образование твердых растворов приводит к потере металлов при их получении. Можно ожидать, что при переработке полиметаллического сырья РАОМ позволит выбрать оксид, способный вытеснить из раствора оксид более ценного металла, что необходимо для получения этого металла. Актуален РАОМ и для науки, так как он позволит определять продукты реакций с участием твердых растворов подобно ряду напряжения металлов - с участием водных растворов. Целью работы являлось установление относительной химической активности оксидов МО в шпинелях типа $MO \cdot Fe_2O_3$.

Методика построения РАОМ состояла из подготовки исходной смеси состава $M_1O + M_2O + Fe_2O_3$ из расчета получения после синтеза образцов состава $M_1O \cdot Fe_2O_3$ ($M_1Fe_2O_4$) + M_2O или $M_2O \cdot Fe_2O_3 + M_1O$. Очевидно, что активнее тот оксид, который сформирует с Fe_2O_3 шпинельную фазу. Характер фаз устанавливали рентгеновскими методами.

В случае образования шпинельного и вюститного твердых растворов по схеме



составы растворов находили из экспериментальных зависимостей параметров решетки $a_x(x)$, $a_y(y)$. Достаточно знать состав одной фазы, так как состав другой фазы легко рассчитать из уравнения (1) с учетом закона сохранения массы веществ.

Смесь готовили из оксидов квалификации «ч» или «ч.д.а.» помолом в шаровой мельнице в течение 24 ч. Средой служил этиловый спирт. Смесь сушили, брикетировали (диски диаметром 12 и высотой 5 мм.), обжигали на воздухе при 1173 ± 20 К в течение 5 ч. и закаливали в воде. Затем брикеты дробили, растирали в порошок, который вновь брикетировали, обжигали и закаливали. Для достижения равновесия процесс повторяли до 6 раз.

№ п/п	Состав исходной смеси	Состав основной фазы	структура основной фазы	Параметр решетки основной фазы, Å ^o
1.	$CaO + Fe_2O_3$	$CaFe_2O_4$	гексагональная	—
2.	$ZnO + Fe_2O_3$	$ZnFe_2O_4$	шпинельная	8,445±0,002
3.	$CaO + ZnO + Fe_2O_3$	$ZnFe_2O_4 + CaO$	шпинельная	8,443±0,002
4.	$CuO + Fe_2O_3$	$CuFe_2O_4$	шпинельная	8,384±0,002
5.	$MgO + Fe_2O_3$	$MgFe_2O_4$	шпинельная	8,396±0,002
6.	$CuO + MgO + Fe_2O_3$	$MgFe_2O_4 + CuO$	шпинельная	8,395±0,002

В табл. представлены результаты исследования по определению относительной активности ZnO , CaO , MgO , CuO . Видно, что в пределах пар образцов 2, 3 и 5, 6 совпадают кристаллическая структура и параметр решетки (с учетом погрешности) основной фазы, а CaO и CuO остаются в своих фазах. Следовательно, ZnO активнее, чем CaO , а MgO , чем CuO . Таким путем была исследована относительная химическая активность выбранных оксидов МО и в порядке её уменьшения построен следующий РАОМ: $CoO - NiO - ZnO - CaO - MgO - CuO - CdO$.

Монокристаллы CsI находят широкое применение в ядерной физике и физике высоких энергий в качестве детектора ионизирующего излучения. Это обусловлено их негигроскопичностью и высокой радиационной стойкостью. Однако наличие в монокристаллах кислородсодержащих примесей (OH^- , CO_3^{2-}) значительно ухудшает их характеристики вследствие того, что материал поглощает влагу, а это, в свою очередь, значительно снижает его радиационную стойкость. Ранее нами было показано, что применение в качестве очищающего компонента катионов Mg^{2+} дает возможность полностью удалить из расплава кислородсодержащие примеси и обеспечивает улучшение оптических характеристик монокристаллов CsI после такой обработки [1]. Однако для очистки расплава CsI может быть использована и другая катионная кислота – Eu^{2+} . К достоинствам Eu^{2+} следует отнести достаточно низкое произведение растворимости соответствующего оксида EuO в расплаве CsI ($K_{s, EuO} = 7,94 \cdot 10^{-14}$ моль²·кг⁻²), однако имеется и существенный недостаток – довольно высокая суммарная концентрация ионной и недиссоциированной форм EuO в насыщенном растворе ($s_{EuO} + s_{Eu^{2+}} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹) [2]. Таким образом, вопрос об эффективности катионов Eu^{2+} как очищающей добавки требует выяснения.

В работе изучено влияние концентрации Eu^{2+} в ростовом расплаве CsI на люминесцентные свойства монокристаллов неактивированного CsI. Исходя из значения концентрации кислородсодержащих примесей в используемом сырье ($5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹) методом Бриджмена-Стокбаргера было проведено выращивание монокристаллов CsI с добавками 10^{-4} , 10^{-3} и 10^{-2} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} .

Спектры радиолуминесценции (источник возбуждения – ²⁴¹Am) всех изученных образцов содержат характерный для неактивированного CsI пик с максимумом при 305-310 нм: для чистого CsI максимум находится при 307 нм, для Eu^{2+} -содержащих образцов – при 305 нм. Кроме того, спектр чистого CsI содержит пик с максимумом при 440-450 нм, обусловленный анионными вакансиями (CO_3^{2-}), спектры образцов с добавкой 10^{-3} и 10^{-2} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} также содержат второй пик с максимумом при 420 нм (катионные вакансии, Eu^{2+}). Образец с добавкой 10^{-4} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} второго пика не содержит.

Кривая затухания сцинтилляционного импульса изученных монокристаллов описывается тремя компонентами с константами затухания 6, 30 нс (быстрые компоненты I и II) и 2 мкс (медленная компонента). Очистка ростового расплава катионами Eu^{2+} приводит к снижению доли медленной компоненты вдвое – от 2 до 1%, при этом соотношение компонент I и II в допированных образцах не изменяется и составляет 0,58:0,41.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что добавки катионов Eu^{2+} в ростовой расплаве CsI позволяют удалить анионные кислородсодержащие примеси и значительно уменьшить долю медленного компонента. Однако, в отличие от Mg^{2+} , такая обработка не позволяет значительно увеличить долю быстрой компоненты I вследствие заметной растворимости EuO в ростовом расплаве. Полученные результаты позволяют также утверждать, что соотношение компонент I и II зависит не только от концентрации ионов O^{2-} в ростовом расплаве, а от суммарной концентрации всех кислородсодержащих форм (в данном случае $O^{2-} + EuO$).

1. Чергинец В.Л., Дацько Ю.Н., Реброва Т.П., Гончаренко В.Ф., Педаш В.Ю. Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI // *Вісник ХНУ. Сер.Хім.*-2010.-Вип.18(41).-С.203-208.

2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Deineka T.G., Kisel E.N., Kosinov N.N., Voronkina E.E. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides // *J.Chem.Eng.Data.*-2010.-V.55,N12.-P.5696-5700.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАМІЩЕНИХ ОРТОВАНАДАТІВ РЗЕ

Левицька К.Є.¹, Щур С.Л.¹, Неділько С.А.,¹ Неділько С.Г.², Щербацький В.П.²
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Володимирська, 60. 01033, Київ, Україна.
kia_goth@ukr.net

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
проспект. Академіка Глушкова, 2, корпус 1. 01033, Київ, Україна.

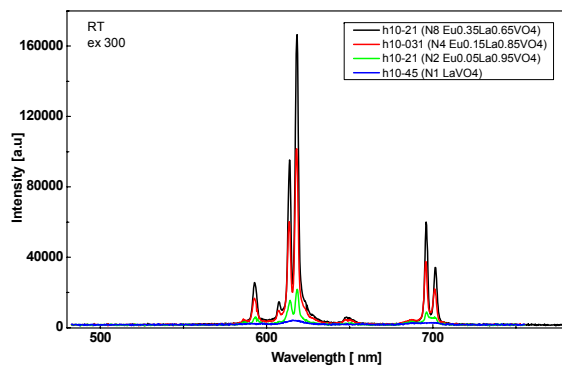
Важливою задачею сучасної неорганічної хімії є пошук нових матеріалів з цікавими електрофізичними властивостями, а також вдосконалення властивостей вже існуючих речовин. Сполуки на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів завдяки своїм особливим оптичним, магнітним, електрофізичним властивостям використовуються в різних галузях науки та техніки. Перспективним та багатообіцяючим напрямом використання ортованадатів лантаноїдів є їх застосування в якості матриць для люмінесцентних матеріалів, а також в лазерній техніці. Деякі сполуки (наприклад, $GdVO_4:Eu^{3+}$ та $YVO_4:Eu^{3+}$) вже знайшли своє застосування при виготовленні катодних трубок, ламп, а також детекторів рентгенівського випромінювання.

Метою даної роботи був синтез твердих розчинів заміщення складу ($R = Y, La; R' = Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er; 0 \leq x \leq 0,5$), дослідження їх рентгенографічних особливостей та люмінесцентних властивостей.

Серії зразків твердих розчинів заміщення складу $R_{1-x}R'_xVO_4$ ($R = Y, La; R' = Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er; 0 \leq x \leq 0,5$) було синтезовано твердофазним методом. Як вихідні речовини були взяті порошки оксидів та карбонатів РЗЕ, а також ванадій (V) оксид. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 10 годин при температурі 680 °С, використовуючи попередній ступінчастий нагрів вихідної шихти.

Встановлено межі гомогенності синтезованих твердих розчинів. Для твердих розчинів на основі YVO_4 вони виявились більшими, ніж для розчинів на основі $LaVO_4$. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток $R_{1-x}R'_xVO_4$ від складу. Зразки $La_{1-x}R'_xVO_4$ мали моноклінну, а $Y_{1-x}R'_xVO_4$ – тетрагональну будову. Для обох типів твердих розчинів зміни параметрів елементарної комірки, а також її об'єму при збільшенні ступеня заміщення x узгоджуються з різницею йонних радіусів R та R' ($R = Y, La; R' = Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er$).

Для зразків системи $La_{1-x}Eu_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) були вперше зняті спектри люмінесценції. Було виявлено, що спектр випромінювання R^{3+} іонів легованих сполук є результатом



випромінювання.

Люмінесцентні характеристики Eu^{3+} знаходяться у тісній кореляції зі складом сполук $La_{1-x}Eu_xVO_4$. Було обрано два типи люмінесцентних центрів, що визначаються симетрією атомів біля Eu^{3+} .

ПРО УЧАСТЬ КРИСТАЛОГІДРАТНОЇ ВОДИ В ТВЕРДОФАЗНОМУ ГІДРОЛІЗІ ФОСФАТІВ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

Антрапцева Н.М., Ткачова Н.В.

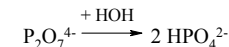
Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, Україна, 03041,
E-mail: ollchem_chair@twin.nauu.kiev.ua

Відповідно до сучасних уявлень про природу і стан води в кристалогідратах, молекули води, які входять в їх кристалічну решітку, не є нейтральними структурними елементами. Вони приймають участь у взаємодіях з катіонною і аніонною підрешітками солі, значною мірою визначаючи властивості гідратованих фосфатів і, в першу чергу, хімізм процесу їх зневоднення. Основними видами таких взаємодій молекул води є координація їх катіоном і участь в утворенні водневих зв'язків. Більшість особливостей реакцій термолізу гідратованих солей, зокрема дифосфатів, обумовлені станом води в решітці кристалогідрата.

Комплексним аналізом зневоднення гідратованих дифосфатів $Mn(II)$, $Co(II)$, Zn складу $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ встановлено, що видалення з їх структури кристалогідратної води супроводжується складними фізико-хімічними і структурними перетвореннями. Зневоднення відбувається за двома принципово різними механізмами: молекулярним і дисоціативним. Суть молекулярного механізму зневоднення полягає у розриві відносно слабких (не більше 20-25 кДж/моль) водневих зв'язків і видалення води у вигляді молекулярної одиниці. Кристалічна структура вихідного гідрату при цьому зберігається.

Видалення води, молекули якої приймають участь в утворенні досить міцних Н-зв'язків, реалізується за дисоціативним механізмом, завдяки якому термолізу солей ускладнюється процесами твердофазного гідролізу і аніонної поліконденсації. Першою стадією цього механізму є перенесенням протону по лінії Н-зв'язку до аніону, що має сильні протоноакцепторні властивості. Протолітична дисоціація молекул кристалогідратної води, що відбувається у подальшому, призводить до внутрішньомолекулярного гідролізу солі. Кислі та основні групи типу Р – ОН і М – ОН, що при цьому утворюються, за подальшого підвищення температури підлягають аніонній конденсації і деструкції, відповідно.

Процес аніонної конденсації можливий за наявності в складі твердої фази монофосфатів, що утворюються завдяки термічній деструкції дифосфатного аніону, яка відбувається за схемою:



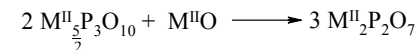
Руйнування $P_2O_7^{4-}$ -аніону спостерігається у разі термолізу всіх досліджуваних дифосфатів. Максимальний ступінь його деструкції, який становить 35 %, зафіксовано для $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Процес аніонної конденсації кислих моно- та дифосфатів з утворенням поліфосфатів лінійної будови можна зобразити так:



Використовуючи як показник глибини перебігу твердофазного гідролізу солі максимальний ступінь поліконденсації (n), встановлено, що під час термолізу $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ він реалізується повніше ($n=7$), ніж у разі термолізу $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($n=3$). Це пов'язано з різним станом кристалогідратної води в цих дифосфатах. Для дифосфату $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ енергія Н-зв'язків в структурі не перевищує 40 кДж/моль, тому максимальний ступінь поліконденсації (n), складає 3. Підвищення енергії Н-зв'язків в структурі $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ до 45 кДж/моль призводить до більш глибокої полімеризації фосфатних аніонів – n досягає 7. Під час термолізу $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, на відміну від $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, 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 не можливий, а отже і твердофазний гідроліз солі не відбувається.

Утворення кінцевого продукту термолізу – безводних дифосфатів $Mn(II)$, $Co(II)$, Zn – відбувається внаслідок твердофазної взаємодії поліфосфатів і оксиду за схемою:



Отже, механізм видалення води кристалогідратної води, перебіг твердофазного гідролізу солі, а також глибина його реалізації значною мірою обумовлені її природою та енергетичним станом в структурі гідратованих солей.

ФАЗОВІ ДІАГРАМИ РІВНОВАГИ І КРИСТАЛОХІМІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ IV-VI

Фреїк Д.М., Туровська Л.В., Юрчишин Л.Д., Дикун Н.І.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua

Сполуки IV–VI – важливі напівпровідники для виготовлення лазерів і приймачів випромінювання довгохвильової області інфрачервоного спектра (4–14) мкм та пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що працюють в середній області температур (500–900) К.

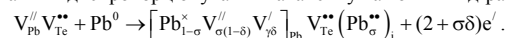
Основою наукового аналізу рівноважного стану дефектної підсистеми напівпровідникової сполуки є фазові діаграми рівноваги. Пліомбум халькогеніди PbS, PbSe, PbTe відносяться до сполук нестехіометричного складу. Область існування стабільної гомогенної фази достатньо вузька і складає біля 0,01 ат. %. Вона двостороння, і їй відповідає великий діапазон зміни концентрації носіїв заряду. Так, для пліомбум телуриду максимальні значення концентрації носіїв складають: $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів при 993 К і $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дірок при 1053 К.

Важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур, є точкові дефекти напівпровідникового матеріалу. На даний час немає єдиної думки щодо природи цих дефектів та їх зарядового стану.

Для пояснення відомих експериментальних результатів нами запропоновано кристалоквазіхімічні формули для n- і p-PbTe зі складним спектром точкових дефектів.

В основі методу кристалоквазіхімічного аналізу лежить суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури пліомбум телуриду, і кристалоквазіхімічної формули стехіометричної сполуки. Антиструктурою пліомбум телуриду є галеніт $V_{\text{Pb}}^{//} V_{\text{Te}}^{**}$, де $V_{\text{Pb}}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двократно заряджені негативна вакансія Пліомбуму і позитивна вакансія Телуру, „//” і „**” – негативний і позитивний заряди відповідно.

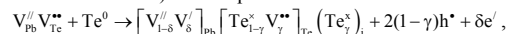
Кристалоквазіхімічний кластер n-PbTe (надлишок свинцю у границях області гомогенності) з врахуванням диспропорціонування вакансій у катіонній підгратці буде:



Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe запишеться наступним чином:

$$(1-\alpha) \left\{ \text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} \right\} + \alpha \left[\text{Pb}_{1-\sigma}^{\times} V_{\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\sigma\delta}^{//} \right]_{\text{Pb}} V_{\text{Te}}^{**} (\text{Pb}_{\sigma}^{**})_i + (2 + \sigma\delta)e^{-} \rightarrow \\ \rightarrow \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^{\times} V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^{//} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{\alpha\sigma}^{\times} V_{\alpha\sigma}^{**} \right]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^{-} \quad (1)$$

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру у границях області гомогенності). Кластер:



кристалоквазіхімічна формула p-PbTe:

$$\left[\text{Pb}_{1-\beta}^{\times} V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{//} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^{\times} V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma}^{\times})_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{+} \quad (2)$$

Тут α (β) – величина відхилення від стехіометрії на боці Pb (Te).

Одержані кристалоквазіхімічні формули (1) і (2) дають можливість розрахувати холлівську концентрацію, концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду (n, p) як в n-PbTe, так і p-PbTe.

Встановлено, що основними точковими дефектами для n-PbTe є одно- і двозарядні вакансії Пліомбуму V_{Pb}^{-} , V_{Pb}^{2-} , двозарядні вакансії Телуру V_{Te}^{2+} та міжвузловий Пліомбум $\text{Pb}_{1-\delta}^{2+}$, концентрація яких зі збільшенням вмісту надстехіометричного свинцю зростає. При цьому домінуючу роль у формуванні величини холлівської концентрації відіграють вакансії у аніонній підгратці V_{Te}^{2+} . Для p-PbTe серед існуючих дефектів V_{Pb}^{-} , V_{Pb}^{2-} , V_{Te}^{2+} , $\text{Te}_{\sigma}^{\times}$ важливу роль відіграють двозарядні вакансії Пліомбуму, які є відповідальними за діркову провідність.

Також зроблено аналіз дефектної підсистеми у легуваних кристалах пліомбум телуриду PbTe:Ga (In, Tl, Cr, Na, I, O) та ряду твердих розчинів на основі пліомбум і германій телуридів. Запропоновані кристалоквазіхімічні підходи поглиблюють можливість наукового аналізу дефектної підсистеми у напівпровідникових кристалах, визначають технологічні аспекти керування їх властивостями.

ТВЕРДОФАЗНІЄ РАВНОВЕСІЯ В СИСТЕМАХ YbX-VIX₃-X І ТЕРМОДИНАМІЧНІЄ СВОЙСТВА ХАЛЬКОВІСМУТИТОВ ІТТЕРБІЯ

Бабанлы М.Б., Алиев З.С., Махмудова М.А., Ибадова Г.И., Имамалиева С.З.

Бакинский Государственный Университет
Баку, AZ-1148, ул.3.Халилова, 23, БГУ, babanly_mb@rambler.ru

Халькогениды РЗЭ с р-элементами являются перспективными функциональными материалами, обладающими целым комплексом интересных физических свойств. В частности, теллуриды РЗЭ с сурьмой и висмутом обладают термоэлектрическими, магнитными и люминесцентными свойствами и перспективны для разработки соответствующих материалов[1-3].

Тройные системы Yb-Bi-X (X=S, Se, Te) исследованы в ряде работ. Показано, что они характеризуются образованием тройных соединений типов YbBi₂X₄ и YbBi₄X₇ и YbBiS₃(Se₃).

В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системах Yb-Bi-X в областях составов YbX-BiX₃-X и термодинамических свойств промежуточных фаз методом электродвижущих сил (ЭДС).

Сплавы исследуемых систем синтезировали прямым взаимодействием стехиометрических количеств исходных простых веществ в вакуумированных (~10⁻²Па) кварцевых ампулах Составы сплавов выбирали, исходя из данных по фазовым равновесиям [3]. Сначала печь нагревали до 800К, а после взаимодействия основной массы исходных веществ температуру поднимали до 1300К, при которой ампулу с расплавленной реакционной смесью выдерживали в течение 4-5ч., а затем подвергали длительному ступенчатому отжигу при 900К (500ч) и 400К (500ч).

Исследования проводили измерением ЭДС обратимых концентрационных цепей типа (-)YbX (тв) | жидкий электролит, Yb⁺³(Yb-Bi-X) (тв) (+) компенсационным методом в интервале температур 300-380К (серосодержащая система) и 300-430К.

По данным измерений ЭДС построены диаграммы твердофазных равновесий исследуемых систем, подтверждены вышеуказанные тройные соединения.

Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные молярные термодинамические функции "компонента" YbX в сплавах, представляющие собой разность парциальных молярных величин иттербия в YbX и сплавах систем YbX-BiX₃-X. На основании диаграмм твердофазных равновесий установлены реакции потенциалообразования и вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии указанных тройных фаз (табл.).

При расчетах использованы литературные данные по соответствующим интегральным термодинамическим функциям соединений YbX и Bi₂X₃.

Таблица

Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии хальковисмутитов иттербия

Соединение	$-\Delta G_{\text{T},298}^0$	$-\Delta H_{\text{T},298}^0$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
	кДж/моль		
YbBiS ₃	559,3±2,8	566,4±5,3	188,8±13,2
YbBi ₄ S ₇	813,1±9,5	822,9±11,5	477,4±22,4
YbBi ₂ S ₄	612,8±5,0	621,2±7,4	273,0±16,2
YbBiSe ₃	496,0±2,6	503,3±4,3	214±12
YbBi ₄ Se ₇	668,9±8,7	679,8±9,0	551±14
YbBi ₂ Se ₄	524,7±4,6	533,9±5,7	311±11
YbBi ₄ Te ₇	485,9±4,0	487,9±4,7	631±26
YbBi ₂ Te ₄	400,8±2,3	398,2±3,8	383±18

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989, 284с.
2. Guloy A.S., Gascoin F., Chamoire A., Tedenac J.-C., Snyder G.J. Synthesis and thermoelectric properties of YbSb₂Te₄. // Phys.Stat.Sol.(RRL), 2007, v.1, N6, pp.265-267.
3. Марсудова Т.Ф. Физико-химические основы получения тройных соединений в системах Eu(Yb)-Sb(Bi)-X (X=S, Se, Te). Автореферат дисс. док.хим.наук, Баку, 2005, 47с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НАНОУПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОГНЕУПОРОВ

Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Шутеева И.Ю., Старолат Е.Е., Панасенко М.А., Рожко И.Н., Дудник Ю.П., Савина С.А.

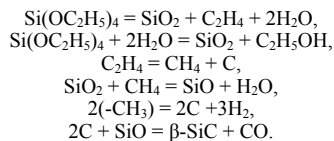
НТУ«Харьковский политехнический институт», Харьков, ул. Фрунзе, 21, 61002, sgd@kpi.kharkov.ua

Главные результаты фундаментальных исследований и наиболее важные достижения последних лет в области физико-химии получения композиционных материалов (КМ) связаны с созданием высоких технологий, позволяющих осуществлять процессы синтеза на наноуровне.

Для синтеза тугоплавких соединений и КМ на их основе все чаще привлекают различные методы, позволяющие регулировать химические процессы структурирования на молекулярном уровне, например, золь-гель процесс и механохимию. Структурная организация твердых тел, находящихся в метастабильном состоянии, процессы которой не подчиняются обычной термодинамике, происходит не в процессе кристаллизации, а в ходе химических превращений, идущих при температуре намного ниже температуры плавления основного компонента, служащего исходной матрицей для синтеза заданных соединений.

Характерной особенностью методов синтеза нанопропрочненных КМ и огнеупоров наночастицами и нановолокнами β -SiC и α -Si₃N₄ является целенаправленная организация нанореакторов для их синтеза, в которых посредством локальных физических воздействий (температура и давление) удается управлять процессами химических превращений и последующей самоорганизацией радикалов и кластеров в органо-неорганический комплекс $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, который является прекурсором компонентов для синтеза бескислородных тугоплавких соединений SiC и Si₃N₄ при низких температурах. Установлено, что начало синтеза SiC в системе Si-O₂-C возможно при низких (760 К) температурах при соотношении P_{co}/P_{co2}=9:1 и P_{SiO}=10⁻¹⁹. Нанореакторами для синтеза бескислородных соединений являются полости гелевого кластера, полости структуры β -кристобалита, пустоты резинной структуры конденсированной фенолформальдегидной смолы, модифицированной алкоксидом кремния или золев на его основе, а также мезопоры твердого тела при горячем прессовании порошков, модифицированных алкоксидом кремния при измельчении, или при спекании отливок на золь-гель связующих. Механизм низкотемпературного синтеза β -SiC в процессе механоактивации порошков алкоксидом кремния при измельчении и при термообработке гелей на основе алкоксида кремния идентичен.

Механизм создания органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ как в процессе механохимической активации порошков тугоплавких соединений алкоксидом кремния, так и при термообработке гелей из него и синтеза из этого прекурсора наноразмерных частиц β -SiC представлен ниже:



Синтез наночастиц β -SiC и/или наночастиц и нановолокон α -Si₃N₄ рентренографически и методом электронной микроскопии подтвержден в корундовых покрытиях на самотвердеющем золь-гель связующем для защиты графита от окисления, в горячепрессованных SiC, B₄C и Si₃N₄ материалах на основе механоактивированных порошков бескислородных соединений, модифицированных алкоксидом кремния, и литых Si₃N₄ материалах на золь-гель связующих, гидростатически обжатых перед обжигом в азотной среде, при создании углеграфитовых материалов на органо-неорганическом комплексе $(-\text{CH}_3)-\text{SiO}_2$ -углеродные нанотрубки и при создании стойких к окислению и к шлакам периклазоуглеродистых огнеупоров на нанопропрочненной углеродистой связке, полученной в результате термообработки при температуре 1273 К модифицированной алкоксидом кремния фенолформальдегидной смолы. В зависимости от скорости перемешивания гидролизата в процессе гидролиза и скорости подъема температуры при термообработке образовавшегося кремнеземистого кластера можно достичь при термообработке или полного удаления продуктов деструкции органических компонентов золь-гель композиций или же образования стойкой углеродистой системы в кремнеземистом кластере и соединений внедрения радикалов $(-\text{CH}_3)$ в SiO₂, что способствует созданию органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-\text{SiO}_2$, являющегося прекурсором C и SiO для получения SiC, синтез которого происходит в нанореакторах.

КРИСТАЛЛИЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ PrNi₉Si₄Белан Б.Д.¹, Маняко М.Б.¹, Гагор А.², Гладишевський Р.С.¹¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна²Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятковського ПАН, вул. Окулярна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща
e-mail: bohdana@franko.lviv.ua

Система Pr-Ni-Si досліджена лише на предмет утворення сполук окремих складів. В літературі [1] повідомлялося про існування в цій системі сполуки $\sim\text{PrNi}_{7,8-6,7}\text{Si}_{5,2-6,3}$ зі структурою типу NaZn₁₃ (просторова група *Fm-3c*, символ Пірсона *cF112*, параметр комірки *a* = 11.19 Å) і сполуки PrNi_{8,8}Si_{4,2} з тетрагональною об'ємноцентрованою структурою (*a* = 7.842, *c* = 11.43 Å). Мета нашої роботи – повне визначення кристалічної структури останньої.

Монокристал розміром 0.100×0.035×0.020 мм відібрано зі сплаву складу Pr_{7,1}Ni_{60,8}Si_{32,1}. Масив експериментальних даних отримано на дифрактометрі KM-4 CCD (проміння Mo K α). Уточнення кристалічної структури сполуки (програма SHELXL-97 [2]) показало, що вона належить до структурного типу CeNi_{8,5}Si_{4,5} (просторова група *I4/mcm*, символ Пірсона *tI56*) і склад монокристалу є стехіометричним PrNi₉Si₄ (*a* = 7.834(1), *c* = 11.466(2) Å; *R* = 0.0284, *wR* = 0.0703). Координатні та теплові параметри атомів у структурі сполуки PrNi₉Si₄ приведено в таблиці.

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} (Å ²)
Pr	4 <i>a</i>	0	0	1/4	0.0063(4)
Ni1	16 <i>l</i>	0.6301(1)	0.1301(1)	0.1839(1)	0.0071(4)
Ni2	16 <i>k</i>	0.0694(2)	0.2027(2)	0	0.0093(4)
Ni3	4 <i>d</i>	0	1/2	0	0.0076(6)
Si	16 <i>l</i>	0.1704(3)	0.6704(3)	0.1195(3)	0.0095(7)

Атом	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₂₂ (Å ²)	<i>U</i> ₃₃ (Å ²)	<i>U</i> ₂₃ (Å ²)	<i>U</i> ₁₃ (Å ²)	<i>U</i> ₁₂ (Å ²)
Pr	0.0051(4)	0.0051(4)	0.0087(6)	0	0	0
Ni1	0.0079(6)	0.0079(6)	0.0056(7)	0.0018(4)	-0.0018(4)	0.0002(5)
Ni2	0.0078(8)	0.0090(8)	0.0112(8)	0	0	0.0002(6)
Ni3	0.0070(8)	0.0070(8)	0.009(1)	0	0	0.003(1)
Si	0.0097(9)	0.0097(9)	0.009(2)	-0.0007(9)	0.0007(9)	0.002(1)

Сплав складу Pr_{7,1}Ni_{60,8}Si_{32,1} було досліджено також методом порошку (дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння Fe K α) з наступним уточненням параметрів структури методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [3]. Результати уточнення кристалічної методом порошку співпадають з результатами монокристалічних досліджень, склад сполуки – PrNi_{8,89(4)}Si_{4,11(4)} (*a* = 7.831(1), *c* = 11.477(2) Å; *R*_p = 0.0375, *R*_{wp} = 0.0480).

[1] Бодак О.І., Гладишевський Є.І. Потрійні сполуки типу NaZn₁₃ і споріднених типів у системах {La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd}-Ni-Si і {La,Ce}-{Fe,Co}-Si, Допов. Акад. наук Укр.РСП, №12, 1969, 1125-1129.

[2] Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, 1997.

[3] Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBW3.2s for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns, Georgia Institute of Thechnology, 1995.

НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ШАРУВАТИЙ ПЕРОВСКІТ $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$: СИНТЕЗ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

Дурилін Д.О., Овчар О.В., Янчар Б.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, пр. Паладіна 32/34, 03680 Київ; durylin@yahoo.com

*Jozef Stefan Institute, Jamova 39, 1000, Ljubljana, Slovenia

Синтез нових багатофункціональних матеріалів, основаних на взаємодії різних за призначенням підсистем, пов'язаний із необхідністю просторового розділу та впорядкування окремих структурних одиниць з відповідними властивостями. Це може бути досягнуто, зокрема за рахунок катіонного впорядкування в кристалічних сполуках з багатшаровою структурою на основі складних оксидних систем. Одним із представників цього класу сполук є $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, який належить до гомологічного ряду $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n=8$) з шаруватою перовскитоподібною структурою. Для сполук цього ряду характерні кубічні (ABC) та гексагональні (ABA) мотиви в упаковці шарів AO_3 в напрямку [111] кубічної комірки перовскиту. У випадку $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, при відносно низькій концентрації кобальту (12.5 % від існуючих октаедричних позицій), спостерігається повний розподіл катіонів Co^{2+} та Nb^{5+} в різних кристалографічних площинах. В результаті утворюється 8-шарова структура, яка у “кубічній” частині містить впорядковані шари катіонів, а в “гексагональній” – вакантні шари. При цьому відстань між окремими шарами Co^{2+} складає 1.88 нм, що не є типовим для впорядкованих структур.

Разом з унікальною структурою $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ демонструє високі електрофізичні характеристики, зокрема низькі діелектричні втрати в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні, що вказує на можливість його використання в якості НВЧ діелектрика. В той же час, діелектричні властивості $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ суттєво залежать від умов синтезу матеріалу. Проте, дані щодо змін у фазовому складі та мікроструктурі, які мають місце при синтезі $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, та їх впливу на властивості полікристалічного матеріалу на основі $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ відсутні, що стримує його використання у техніці. Тому метою роботи було дослідження впливу умов синтезу на фазові перетворення, мікроструктуру та НВЧ діелектричні властивості полікристалічного $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$.

В результаті проведеної роботи вперше було встановлено, що $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ утворюється при температурах вищих за 1300°C як фаза когерентного зрощування двох перовскитів: $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ та $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Перший з них характеризується кубічною структурою, 1:2 впорядкуванням шарів катіонів Co^{2+} та Nb^{5+} та відсутністю катіонних вакансій. В той же час, $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ має 5-шарову структуру зі змішаною гексагонально-кубічною (ABCBC) упаковкою шарів BaO_3 та містить впорядковані вакантні шари в “гексагональній” частині. Виходячи зі структурних особливостей $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ та $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ логічно було очікувати, що для строгого впорядкування Co^{2+} в $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ необхідно передумово має бути його впорядкування у відповідних кристалографічних площинах $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$. Цей факт вперше було підтверджено в роботі експериментально на основі даних рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії. Тому при температурах вищих за 1450°C (температура разупорядкування $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$) однофазний $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ не утворюється, і відповідні матеріали завжди містять незначну кількість додаткової фази $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

В роботі було встановлено, що рівень НВЧ діелектричних параметрів (ϵ , $\text{TK}\epsilon$, $\text{tg } \delta$) $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ залежить насамперед від фазового складу матеріалу та його мікроструктури. При синтезі відбувається послідовна зміна складу матеріалу від 2-х фазного (що містить $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ та $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$) до 3-фазного ($\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ та $\text{BaCoNb}_6\text{O}_{24}$) та однофазного ($\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$). Незалежно від умов синтезу ці зміни супроводжуються суттєвим зниженням температурного коефіцієнту діелектричної проникності ($\text{TK}\epsilon$), який становить $-15 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ для 2-х фазного композиту та $-4 \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ для однофазного $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$. В той же час, при відносно низьких температурах синтезу ($1350\text{--}1400^\circ\text{C}$) спостерігається зниження діелектричної проникності (ϵ) та збільшення втрат ($\text{tg } \delta$) з підвищенням концентрації $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, що зумовлене зростанням пористості полікристалічного матеріалу. В роботі було показано, що оптимізація умов синтезу $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ дозволяє суттєво зменшити пористість та отримати матеріали з високим рівнем НВЧ діелектричних параметрів ($\epsilon = 32$, $\text{TK}\epsilon = -4 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, $\text{tg } \delta_{(10\text{ГГц})} = 1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$), придатним для технічних застосувань.

ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТ-АНИОНЫ В РАСТВОРЕ И В СОСТАВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

Розанцев Г.М.

Донецкий национальный университет, ул. Университетская 24, 83000, Донецк, Украина
rozantsev@dongu.donetsk.ua

Интерес к химии полиоксометаллатов (ПОМ) вызван широкими возможностями применения этих соединений. Прежде всего, в качестве селективных катализаторов органического синтеза, соединений для извлечения актиноидов из отходов, протонных проводников и твердых электролитов (ионные проводники). Материалы на их основе имеют интересные оптические свойства, развитую удельную поверхность, что позволяет их использовать как сорбенты и молекулярные сита. Кроме того, они проявляют противовирусные и противоопухолевые свойства.

Синтез этих соединений проводят в водных (водно-органических) средах, в которых необходимо детально исследовать ионные равновесия, существующие в растворах при образовании ПОМ, а также получить количественные характеристики этих процессов: константы образования и термодинамические функции.

Состояние ионов в растворах индивидуальных и смешанных изополианионов (ИПА) $\text{W}(+6)$, $\text{V}(+5)$, $\text{Nb}(+5)$, гетерополианиоболантанида-анионов (ГПНЛА) с Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , гетерополивольфрамолантанида-анионов (ГПВЛА) с $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} было исследовано методом рН-потенциометрии с последующей обработкой экспериментальных данных методом математического моделирования (CLINP 2.1).

Определено образование анионов ПОМ протекает по последовательно-параллельным схемам:

1) $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$: происходит образование изополивольфрамат-анионов (ИПВА) – $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ ($x=1-3$), $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$. Установлено, что температура фактически не влияет на качественный состав растворов, но существенно влияет на количественный. А выдерживание во времени (0-480 ч.) приводит к преобразованию $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ в кислые паравольфрамат-анионы $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$ и $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$.

2) $\text{VO}_4^{3-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$: постулировано существование в щелочной области $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ (исходный ион для образования линейных поливанадатов), который объясняет аномальный рост содержания $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$. Доказано одновременное существование анионов $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ – $\text{H}_x\text{V}_4\text{O}_{13}^{(6-x)-}$ и $\text{V}_3\text{O}_5^{3-}$ – $\text{H}_x\text{V}_4\text{O}_{13}^{(4-x)-}$ ($x=0,1$).

3) $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$: образуются $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$ ($x=1-3$), $\text{H}_x\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{(12-x)-}$ ($x=4-10$).

4) $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$: образуются $\text{H}_x\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2n-x)-}$ ($x=0-4$; $n=1-5$) только после поликонденсации WO_4^{2-} с тетраэдрическим окружением металла кислородом до ИПВА с октаэдрическим.

5) $\text{VO}_4^{3-} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$: происходит образование смешанных ИПА $\text{H}_x\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2n-x)-}$ ($x=0-2$; $n=1-5$) из линейных и циклических поливанадатов и любого иона вольфрама.

6) $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-x)-} - \text{H}^+(\text{OH}^-) - \text{H}_2\text{O}$: происходит протонирование с образованием $\text{H}_x\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-x)-}$ в кислой среде и деполимеризация исходного ГПВЛА на $\text{H}_x\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-x)-}$ и WO_4^{2-} с последующим разрушением до WO_4^{2-} и Ln^{3+} в щелочной среде.

7) $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-} - \text{H}^+(\text{OH}^-) - \text{H}_2\text{O}$: происходит образование $\text{H}_x\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}^{(9-x)-}$ в кислой среде и разложение данных ГПНЛА с образованием $\text{LnNb}_5(\text{OH})_5\text{O}_{18}^{(5-x)-}$ – в щелочной.

Для всех обнаруженных в растворе анионов рассчитаны $\text{lg}K_C$ и определены области доминирования. Экстраполяцией зависимости $\text{lg}K_C = f(I)$ на $I=0$ вычислены $\text{lg}K^0$ реакций образования анионов ПОМ. Проведен расчет стандартных термодинамических функций ΔG_f^0 , ΔH_f^0 , S_f^0 образования ИПВА.

Для подтверждения ионного состава растворов в изученных системах проведен препаративный синтез солей ПОМ: $\text{M}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Co}, \text{Ni}$), $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Gd}$), $\text{M}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), $\text{Ln}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Gd}$), $\text{Na}_{(6-x)}\text{H}_x\text{V}_4\text{O}_{13}$ ($x=0, 1$), $\text{Na}_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$, $\text{M}_{(9-x)}\text{H}_x\text{LnNb}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$, ($x=0, 2$)) $\text{M}=\text{Na}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Ti}$), $\text{M}_3\text{LnNb}_5(\text{OH})_5\text{O}_{13}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Cu}, \text{Cd}$), $\text{M}_{(2+n-x)}\text{H}_x\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}$ ($x=0, 1$; $n=1-5$; $\text{M}=\text{Nd}, \text{Ti}$), $\text{M}_{(2+n-x)}\text{H}_x\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}$ ($x=0-4$; $n=1-5$; $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ti}$), $\text{M}_{(9-x)}\text{H}_x\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{M}=\text{Na}$ ($x=0$), Ti ($x=0-5$)). Состав, строение и свойства синтезированных солей ПОМ установлен по данным физико-химических и физических (ИК-спектроскопия, сканирующая (растровая) микроскопия, РСМА, ДТА, ПМР, РФА, РСА) методов исследования.

Методом РСА определена кристаллическая структура $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_{4.50}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, изоструктурных $\text{M}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), $\text{Na}_9\text{ErW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 35\text{H}_2\text{O}$.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ В АНІОННІЙ ПІДГРАТЦІ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ТИПУ НА БУДОВУ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ $K_2M^{III}_2(M^{VI}O_4)(PO_4)_2$ ($M^{III} - Fe, Sc; M^{VI} - Mo, W$)

Слободяник М.С.^{*}, Терещенко К.В.^{*}, Затовський І.В.^{*}, Баумер В.М.^{**}

^{*} Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська 64, Київ, 01601, Україна

^{**} НТК «Інститут монокристалів» НАН України, просп. Леніна 60, Харків
e-mail: Tereb@bigmir.net

Одним із варіантів розширення функціональних можливостей оксидних каркасів є гомо – та гетеровалентне заміщення у катіонних та аніонних підгратках з контролем впливом на симетрію каркасу. Досить широко досліджено входження різновалентних катіонів до фосфатних, ванадатних, молібдатних та вольфраматних матриць зі збереженням або певною деформацією каркасу та вплив таких локальних змін на загальну симетрію каркасу та, як наслідок, фізико-хімічних властивостей модифікованої матриці. У цьому аспекті заміщення у межах жорсткої аніонної підгратки, побудованої з тетраедричних угруповань типу XO_4^{3-} ($X - P, As, V$) на інші за розміром та зарядом є маловивченими. Реалізація такого заміщення вже на домашньому рівні має суттєво деформувати локальне оточення аніонів та впливати на магнітні, оптичні та електрофізичні властивості.

Для дослідження аніонного заміщення було обрано лангбейнітовий каркас типу $A_xB_2(XO_4)_3$ ($A - K, Rb, Cs; 2 \leq x \leq 1$), що є досить характерним для широкого спектру тетраедричних аніонів $XO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, PO_4^{3-}$ та AsO_4^{3-} . Оскільки двозарядні аніони (CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}) у структурі переважно компенсуються двовалентними катіонами ($B - Mn, Mg, Cd$), а тризарядний аніон (PO_4^{3-}) – чотиривалентними ($B - Ti, Zr, Hf$) [1], для реалізації сумісного співіснування аніонів $PO_4^{3-} + M^{VI}O_4^{2-}$ ми зупинилися на системах з тривалентними катіонами за принципом $2M^{III} = M^{II} + M^{IV}$.

З метою встановлення закономірностей утворення каркасів різноаніонного типу було досліджено особливості кристалізації у розчин-розплавному середовищі для систем $K_2M^{VI}O_4 - M^{III}O_3 - KPO_3 - M^{III}_2O_3$ ($M^{III} - Fe, Sc; M^{VI} - Mo, W$) у широких межах співвідношень компонентів. Наряду з областями формування фосфатів, молібдатів (вольфраматів) одно- та тривалентних металів виявлено області кристалізації лангбейнітоподібних фосфато-молібдатів (вольфраматів) $K_2M^{III}_2(M^{VI}O_4)(PO_4)_2$ ($M^{III} - Fe, Sc; M^{VI} - Mo, W$). Попередньо присутність обох аніонів у складі сполук було підтверджено даними ІЧ спектроскопії. Рентгеноструктурний аналіз монокристалів виявив, що вказані фосфато-молібдати (вольфрамати) кристалізуються у кубічній сингонії, пр. гр. $P2_13$, $a = 10.0405(6) - 10.3372(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$. Характерною особливістю їх будови є співіснування фосфору і молібдену (вольфраму) в одній кристалографічній позиції з співвідношенням заселеностей $P:M^{VI} = 2:1$, а деформований тетраедричний аніон характеризується усередненими значеннями довжин зв'язків, зазвичай характерних для обох тетраедрів.

Детально взаємовплив аніонів було досліджено на прикладі $K_2Fe(MoO_4)(PO_4)_2$. Дані Месбауерівської спектроскопії при 80 К вказують на присутність двох дублетів з однаковим ізомерним зсувом $\delta = 0.58(1) \text{ mm s}^{-1}$ та квадрупольним розщепленням $\Delta E_Q = 0.19(3)$ та $0.54(5) \text{ mm s}^{-1}$, що віднесено до двох типів високоспінових йонів Fe^{III} . Співвідношення відносних інтенсивностей дублету близьке до 1:1, що узгоджується зі структурними даними.

Магнітна поведінка $K_2Fe(MoO_4)(PO_4)_2$ в інтервалі 2–300 К при 200 Ое і описується у межах двох ділянок. Як і для інших феруммісних фосфатів з лангбейнітовим типом каркасу вище 50 К залежність оберненої магнітної сприйнятності від температури підкоряється закону Кюри-Вейса з $\theta = -83.5 \text{ K}$ та вказує на сильну антиферромагнітну взаємодію між двома йонами Fe^{III} . Однак, подальший нелінійний спад добутку $\chi_M T$ має нетиповий для таких сполук сигмоїдальний вигляд, що виходить на насичення при 4 Т ($\chi_M T = 9.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; $M = 8.50 \text{ N}_A \mu_B$), та вказує на метаманітну поведінку $K_2Fe(MoO_4)(PO_4)_2$.

Таким чином, шляхом заміщення у межах аніонної підгратки лангбейнітового каркасу синтезовано та охарактеризовано за допомогою ІЧ та Месбауерівської спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу монокристалів ряд нових змішаноаніонних сполук $K_2M^{III}_2(M^{VI}O_4)(PO_4)_2$ ($M^{III} - Fe, Sc; M^{VI} - Mo, W$) та виявлено метаманітну поведінку $K_2Fe(MoO_4)(PO_4)_2$.

[1] R.V. Shpanchenko, O.A. Lapshina, E.V. Antipov, J. Hadermann, E.E. Kaul, C. Geibel. Materials Research Bulletin 40 (2005) 1569–1576.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НЕАГЛОМЕРОВАНИХ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТОК AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co$) ТА $(La, Sr)MnO_3$ З НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Солопан С.О., Єленіч О.В., Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Україна, м. Київ 03680 пр. Палладіна 32/34, soloran@ukr.net

Феромагнітні матеріали на основі сполук AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co$) та $(La, Sr)MnO_3$ мають значний науковий і практичний інтерес, що зокрема пов'язано з можливістю їх використання в медицині, енергетиці, в якості магнітних сенсорів, системах магнітного запису та інших галузях. Для практичного застосування цих матеріалів висувається ряд вимог, а саме: необхідно синтезувати нанорозмірні неагломеровані частки з розмірами 5-15 нм, які характеризувалися б малою величиною коерцитивної сили. В той же час для одержання однофазних продуктів часто приходиться проводити термообробку при високих температурах, що призводить до значного збільшення розмірів зерен та не дозволяє одержувати нанорозмірні частки. Одержання необхідних наночастинок у водних розчинах із вузькою дисперсністю по розміру є складною проблемою, так як в таких системах не вдається контролювати процеси зародження, росту часток та дозрівання осаду. Ці процеси важко розділити, що в значній степені призводить до отримання сильноагломерованих структур.

Одним із можливих шляхів одержання феромагнітних неагломерованих наночастинок може бути синтез у неводних розчинах. Використання неводних розчинників може дозволити контролювати процес росту часток, за рахунок утворення комплексів металів, які в свою чергу будуть ізольовані одна від одної в органічній матриці, що буде запобігати їх агломерації.

Тому метою даної роботи було дослідити особливості синтезу феромагнітних матеріалів на основі сполук AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co$) та $(La, Sr)MnO_3$ із неводних середовищ, а також вивчити вплив різних умов синтезу (вихідні компоненти, комплексоутворююче середовище) на фізико-хімічні властивості синтезованих матеріалів.

Отримання зразків проводили за методикою описаною в роботі [1]. Дослідження умов синтезу проводили, використовуючи диференційно-термічний, рентгенофазовий аналізи та ІЧ спектроскопію. Уточнення параметрів елементарної комірки та координат атомів однофазного продукту проводили по методу Рітвельда. Визначення розмірів часток проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу Selmi PEM-125K.

Було проведено синтез з використанням в якості вихідних реагентів як солей хлоридів металів так і нітратів.

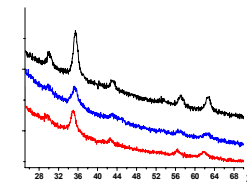


Рис. Рентгенограми порошків феритів типу AFe_2O_4 (1 - $FeFe_2O_4$; 2 - $CoFe_2O_4$; 3 - $MnFe_2O_4$) отриманих з неводних розчинів після термообробки при 200°C.

В якості комплексоутворюючого неводного середовища використовували розчини діетиленгліколю та етиленгліколю. На прикладі сполук AFe_2O_4 та $(La, Sr)MnO_3$ синтезованих з розчину діетиленгліколю проведено дослідження впливу різних вихідних реагентів на агрегацію та розміри нанорозмірних часток. Встановлено, що використання нітратів і хлоридів металів в якості вихідних реагентів, дозволяє одержувати нанорозмірні частки які в процесі синтезу при 200°C мають кристалічну будову (див. рисунок).

Проведено порівняння розмірів часток розрахованих із рентгенографічних і електронних мікроскопічних досліджень. Виявлені відмінності при синтезі наночастинок сполук AFe_2O_4 та $(La, Sr)MnO_3$ з використанням діетиленгліколю та етиленгліколю в якості неводних комплексоутворюючих середовищ.

[1] Daniela Caruntu, Yann Remond, Nam Hawn Chou et al Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. Synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions/Inorg. Chem. 2002, V.41, P.6137-6146.

USE OF SiO₂/C AND SiO₂/M_xO_y/C AS A PROMISING SUPPORTS TO FABRICATE ELECTROCHEMICAL SENSORS

Yoshitaka Gushikem

Institute of Chemistry, State University of Campinas, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil, gushikem@iqm.unicamp.br

Composite materials based on SiO₂ as support have been used taking into account its high mechanical, chemical and thermal resistances. To obtain an electrically conducting matrix, C has been incorporated by co-condensation inside the material by the sol-gel method or by mechanical mixing of the components. The composites obtained, SiO₂/C, have shown good electrical conductivity provided by the interconnected graphite particles inside the matrices. Furthermore, SiO₂/C or post functionalized SiO₂/M_xO_y/C (M= Zr(IV), Nb(V), Sn(IV)) have been prepared and used to prepare electrochemical sensors or biosensors. In a typical example, electrooxidation of H₂AA (ascorbic acid) mechanism on SiO₂/Nb₂O₅/C is schematized in Fig1A. Figure 1B shows the current *i* vs oxidation potential, E/V, and in the inset figure *i* vs [H₂AA]/ μmol l⁻¹ plot. Table 1 summarizes the results obtained with this electrode and other similar carbon ceramic electrodes.

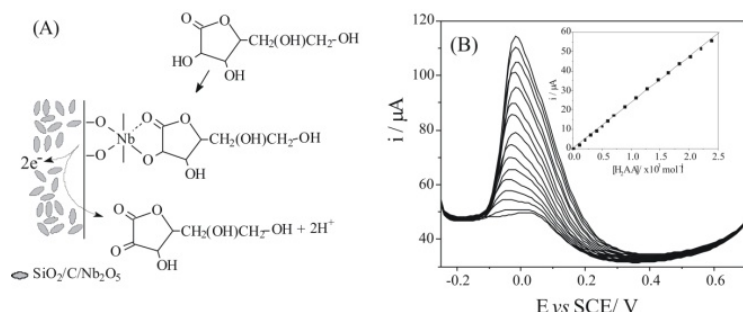


Figure 1. (A) Adsorption of ascorbic acid, H₂AA, on the SiO₂/Nb₂O₅/C electrode surface and electrooxidation. (B) Differential pulse voltammograms at pH 7 in KCl supporting electrolyte. Inset figure: *i* vs [H₂AA] between 9.98 x 10⁻⁵ and 2.38 x 10⁻³ mol l⁻¹.

Table 1: Summary of results obtained using the SiO₂/M_xO_y/C modified electrodes

Material	Mediator	Analytes	Lod ^a /μmol l ⁻¹
SiO ₂ /SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ /C	Meldola's Blue	NADH ^b	0.15 [1]
SiO ₂ /C	CoPc ^c	Oxalic acid	0.58 [2]
SiO ₂ /SnO ₂ /C/SiPic ⁺ Cl ⁻	-	NO ₂ ⁻	3.3 [3]
SiO ₂ /Nb ₂ O ₅ /C	-	H ₂ AA	25.0 [4]

^alimit of detection; ^bnicotinamide adenine dinucleotide; ^cCo(II) phthalocyanine

These carbon ceramic electrodes are mechanically and chemically very stable and have shown high sensitivity in the determination of other analytes such as NADH, oxalic acid and nitrite.

1. T.C. Canevari, R.C.G. Vinhas, R. Landers, Y. Gushikem, Biosens. Bioelectron. **26** (2011) 2402
2. A.Rahim, S.B.A.Barros, L.T. Arenas, Y. Gushikem, Electrochim. Acta **56** (2011) 1256
3. J.Arguello, H.A. Magosso, R.Landers,V.L. Pimentel, Y. Gushikem, Electrochim. Acta **56** (2010) 340
4. L.T. Arenas, P.C.M. Villis, J. Arguello, R.Landers, E.V. Benvenuti, Y. Gushikem, Talanta **83** (2010) 241

СИНТЕЗ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР ФОСФАТОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА И ИХ ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА

Малеваный С.М.,Нагорный П.Г.,Панов Э.В.

Институт общей и неорганической химии РАН

Украины, пр.Палладина32/34,03680,Киев

E-mail: panov@ionc.kar.net

Свойства кристаллов LiMPO₄ (M=Fe, Co, Ni) привлекают к себе внимание в качестве нового катодного материала литий-ионного аккумулятора. В рамках этой группы LiFePO₄ со структурой оливина является наиболее перспективным по ряду функциональных свойств. Это прежде всего высокие (по сравнению с коммерческим материалом LiCoO₂) теоретическая зарядная емкость (170 мАч/г) и потенциал заряд/разряда (3,4В по Li⁺/Li), стабильности термическая и циклируемости. Главные недостатки, усложняющие практическое применение этого материала– низкая электронная проводимость, медленная диффузия лития, низкая воспроизводимость в партии синтезированных образцов по составу и свойствам. Известные и широко применяемые методы синтеза LiFePO₄ (твердофазный, золь-гель, осаждение из газовой фазы и другие) лишь частично снимают указанные недостатки. Это побудило нас изучить возможности синтеза такого электродного материала в солевых расплавах, как в реакционной среде, где мы имеем результаты по синтезу оксидных и фосфатных материалов. Для такого синтеза предложены расплавы, содержащие LiNO₃ (T_{раб}=400 °C), LiCl (T_{раб}=650 - 700 °C), H₂COOLi (T_{раб}=250 °C). Почему в качестве реакционной среды выбраны расплавы неорганических солей? Такой подход позволяет решить сразу несколько задач: жидкофазным синтезом в достаточно мягких условиях получить с высоким выходом хорошо сформированные кристаллы литированных фосфатов LiMPO₄ (M=Fe,Co и др.) в наноразмерном виде. Это возможно благодаря высоким скоростям транспортных и процессов переноса заряда в солевых расплавах, формированию локальных областей пересыщения реагентов из-за высокой растворимости прекурсоров в расплаве при низкой растворимости продуктов синтеза. Предложены 2 схемы синтеза: реакции замещения катиона прекурсора ионном лития и разрыва мостиковой связи O-P-O в ионе P₂O₇⁴⁻. По первой схеме прекурсор HMPPO₄ или NH₄MPO₄ взаимодействует с LiNO₃ в расплаве, по 2-й - реакционно - активная частица O²⁻, образующаяся в расплаве по реакции NO₃⁻ ↔ NO₂⁺ + O²⁻, взаимодействует с прекурсором M₂P₂O₇.

На примере синтеза LiFePO₄ изучены взаимодействия прекурсоров с расплавом, способ выделения осадка из реакционной среды, содержание примесей в осадке, его фазовый состав и морфология. По положению и ширине максимумов на дифрактограммах XRD порошков LiFePO₄ видно, что синтезированы однофазные кристаллы LiFePO₄ со структурой оливина и средним размером (определён по формуле Шеррера) 5 нм (нитратный расплав), 100 нм (LiCl), 20 нм (H₂COOLi). Данные SEM подтверждают наноразмерность синтезированных порошков LiFePO₄ и указывают на склонность их к агрегации. Из синтезированных порошков LiFePO₄ по стандартной технологии изготовлены плёночные катоды. Для этого на алюминиевую фольгу способом spin-coating нанесена суспензия порошка в растворе PVDF, плёнки высушены при 70 °C. Такой катод протестирован методами циклической вольтамперометрии (стационарная ЦВА, скорость поляризации 0,1 мВ/с) и гальваностатических кривых разряда. Кривая ЦВА содержит острые пики при потенциалах 3,5 и -3,4 В (по Li⁺/Li - электроду сравнения). Это означает, что деинтеркаляция/интеркаляция лития в синтезированный катодный материал протекает в узкой области потенциалов и в обратимых условиях. Это свидетельствует о том, что в катодном материале созданы благоприятные условия для диффузионного процесса с участием лития. Разрядные характеристики катода LiFePO₄, снятые в области напряжений 2,5-4,2 В при скоростях 3С, 1С и С/5, имеют пологий участок при 3,3 В с небольшим падением ёмкости, которая при скорости разряда С/5 достигает величины 155 мАч/г.

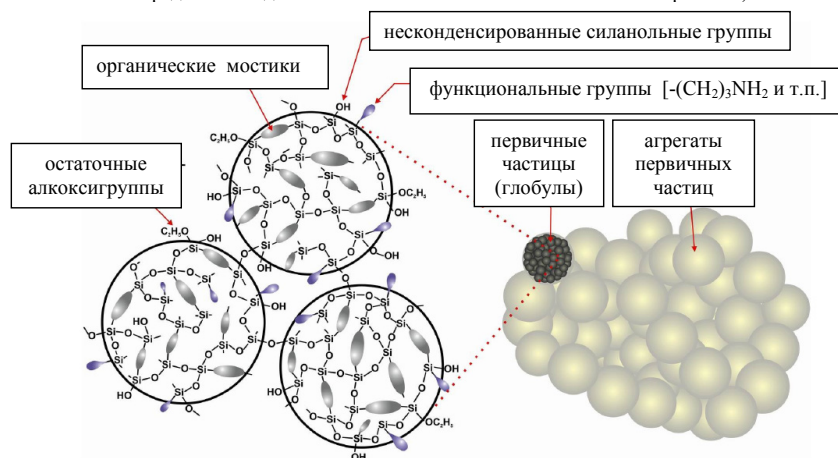
Таким образом, электрохимические свойства катодов из синтезированного нами материала близки к характеристикам катодов, полученных известными методами синтеза, но содержащих в своём составе дополнительно электрон - проводящую добавку, присутствие которой ухудшает диффузионные процессы с участием лития.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Зуб Ю.Л.

Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко, Национальная академия наук Украины,
17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина
e-mail: zub_yuriy@isc.gov.ua

В первой части доклада рассматриваются возможности золь-гель и темплатного методов при получении мезопористых кремнеземов, функционализированных комплексобразующими группами [1]: создание моно- и бифункциональных поверхностных слоев с заданным содержанием функциональных групп; достижение необходимого гидрофобно-гидрофильного баланса; формирование сорбционных материалов с заданными параметрами пористой структуры. На основании данных СЭМ, АСМ и ПЭМ показано, что для таких гибридных органо-неорганических материалов характерна иерархическая структура (ниже она схематически представлена для мостиковых полисилсесквиоксановых ксерогелей).



С использованием данных физических методов (ИК спектроскопии и спектроскопии КР, твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^{31}P , MALDI) и метода металлонда (в ЭПР-спектральном варианте) развиты представления о строении поверхностного слоя в мезопористых кремнеземах, содержащих комплексобразующие группы. На основании результатов неэмпирических квантово-химических расчетов кластеров разного состава обсуждается и конформационное поведение этого слоя.

Во второй части доклада рассматривается влияние состава поверхностного слоя и параметров пористой структуры мезопористых кремнеземов, функционализированных аминными, тиольными, тиомочевинными, (тио)фосфорильными, калексареновыми и др. группами, на их сорбционные свойства по отношению к ионам цезия, серебра(I), кадмия(II), ртути(II), золота(III), РЗЭ(III) и уранил-иона. Сделан вывод, что сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, полученных темплатным методом, определяются, в первую очередь, характером пористой структуры (при концентрации лигандных групп $<2</math> ммоль/г), в то время как для ксерогелей важным фактором является также поверхностная концентрация лигандных групп (выраженная в ммоль/м 2).$

Предложенные гибридные сорбционные материалы дополняют существующую палитру сорбентов и могут быть использованы для эффективного решения конкретных прикладных задач.

Часть этой работы выполнена благодаря финансовой поддержке ГЦНТП «Нанотехнологии и наноматериалы», проект №6.22.5.42.

1. Zub Yu. L. Design of Functionalized Polysiloxane Adsorbents and Their Environmental Applications // Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO) / Eds. P.Innocenzi, Yu.L.Zub and V.G.Kessler. – Springer: Dordrecht. – 2008. – P. 1 – 29.

МЕТАЛОКРАУНИ ТА МОЛЕКУЛЯРНІ ГРАТКИ – НОВІ ТИПИ ДИСКРЕТНИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АРХІТЕКТУР

Фрицький І.О., Голень І.О., Мороз Ю.С., Павліщук А.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01601 Київ, e-mail: ifritsky@univ.kiev.ua

Самоорганізовані координаційні сполуки високого ступеня ядерності, що виявляють специфічну молекулярну топологію (наприклад, гелікати, молекулярні вузли та площини, катенани) привертють значну увагу дослідників, що працюють у галузі супрамолекулярної хімії, інженерії кристалів та молекулярного магнетизму. Чудова здатність певних лігандних систем з визначеною топологією донорних центрів утворювати подібні стабільні супрамолекулярні агрегати у результаті процесів спонтанної самозбірки в одну синтетичну стадію може бути використана для одержання більш складних архітектур.

Одним з найбільш цікавих типів зазначених супрамолекулярних архітектур, які інтенсивно досліджуються протягом останніх 10-15 років, є металокурни та молекулярні решітки. У доповіді повідомляється про синтез, дослідження будови та реакційної здатності одержаних авторами тетраядерних комплексів з топологією $[2 \times 2]$ молекулярної решітки та пента- та гексаядерних металокуранових комплексів. Деякі із синтезованих комплексів містять вакантні донорні атоми, що було використано для одержання комплексів більш високої ядерності та координаційних полімерів. Зокрема, в результаті спонтанної самозбірки трьох молекул тетраядерних $[2 \times 2]$ молекулярних решіток було отримано новий пропелероподібний $3 \times [2 \times 2]$ додекаядерний комплекс нікелю(II), що є першим прикладом реакцій, у яких молекулярні решітки виступають як конструкційні блоки. У результаті реакції пентаядерного аніонного 12-металокуранового-4 комплексу міді(II) на основі малономоногідроксамової кислоти з катіонним комплексом біс(етилендіамін)міді(II) було одержано одновимірний координаційний полімер, що складається з димерних декаядерних металокуранових агрегатів, які виявляються зв'язаними у полімерний ланцюг катіонами $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$. Шляхом утворення аксіальних зв'язків Cu-O. Також було отримано серію двопалубних октаядерних комплексів, утворених у результаті димеризації тетраядерних фрагментів колапованих металокуранів.

У доповіді представлено результати спектральних та магнетохімічних досліджень синтезованих поліядерних сполук. Металокурни та молекулярні решітки можуть знайти застосування у гомогенному та біоміметичному каталізі, а також у біоаналітичній хімії. Зокрема, лантанідвмісні гідроксаматні 15-металокурани-5 виявилися ефективними флуоресцентними маркерами для визначення гепарину.

Неводные растворы, в том числе несимметричных электролитов, представляют несомненный интерес как с точки зрения особенностей межчастичных взаимодействий в ион-молекулярных системах, так и благодаря их широкому практическому применению.

В то же время, возможности современных теорий в прогнозировании термодинамических и транспортных свойств растворов электролитов ограничены, главным образом, простейшими ион-ионными и ион-дипольными моделями. Одна из причин подобного положения заключается в отсутствии детальной информации об энергетике, структуре и динамике ионной сольватации на микроскопическом уровне для многих ион-молекулярных систем при различных параметрах состояния (P, T). Это особенно характерно для электролитных растворов, содержащих соли многозарядных катионов, в том числе переходных металлов.

Цель настоящей работы – развитие модельно-концептуальных представлений о динамике межчастичных взаимодействий и структуре неводных растворов, содержащих двухзарядные катионы, на основании анализа экспериментально установленных закономерностей влияния температуры, природы иона и растворителя на количественные характеристики сольватации, ассоциации и комплексобразования частиц в неводных растворителях различной природы растворителях.

В настоящей работе обобщены результаты многолетнего исследования серии неводных электролитных растворов на основе хлоридов и перхлоратов двухзарядных катионов в ацетонитриле, метаноле, этиленгликоле и диметилсульфоксиде без и в присутствии нейтральных лигандов – этилендиамина и флавонола методами денсиметрии, вискозиметрии, кондуктометрии, дифракции и квазиупругого рассеяния нейтронов и видимой спектроскопии. Для микроскопической интерпретации экспериментальных результатов широко использованы методы молекулярно-динамического (МД) и броуновского моделирования и квантово-химические расчеты.

К числу важнейших результатов работы можно отнести следующие.

1. Предложен, апробирован, программно реализован и успешно использован обобщенный метод математической обработки концентрационных зависимостей молярной электрической проводимости и вязкости растворов несимметричных электролитов с учетом ионных равновесий любой сложности. С использованием предложенного метода получены надежные данные по термодинамическим константам ионной ассоциации и комплексобразования, а также предельные молярные ионные проводимости и коэффициенты В уравнения Джонса-Дола.

2. Развита теория кинетической сольватации Самойлова в применении к неводным электролитным растворам и широкому набору структурно-динамических характеристик. В рамках развитого подхода предложена новая структурно-динамическая характеристика сольватации ионов. Показано, что интенсивность динамических ион-молекулярных корреляций в пределах первой сольватной оболочки двухзарядных катионов существенно зависит от степени переноса электронной плотности с молекул растворителя на сольватируемый катион.

3. По результатам детального анализа квазиупругого рассеяния нейтронов и комплементарного МД моделирования на примере метанола и диметилсульфоксида и растворов хлорида никеля в них установлены модели трансляционной диффузии молекул растворителя в исследованных растворах. В частности установлено, что в диметилсульфоксиде реализуется преимущественно коллективный характер молекулярной диффузии, тогда как для метанола характерны два механизма, коллективный и индивидуальный; вклад первого увеличивается с понижением температуры и увеличением концентрации электролита.

4. Установлено, что первая координационная сфера двухзарядных катионов в присутствии нескольких разных лигандов (однозарядные анионы, молекулы растворителя, монодентатные нейтральные лиганды) определяется не только конкуренцией электростатических и ковалентных взаимодействий, но и динамической устойчивостью молекулярной структуры растворителя и образуемых комплексов.

In this report, a review concerning the state of “bare” (unmodified) fullerenes in different solvents is given.

Polar solvents, saturated hydrocarbons, and some other liquids, where the solubility is negligible, can be classified as “poor” solvents. The solvents where the solubility is within the range of $(0.002-0.07) \text{ mol dm}^{-3}$ can be conventionally named as “good” ones. To such solvents belong benzene, toluene, xylenes, carbon disulfide, tetralin, 1,2-dichlorobenzene, 1-methylnaphthalene, 1-phenylnaphthalene, and some others. The so-called reactive solvents, mainly nitrogen-containing ones, are not considered in this review.

In “poor” solvents, such as DMSO, methanol, ethanol, acetonitrile, acetone, benzonitrile, and other polar solvents, colloidal dispersions of fullerenes C_{60} and C_{70} can be obtained. They are typical organosols; the particles are negatively charged and have the size of $\approx 10^2 \text{ nm}$ order of magnitude. These sols can be readily obtained using either condensation or dispersion.

Aqueous fullerene dispersions behave as typical hydrophobic sols: they have an expressed polydisperse character (observed at all the methods of preparation), the size distribution depends on the preparation procedure, and the crystallization rate of particles transferred from an organic solvent to water is high. The coagulation by electrolytes is of threshold character; the hydrosols obey the Schulze-Hardy rule and DLVO theory. The values of the Hamaker constant for fullerene-fullerene interaction in water, estimated by different authors, are within the range of $A_{\text{FWF}}^* = (1.5-15) \times 10^{-21} \text{ J}$. The origin of the negative charge of fullerene colloidal particles in water, the possibility of the existence of single C_{60} molecules in water, and the nature of stability factors are discussed.

The state of fullerenes in the mixtures of “good” solvents with polar ones is of intermediate character, depending on the solvent composition. Some authors underline that the transformation of molecular solutions to aggregates (clusters) is possible only above an onset values of concentration and relative permittivity.

In “good” solvents, the character of aggregation processes strongly depends on the method chosen for preparing of solutions (equilibrium or non-equilibrium procedures). Stirring and especially sonication can result in appearance of oversaturated solutions. In any case, the formation of at least small aggregates of fullerenes in “good” solvents is confirmed in the majority of publications.

According to the recent data, even small admixtures of fullerenes can influence the density, relative permittivity, and ordering of some aromatic non-polar solvents at the common temperatures. This is in line with the substantially negative values of the entropy of solvation and dissolution of fullerenes in “good” solvents, indicating the solvophobic type of solvation. On the other hand, judging from the data available, the C_{60} - C_{60} disperse interactions in liquid media should be very strong.

The last-named attraction, together with solvophobic interactions allow returning to the consideration of C_{60} (C_{70} , etc.) molecules as colloidal (or sub-colloidal) species, inclined to aggregation. From this point of view, even the fullerene solutions in “good” solvents are not true molecular, but rather colloidal ones. The solvophobic effect, in concert with the van-der-Waals attraction, seem to be driving forces of permanent (though sometimes very slow) aggregate formation, analogous to coagulation of nano-sized particles of common solvophobic colloidal systems. Further study of such solutions as lyophobic, i.e., thermodynamically unstable dispersed systems, is necessary.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ – НАНОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Русакова Н.В., Коровин Ю.В.

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

Льютдорфська дорога 86, 65080 Одеса, Україна

e-mail: lanthachem@ukr.net

В настоящее время одним из актуальных научных направлений одновременно физических, химических и биологических исследований является поиск новых высоколюминесцентных комплексов соединений как активных компонентов супрамолекулярных наноматериалов. Последние находят применение в различных областях, в частности, в медицине (флуоресцентная диагностика, фотодинамическая терапия), химии и биологии в качестве сенсоров и маркеров, при изготовлении оптических материалов и т.д. Одними из таких типов наноконструктивных материалов являются гибридные органо-неорганические соединения на полимерных и/или неорганических носителях. Гибриды могут быть получены непосредственно абсорбцией и внедрением органических частиц в структуру неорганического носителя или инкапсулированием их, например, в ячейки цеолита. Альтернативный метод состоит в закреплении органического компонента на неорганических или органических носителях. Эффективным инструментом для получения новых гибридных материалов является золь-гель метод, который позволяет проводить синтез в мягких низкотемпературных условиях с дальнейшей модификацией органическими лигандами или металлокомплексами. Это позволяет получать материалы, в которых реакционные центры практически однородно распределены в химически инертной матрице.

Известно, что на роль эффективно люминесцирующих обоснованно претендуют соединения лантанидов. Синтез люминесцентных материалов на их основе, как правило, предполагает сенсификацию центров излучения соответствующим окружением, поскольку возбуждение ионов лантанидов Ln^{3+} за счет собственного поглощения недостаточно эффективно, как в связи с запретом, налагаемым правилом Лапорта на f-f-переходы в центрально-симметричных полях, так и в связи с экранированием валентных 4f-орбиталей электронами 5s- и 5p-уровней с большей энергией. Таким образом, роль супрамолекулярных ансамблей в сенсификации 4f-люминесценции состоит в поглощении и передаче энергии возбуждения на резонансные уровни ионов лантанидов, а твердая матрица позволяет минимизировать безызлучательные потери энергии на высокочастотных колебаниях (O-H, C-H) молекул растворителя. Преимуществом гибридных материалов на основе лантанидсодержащих комплексов в сравнении с известными ранее материалами является возможность существенно повысить квантовый выход 4f-люминесценции при той же концентрации излучающих (т.е. лантанидных) центров.

Органо-неорганические материалы могут быть как гомо-, так и гетероядерными, т.е. содержать различные ионы лантанидов. Такого рода гетероядерные комплексы интересны, во-первых, в теоретическом плане, поскольку на проявление спектрально-люминесцентных свойств в них влияет не только химическая природа органического лиганда, но и тип металл-металлической пары. Во-вторых, экспериментально определено, что гетероядерные комплексы характеризуются набором полезных физико-химических свойств (прежде всего, люминесцентных и магнитных), которые обуславливают перспективу их использования. А именно, перспектива проведения соответствующих исследований для нужд, например, биомедицинской отрасли, обусловлена тем, что в ближнем ИК-спектральном диапазоне фоновый сигнал от биообъектов минимален, кроме того, ИК-люминесценцию можно возбудить длинноволновым нежестким светом. Например, перспективными являются материалы на основе соединений иттербия, неодима и эрбия, которые имеют характеристическую эмиссию, соответственно, при 980, 1060 и 1530 нм. Именно такие материалы можно эффективно использовать при люминесцентной диагностике (биомаркирование), в процессах передачи и воспроизведения биоизображений. В конечном итоге, разработка и получение таких ИК-излучателей позволит не только внести вклад в понимание фундаментальных основ направленного синтеза наноматериалов, но и эффективно использовать их в различных областях науки и современной технологии.

В докладе авторами особое внимание уделено комплексным соединениям лантанидов с функционализированными порфиринами и калликс[4]аренами.

N- И O- СОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

просп. акад. Палладина 32/34, Киев-142, 03680, Украина; e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

Развитие гетерогенной координационной химии позволяет создавать уникальные катализаторы для альтернативной электрохимической энергетики. Одно из ее направлений - функциональное использование координационных соединений как прекурсоров для целенаправленного синтеза селективных гетерогенных электрокатализаторов.

В качестве эффективных катализаторов электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) обычно применяют платину, пирополимеры N_4 -комплексов или оксидные соединения (шпинели 3d-элементов), нанесенные на углеродные носители. Такие катализаторы обладают стабильными и высокими электрокаталитическими характеристиками, однако стоимость платины и N_4 -комплексов на основе фталоцианинов и порфиринов в настоящее время достаточно велика.

Использование координационных соединений 3d-элементов, как прекурсоров катализаторов ЭВ O_2 позволяет создать более дешевые катализаторы и заменить известные дорогостоящие. Их координационные узлы (центры), представляющие собой ион металла, окруженный определенным количеством донорных атомов лигандов при некоторых условиях могут встраиваться в поверхность носителя и образовывать активные центры в электрокатализаторе, которые будут представлять собой микро- или наноструктуры. Разнообразие координационных соединений позволяет на поверхности углеродного носителя формировать структуры активные в реакции ЭВ O_2 как подобные пирополимерам N_4 -комплексам, так и различным оксидам. Причем наиболее перспективны координационные соединения, содержащие в своей структуре кислород и азот.

Нами были исследованы некоторые ряды координационных соединений с 3d-элементами: азотсодержащие (фталоцианиновые, фенантролиновые, бипиридиловые, гетерометаллические с аминными лигандами), кислородсодержащие (аминоэтилатные, амринооксалатные, аминоацетатные) и смешанные азот- и кислородсодержащие, установлена природа активных центров образуемых при синтезе как электрокатализаторов ЭВ O_2 .

Азотсодержащие координационные соединения переходных 3d-металлов, как моноядерные так и гетерополиядерные, имеющие координацию центральных атомов с лигандами через азот, образуют в инертной атмосфере при 700-800°C электрокаталитически активный материал, содержащий металл-азот-углеродные продукты пиролиза с активными центрами (MN_xC_y) или активными структурами $M(1)M(2)N_xC_y$ из гетерополиядерных комплексов, которые аналогичны продуктам пиролиза N_4 -комплексов.

В случае нанесения прекурсоров на поверхность углеродного носителя, образуются электрокаталитически активные центры химически связанные с поверхностными атомами углерода. Показано, что электрокаталитическая активность синтезированных электрокатализаторов зависит от природы 3d-элемента, а присутствие в электрокатализаторе меди или кобальта, как основного компонента, в паре с другим 3d-элементом усиливает электрокаталитический эффект ЭВ O_2 .

Установлено, что гетерополиядерные кислородсодержащие координационные соединения 3d-элементов, имеющие координацию центрального атома с лигандом через кислород, образуют в процессе пиролиза (400-700°C) активные структуры в виде оксидных соединений общей формулы $M(1)_mM(2)_nO_x$ как нестехиометрического так и стехиометрического состава, отвечающего шпинелям или перовскитам, в зависимости от лигандного окружения и термической устойчивости комплексов. В случае если атомы металлов в комплексах связаны между собой мостиковыми атомами кислорода, образуются, как правило, стехиометрические оксидные активные центры $M(1)_mM(2)_nO_x$ с высокой активностью в реакции ЭВ O_2 . Если центральные атомы находятся на большом расстоянии друг от друга, образуются смешанные оксидные структуры с низкой активностью.

N- или O- содержащие координационные соединения с сульфоновыми заместителями, сульфогруппами или серосодержащими лигандами снижают активность синтезированных электрокатализаторов в реакции ЭВ O_2 или отравляют их из-за наличия серы. Присутствие хрома ухудшает электрокаталитические характеристики в ЭВ O_2 .

Проведенные исследования показали перспективность целенаправленного синтеза электрокатализаторов ЭВ O_2 на основе установленных закономерностей подбора прекурсоров – N- и O-содержащих координационных соединений 3d-элементов.

ПОКРИТТЯ СКЛАДНИМИ ОКСИДАМИ НА АЛЮМІНІЇСахненко М. Д., Вєдь М. В., Лісачук Г. В., Резинкін О. Л., Боговяленська О. В., Баніна М. В.,
Проскурін М. М.Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
м. Харків, вул. Фрунзе, 21, e-mail: samara@kpi.kharkov.ua

Розробка теоретичних підстав та методології електрохімічного синтезу наноструктурованих плівок є актуальним напрямком сучасної інженерії поверхні для створення новітніх та удосконалення існуючих технологій електросинтезу матеріалів нового покоління із заданими фізико-хімічними властивостями. Одним з перспективних напрямків є використання сегнетоелектриків, спонтанна електрична поляризація, модуль і просторова орієнтація яких можуть бути змінені під дією зовнішнього електричного поля. Такі властивості тонких сегнетоелектричних плівок знаходять застосування при створенні пристроїв енергонезалежної пам'яті, приймачів інфрачервоного випромінювання, оптичних процесорів, хвилеводів та ін. При такому розмаїтті унікальних властивостей сегнетоелектрики дотепер набули лише вузького застосування в мікроелектроніці тому, що практичне їхнє використання виявилось неможливим через відсутність технології одержання тонкопліткових сегнетоелектричних матеріалів високої якості з відтворюваними властивостями. Така технологія відкриває можливість створення цілого ряду нових пристроїв, а з іншого боку – дозволяє уникнути ненадійних гібридних конструкцій з високою вартістю. Відомо, що фізичні властивості плівки істотно залежать від стану її поверхні, стехіометрії, кристалічності, щільності, мікроструктури, тобто, від методів одержання. Одним з перспективних є одержання сегнетоелектричних плівок методом електросинтезу у високоенергетичних полях, що ґрунтується на явищі анодного так званого МДО – мікродугового окислювання.

Покриття складними оксидами отримано на зразках з алюмінію в гальваностатичному режимі з водних розчинів електролітів за присутності $Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$ – нанодисперсної керамічної речовини. Використання алюмінію та електрохімічний метод одержання сегнетоелектричних плівок дозволяє керувати властивостями покриттів внаслідок інкорпорації наночастинок диспергованого сегнетоелектрика в інертну матрицю Al_2O_3 . Визначено, що на початковій стадії процесу окислювання утворюється бар'єрний шар Al_2O_3 , а на стадії іскріння залежно від часу обробки формується оксидна плівка товщиною до 50 – 100 нм, поруватість якої можна змінювати варіюванням густини струму. Наявність у розчині частинок або аніонів іншої природи, які включаються до структури покриття, приводить до зміни не тільки хімічного складу, а й умов формування оксиду, оскільки легування зони об'ємного заряду змінює властивості покриття.

Формувальні залежності у досліджених електролітах не відрізняється від загальноновідомих. З додаванням $Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$ геометрія залежностей не змінюється, однак напруга іскріння та кінцева зменшуються майже на 50 В внаслідок включення нанорозмірних частинок до оксидного шару. На наш погляд, формування покриттів відбувається за електрохімічно-електрофоретичним механізмом, внаслідок чого $Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$

включаються до складу оксидної плівки. Хімічний склад поверхні визначали за допомогою аналізу характеристичного рентгенівського спектра, що реєстрували за допомогою енерго-дисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Визначено вплив складу електроліту та режимів електролізу на елементний та кількісний склад покриттів, візуалізацію яких та дослідження морфології поверхні зразків здійснено з використанням скануючої електронної мікроскопії (Рис.). Сформовані покриття мають високу електричну

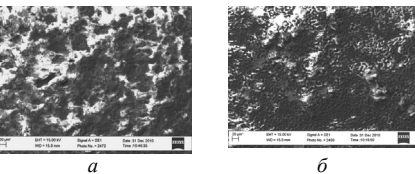


Рис. Мікрофотографії поверхні зразків після МДО в електроліті з $Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$, концентрацією 100 г/л (а) та в декантованому розчині (б)

міцність $(3,5-5,5) \cdot 10^7$ В/м та виявляють властивості активних діелектриків [2].

Список літератури: 1. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков/ С. С. Горелик, М. Я. Дашевский – М.: МИСИС.– 2003.– 480 с. 2. Патент на корисну модель № 52663 Україна. МПК C25D 11/00 Спосіб одержання покриттів активними діелектриками на сплавах алюмінію та титану / М. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, О. В. Боговяленська, М. В. Баніна, Т. П. Ярошок, О. Л. Резинкін; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". –u2010 00064; заявл. 11.01.2010; Опубл. 10.09.2010, Бюл. № 17.

ЗОНДИРОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АМИНОКРЕМНЕЗЕМОВИ.В. Христенко¹, А.Ю. Барабан¹, О.С. Ткаченко¹, В.Н. Зайцев², Ю.В. Холин¹¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022
kholin@univer.kharkov.ua²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60, Киев,
01017 zaitsev@univ.kiev.ua

Аминокремнеземы – наиболее распространенный тип органо-кремнеземных гибридных материалов. Их получают как силанизацией поверхности кремнезема, так и с помощью золь-гель синтеза. На характеристики приповерхностного слоя и реакционную способность введенных в состав материалов аминогрупп влияют химическая неоднородность, неоднородность топографии и состояние гидратации поверхности. Вследствие взаимодействия амино- и силанольных групп с возникают водородные связи и солеподобные структуры, что меняет полярность среды в приповерхностном слое по сравнению с немодифицированным кремнеземом. Неоднородная топография может вызывать энергетическую неоднородность поверхности и проявление эффектов кооперативности при связывании «лигандов» (малых молекул, ионов) поверхностными активными центрами.

В докладе представлены результаты зондирования поверхности аминокремнеземов, полученных по разным методикам (силанизация различных образцов кремнеземов; золь-гель синтез в отсутствие и в присутствии катализатора гелеобразования при варьированных соотношениях тетраэтоксилана и 3-аминопропилтриэтоксилана, мощности и времени действия микроволнового излучения при высушивании геля). В качестве зондов использовали сольватохромные бетаиновые индикаторы Райхардта (2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят (индикатор I, $pK_a = 8.64$), 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят) (индикатор II, $pK_a = 4.78$), ионы H^+ и Cu^{2+} .

Результаты зондирования поверхности индикаторами I и II указывают на многообразие типов микроокружения зондов в приповерхностном слое аминокремнеземов и присутствие на поверхности областей, существенно различающихся по полярности и кислотности. Для приповерхностного слоя аминокремнеземов нормализованные параметры полярности среды E_T^N , как правило, намного ниже, чем для воды и близки к величинам E_T^N , характерным для полярных органических растворителей. Учитывая высокую полярность поверхности немодифицированных кремнеземов и наличие в приповерхностном слое цвиттер-ионных структур, этот результат является довольно неожиданным. По результатам зондирования поверхности ионами H^+ и Cu^{2+} установлено, что на процессы связывания зондов влияют эффекты кооперативности и энергетической неоднородности. При этом для материалов, полученных с помощью золь-гель синтеза эти эффекты проявляются заметно слабее, чем в случае поверхности модифицированных кремнеземов. Полная гидратация поверхности аминокремнеземов нивелирует проявление указанных эффектов и ведет к повышению полярности приповерхностного слоя.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИОКСИДНЫХ
НАНОСТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ ГАЗОВЫХ ПОЖАРНЫХ
ИЗВЕЩАТЕЛЕЙ**

А.В. Прусский¹, В.Д. Калугин^{2,3}, А.Ю. Войтов⁴, М.В. Кустов²

¹Институт государственного управления в сфере гражданской защиты Национального университета гражданской защиты Украины,

ул. Вышгородская, 21, Киев, 04074, Украина, e-mail: a_prusskiy@iu.ua

²Национальный университет гражданской защиты Украины,

ул. Чернышевского, 94, Харьков, 61023, Украина

³Научно-исследовательский институт химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина,

пл. Свободы, 4, Харьков, 61077, Украина

⁴НПП ООО «Газтехника», г. Харьков

Самый эффективный способ обнаружения очага возгорания основан на контроле химического состава среды по газообразным продуктам пиролиза (CO, CO₂, H₂, CH₄ и т.д.) твердых горючих материалов (ТГМ). В этом случае используют газовые пожарные извещатели (ГПИ) с датчиками (сенсорами) с высокой чувствительностью и селективностью на газообразные продукты пиролиза.

Сопоставительный анализ разных (по датчикам) типов газовых сенсоров по чувствительности показал, что лишь полупроводниковые сенсоры имеют динамический диапазон по концентрации выявляемых компонент на четыре порядка. Нами установлено, что полупроводниковые чувствительные элементы (ПЧЭ) могут иметь различное конструкционное исполнение, что, в свою очередь, существенно влияет на их технические характеристики. На основе сопоставительного анализа аналитической эффективности рассмотренных конструкций ГПИ с ПЧЭ в качестве сенсора в работе предлагается датчик с полупроводниковым чувствительным элементом спиралевидного типа (ППЧЭ СТ). Он создан на базе доступных и дешевых материалов (оксидов: SnO₂, In₂O₃, Al₂O₃, TiO₂) и без использования (в качестве катализаторов адсорбции молекул газов) благородных металлов (Pt, Ru, Au и др.), в отличие от аналогичных конструкций зарубежных фирм, и имеет наилучшие показатели по чувствительности и инерционности срабатывания.

Формирование микрослоев металлов (Sn, In) проводится методом электролитического восстановления Me⁺-ионов (Me⁺+ne→Me⁰) из водных растворов электролитов (SnSO₄, In₂(SO₄)₃) на (Ni-Cr) микроспираль – в электролизёре - капле. При последующем термоотжиге в атмосфере воздуха или в потоке кислорода образуются наноструктурированные субмикроструктурные слои оксидов SnO₂, In₂O₃, электросопротивление которых велико, а эксплуатационный ресурс (как чувствительных масс сенсоров) оказывается низким. Плёнки таких слоёв оксидов оказываются химически нестабильны в среде восстановительных или окислительных газов, поэтому нами предложено защищать их микрослоями TiO₂ и использовать суспензированные Al₂O₃-частицами (d < 100 нм) растворы электролитов лужения и индирования. TiO₂-слои формируют методом термолитиза, а Al₂O₃-микрочастицы наносятся электрофоретически в процессах электролиза растворов солей SnSO₄ и In₂(SO₄)₃. На основе лабораторных исследований процесса получения ППЧЭ СТ для ГПИ реализован алгоритм проведения технологического процесса формирования на спиралевидном каркасе с Al₂O₃-микрочастицами субмикроструктурной полиоксидной структуры типа Al₂O₃/(SnO₂, In₂O₃, TiO₂). Сформированная полупроводниковая чувствительная масса датчика составляет ≈ 20–25·10⁻⁹ кг (20–25 мкг).

Чувствительность структур ППЧЭ различной объёмной формы к адсорбции газообразных продуктов пиролиза ТГМ, пожаровзрывоопасных газов, паров органических и токсичных веществ оценивали величиной параметра U_c/S_ч (U_c – аналитический сигнал; S_ч – площадь чувствительного элемента). Установлено, что наилучшей чувствительностью обладает датчик с ППЧЭ СТ, поскольку для этой конструкции величина (U_c/S_ч) превышает подобную для датчика с ППЧЭ типа «Бусинка» практически в 10 раз, а для датчика с пленочным ППЧЭ почти в 20 раз. Значимое расхождение величин U_c/S_ч для различных конструкций ППЧЭ можно объяснить образованием поверхностью – объёмных структур (центров адсорбции молекул CO) различной активности.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АССОЦИИ В РАСТВОРАХ
1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Черножук Т.В., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Tanja.V.Chernozhuk@univer.kharkov.ua

Теоретическое описание количественных характеристик иной ассоциации в ион-молекулярных системах продолжает оставаться нерешенной проблемой современной химии растворов. Наиболее общий подход на уровне МакМиллана-Майера позволяет трактовать электролитный раствор как ионную плазму, погруженную в диэлектрический континуум. В рамках такого подхода выражение для константы ионной ассоциации определяется двумя факторами, аналитическим видом парного межмолекулярного потенциала и критерием образования ионной пары. И если касательно последнего вопрос в теории растворов можно считать решенным, то корректный учет межмолекулярных взаимодействий с учетом сольватационных эффектов остается одной из важнейших проблем теоретического описания электролитных растворов.

Все известные модельные межмолекулярные потенциалы представляют, как правило, в виде суммы кулоновской и короткодействующей составляющей, косвенно учитывающей сольватационные эффекты при сближении ионов на расстояния, сопоставимые с размером их сольватных оболочек.

Целью настоящей работы было исследование короткодействующих эффектов сольватации и их вклад в межмолекулярную ассоциацию для ряда 1-1 электролитов как в протонных, так и в апротонных неводных растворителях. В работе были использованы собственные и литературные данные по константам ассоциации для определения квадратичного некулоновского короткодействующего потенциала (d_{+-}), а также изменение молярной свободной энергии (A_{ij}) при вытеснении растворителя из перекрывающихся сольватных оболочек в объемный растворитель в рамках модельного потенциала Раманасана-Фрийдмана

$$U_{ij}^*(r) = COR_{ij}(r) + CAV_{ij}(r) + GUR_{ij}(r), \quad GUR_{ij}(r) = A_{ij} V_{(+)}(R_{i+}, R_{j-}, r) / V_s.$$

В этом потенциале составляющая COR описывает квантовые эффекты при перекрывании электронных оболочек ионов, составляющая CAV учитывает локальные изменения диэлектрической проницаемости вокруг иона, а вклад GUR описывает энергетику перекрывания сольватных оболочек ионов в случае, если два иона приблизились друг к другу на расстояние меньше, чем радиусы их сольватных оболочек, $V_{(+)}$ – объем перекрывания сольватных оболочек, V_s – молярный объем растворителя. Методика определения значений A_{ij} из экспериментальных данных по константам ионной ассоциации предложена нами ранее [1].

Установлено, что квадратичный потенциал (d_{+-}) сильно зависит от растворителя и размера иона, в то время как параметр A_{ij} демонстрирует значительно более слабую зависимость. Это качество является важной возможностью для прогнозирования величин A_{ij} , а следовательно и констант ионной ассоциации для широкого спектра электролитов в данном растворителе по ограниченному набору экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Калугин О.Н., Афанасова Т.В., Колесник Я.В. Новый способ определения параметров перекрывания косфер Герни ионов потенциала Раманасана-Фрийдмана в приближении МакМиллана-Майера // Вестник ХНУ. - 2000, № 495. - с.85-91.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ZnS ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ РАСТВОРОВСофронів Д.С.¹, Кисиль Е.М.¹, Катрунов К.А.², Матейченко П.В.³,¹ ГНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, 61001, Україна, г. Харків, пр-т Лєніна, 60² Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, 61001, Україна, г. Харків, пр-т Лєніна, 60³ Інститут монокристалів НАН України, 61001, Україна, г. Харків, пр-т Лєніна, 60
sofronov@isc.kharkov.com

Соединения сульфидов металлов привлекают к себе все больше внимания вследствие потенциальной возможности применения их в полупроводниковой технике, микро- и наноэлектронике. Это обусловлено уникальными свойствами этих полупроводниковых материалов, которые во многом определяются размерами частиц и морфологией поверхности, зависящими от условий синтеза халькогенидов. Поэтому проблема синтеза с заданными функциональными свойствами стоит в ряду важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения.

В работе исследовано влияние условий осаждения частиц ZnS из тиомочевинных растворов на их морфологию. В качестве прекурсора цинка использовали 0,01, 0,1 и 1M растворы нитрата цинка. Температура осаждения 70-90°C.

Установлено, что независимо от температуры и концентрации раствора нитрата цинка на первых этапах синтеза наблюдается формирование белого мелкодисперсного осадка, который по данным электронной микроскопии представляет собой агломерированные частицы сферической формы с размерами агломератов 200-500 нм (рис.1 а). Увеличение времени синтеза (более 30-40 минут) приводит к формированию желтого порошка, который по результатам электронной микроскопии представляет собой игольчатые шестигранные частицы длиной до 1 мкм и диаметром порядка 50 нм (рис.1 б). По данным рентгеноструктурного анализа желтый ZnS образует структуру вюрцита. Проведение синтеза в условиях МВ активации во всех случаях, независимо от температуры и концентрации исходных компонентов в растворе, способствовало формированию рентгеноаморфного осадка, аналогичного синтезируемому в традиционных условиях в начальный период времени.

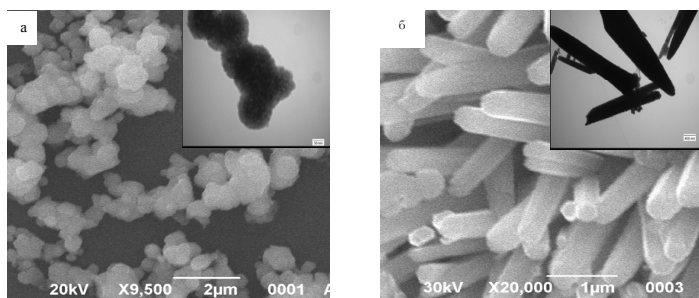


Рис. - Микрофотографии порошков ZnS, полученных из: а – 0,1 % р-р в течение 20 минут при 70°C; б – 10% р-р в течение 60 минут при 90°C.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНА ЛИТИЯ НА ЭНЕРГИЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

Корсун А.Н., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина,
oleksandr.korsun@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) и функциональные материалы на их основе представляют несомненный интерес для современной физико-неорганической химии ввиду широкого применения, в первую очередь, в конструировании электротехнических устройств [1]. Для изучения объектов на основе УНТ на первый план выходят методы квантовой химии, что обусловлено сложностью применения известных физических методов исследования к данным материалам, а также низким уровнем надежности получаемых экспериментальных данных. Использование современных методов квантовой химии позволяет с высокой степенью точности получать практически необходимые данные по структурным, энергетическим и электронным характеристикам наноматериалов.

В настоящей работе выполнено квантово-химическое моделирование энергии и электронной структуры чистых одностенных УНТ, а также соответствующих трубок с катионом Li^+ внутри. Для исследования были выбраны ахиральные УНТ с топологиями зигзаг (26,0) и кресло (15,15). Рассматриваемые УНТ обладают очень близким значением радиуса, но принципиально различным типом проводимости: зигзаг (26,0) – полупроводник; кресло (15,15) – проводник.

Квантово-химические расчеты были выполнены псевдопотенциальным методом функционала плотности BLYP&TM в базе плоских волн с помощью программного пакета CPMD [2]. Для моделирования сопряженной системы π -связей к нанотрубкам были применены квазидомерные периодические граничные условия. Представление электронной плотности объектов осуществлялось с учетом распределения Ферми-Дирака в рамках функционала свободной энергии электронов [3]. Оптимизация электронной плотности выполнялась путем диагонализации матрицы Кона-Шема методом Ланцоша. В расчетах были учтены дисперсионные поправки для всех типов межатомных взаимодействий согласно [4]. Рассмотрение электронной структуры осуществлялось как в центре, так в других точках зоны Бриллюэна. Набор специальных точек задавался с помощью сетки Монхорста-Пака [5].

На основании результатов квантово-химических расчетов выполнено детальное обсуждение влияния положения катиона Li^+ относительно оси УНТ с заданной топологией на профиль поверхности потенциальной энергии систем УНТ – Li^+ , а также на электронную структуру УНТ. Полученные данные предложено использовать для построения новых и валидации существующих моделей силовых полей для классического молекулярно-динамического моделирования растворов литиевых солей внутри УНТ.

[1] B. Landi, M. Ganter, C. Schauerman, C. Cress and R. Raffaele, J. Phys. Chem. C 112, 7509 (2008).

[2] CPMD V3.13, Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.

[3] A. Alavi, J. Kohanoff, M. Parrinello and D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. 73, 2599 (1994).

[4] S. Grimme, J. Comp. Chem. 27, 1787 (2006).

[5] H. Monkhorst and J. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).

Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А.
Институт общей и неорганической химии НАН Украины. пр.Палладина 32/34,
03680 Киев -142, gerasimc@bigmir.net

Для газофазного формирования НС в качестве прекурсоров использовали ацетилацетонаты (пентадионаты -2,4) (аа): индия, цинка, железа, никеля. Тонкие плёнки осадков НС оксидов металлов получали как плазмохимическими методом так и методом спрей пиролиза. Полученные образцы пленок были исследованы с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX.), позволившей непосредственно оценить элементный состав и структуру оксидного слоя.

Проведенные исследования образцов пленок, полученных осаждением и соосаждения оксидов из газовой фазы β -дикетонатных прекурсоров позволили высказать следующие выводы.

При получении НС из газовой фазы с использованием нескольких прекурсоров с близкими физико-химическими характеристиками (летучестью и термической устойчивостью), может существенно измениться морфология покрытий по сравнению с покрытиями, получаемыми осаждением из отдельных прекурсоров. Результаты изучения такой морфологии для образцов, полученных плазмохимическим соосаждением на кремниевой подложке из смеси ацетилацетоната цинка и железа показали, что имеет место нанокристаллизация сложного оксида $ZnFe_2O_4$. Фракальная углеродсодержащая фаза малосущественна и локализуется вокруг наноагрегатов.

Рассмотрены покрытия, полученные совместным осаждением β -дикетонатов индия и никеля. Эта пара прекурсоров существенно отличается физико-химическими характеристиками. Совместное осаждение оксидов индия и никеля не приводит к образованию каких-либо интероксидных кристаллитов, а образование массива NiO и сфероидных частиц In_2O_3 происходит независимо друг от друга. Массив In_2O_3 состоит из одинаковых сфероидных частиц, хаотически расположенных на подложке. Массив же NiO может рассматриваться как хаотически сращиваемые кубические нанокристаллы.

На рис. приведено изображение участка такого образца.

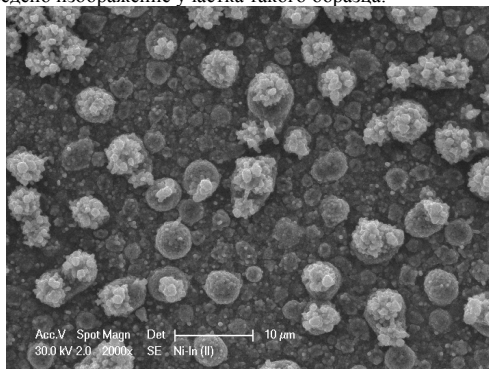


Рис. SEM – изображение образца покрытия полученного совместным осаждением β -дикетонатов индия и никеля.

Исследование показало, что морфология наноструктур, образуемых при соосаждении из прекурсоров, отличающихся по физико-химическим свойствам, формируется независимо для каждого из компонентов и формируются смешанные наноструктуры при соосаждении из прекурсоров с близкими свойствами.

Механизм образования наноструктур не зависит от способа осаждения (РА CVD или спрей-пиролиз). От модификации CVD зависит только интенсивность осаждения, т.е. концентрация нано-островных образований на единицу площади подложки.

Базаров Б. Г., Гроссман В. Г., Базарова Ж. Г.
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская федерация, 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: grossmanv@mail.ru

Соединения на основе оксида бора были предметом возрастающего интереса в течение последних лет. Этот интерес связан, прежде всего, с превосходными нелинейнооптическими свойствами. КАВО хороший нелинейнооптический кристалл, способный эффективно генерировать глубокое УФ-излучение. Данный борат кристаллизуется в пространственной группе $R321$. Параметры элементарной ячейки: $a=0.855800$ (2) нм и $c=0.845576$ (3) нм [2].

Целью нашей работы является получение новой группы нелинейнооптических боратов состава $MeLiAl_2B_2O_7$ (Me = K, Rb, Cs, Tl, Ag).

В качестве исходных реактивов использовали $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.), H_3BO_3 (ос.ч.), $TiNO_3$ (ч.д.а.), $Ag(NO_3)_3$ (ч.д.а.), Rb_2CO_3 (х.ч.), K_2CO_3 (х.ч.), Li_2CO_3 (х.ч.), $CsNO_3$ (ч.д.а.), Na_2CO_3 (х.ч.).

$MeLiAl_2B_2O_7$ (Me = K, Rb, Cs, Tl, Ag) получали спеканием стехиометрических смесей Li_2CO_3 , $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, H_3BO_3 и соли соответствующего одновалентного металла. Отжиг смесей проводили ступенчато для того, чтобы избежать выброс реактивов из-за энергичного выделения CO_2 и N_2O_5 : $120^\circ C - 1$ ч., $150^\circ C - 1$ ч., $220^\circ C - 3$ ч., $300^\circ C - 5$ ч., $350^\circ C - 15$ ч., перетирание; $350^\circ C - 1$ ч., $400^\circ C - 7$ ч., $450^\circ C - 40$ ч., $520^\circ C - 40$ ч., $800^\circ C - 48$ ч. Все полученные соединения изоструктурны $K_2Al_2B_2O_7$, кроме $AgLiAl_2B_2O_7$, изоструктурного $Li(Al_7B_4O_{17})$. Основными структурными характеристиками кристалла КАВ являются K^+ катионы, треугольники $(BO_3)^{3-}$ и искаженные тетраэдры $(AlO_4)^{5-}$. Структурная особенность кристалла $K_2Al_2B_2O_7$ заключается в том, что два AlO_4 тетраэдра и два треугольника BO_3 объединяются и образуют слой $[Al_2B_2O_7]^{2-}$, в котором все треугольники BO_3 параллельны друг другу. Катионы K^+ располагаются в пространстве между слоями.

Индицирование $MeLiAl_2B_2O_7$ (Me = K, Rb, Tl) проводили по монокристалльным данным $K_2Al_2B_2O_7$, с помощью программы TOPAS 2-1. Результаты индицирования представлены в табл.

Таблица

Кристаллографические характеристики боратов

Соединение	Параметры элементарной ячейки		
	a, Å	c, Å	V, Å ³
$KLiAl_2B_2O_7$	8.4851	8.4152	524.7044
$TlLiAl_2B_2O_7$	8.5956	8.3534	534.5061
$RbLiAl_2B_2O_7$	8.5824	8.4372	538.2088

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы $MeLiAl_2B_2O_7$ (Me = K, Rb, Cs, Tl). Для выращивания монокристаллов соединений в качестве растворителя использовали реакцию смесь $K_2CO_3 + 3H_3BO_3 + 0.2NaF$, взятую по массе в два раза меньше, чем выращиваемых соединений $MeLiAl_2B_2O_7$ (Me = K, Rb, Cs, Tl). Температура опыта $900^\circ C$. Гомогенизация расплава проходила в течение 7 ч., скорость охлаждения расплава – 4 град/ч. Охлаждали до комнатной температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32714а и № 08-08-00958а) и интеграционного проекта СО РАН №34.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] N. Ye, W. Zeng, B. Wu and C.T. Chen, Proc. SPIE 3556 (1998), p. 21. Full Text via CrossRef | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (20)
- [2] Z.G. Hu, Y. Mori, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y.K. Yap, Y. Kagebayashi and T. Sasaki, Proc. SPIE 3556 (1998), p. 156. Full Text via CrossRef | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (18)

БІНАРНА СТАБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК CdTe

Халавка Ю.Б., Чікірка І.А., Щербак Л.П.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

58012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2,

e-mail: lshcherbak@chnu.edu.ua, y.khalavka@chnu.edu.ua

Унікальні властивості наночастинок (НЧ) широкозонних напівпровідникових сполук A^2B^6 знаходять широке застосування в аналітичній хімії, у оптоелектронних та фотovoltaїчних пристроях, засобах оптичного підсилення для телекомунікаційних технологій, у фотокаталізі. Рідко фазні методи синтезу нанорозмірних халькогенідів набули найбільшої популярності завдяки відносній простоті і можливості забезпечення відтворюваності результатів. Синтез НЧ CdTe зазвичай проводиться із використанням тиолів - тиоглікової кислоти (ТГК) чи L-цистеїну (L-Cys) як стабілізуючих агентів [1-3].

Однчасне застосування L-Cys та ТГК відкриває ширші можливості для контрольованого синтезу наночастинок Кадмій телуриду і дозволяє розширити сферу застосування цього матеріалу у порівнянні з НЧ, які можуть володіти лише певним позитивним (наприклад, стабілізовані аміноетантіолами) чи негативним (наприклад стабілізовані ТГК) поверхневим зарядом.

Одержані НЧ досліджували методами електронної мікроскопії, фотолюмінесценції та спектроскопії поглинання колоїдних розчинів.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що при досліджених технологічних умовах формуються НЧ із формою, близькою до сферичної.

Показано, що поєднанням двох стабілізаторів при сталому співвідношенні вмісту іонів кадмію та телуру можна досягти як менших, так і більших розмірів наночастинок, ніж при індивідуальному використанні тиолів. Так, для співвідношення $[Cd] : [Te] = 4:1$ мінімальні розміри ($R = 3,8$ нм, що відповідають ширині забороненої зони $E_g = 2,4$ eV) досягаються при співвідношенні 60 мол.% ТГК та 40 мол.% L-Цис, а максимальні ($R = 4,8$ нм, $E_g = 2,1$ eV) при 10 мол.% ТГК та 90 мол.% L-Цис. В цілому ж концентраційна залежність розміру НЧ має немонотонний характер, що можна пояснити конкуренцією стабілізаторів із розгалуженою та лінійною будовою. Одержані розчини залишаються стабільними при зберіганні протягом тривалого часу.

Встановлено характер впливу термообробки протягом 1 – 3 год. на оптичні і електронні властивості подвійно стабілізованих НЧ CdTe, що є додатковим фактором регулювання процесів формування НЧ. Зроблено висновок, що при синтезі наночастинок CdTe в сильно лужному середовищі (при $pH=12,0-12,3$) енергія зв'язку поверхні НЧ з молекулами тиоглікової кислоти з набагато вища, ніж із молекулами L-цистеїну. Конкуруюча дія обох тиолів при їх сумісному введенні, очевидно, регулюється складом та значеннями констант нестійкості комплексів іонів кадмію із цими лігандами, склад яких регулюється як величиною pH середовища, так і вмістом ліганда у розчині. Не можна виключити також можливості утворення комплексів іонів кадмію за участю обох тиолів-лігандів.

Методом розмір-селективного осадження у більшості випадків вдається одержати по дві фракції нанокристалів кадмій телуриду, що свідчить про достатньо вузький розподіл за розмірами частинок в добутих розчинах. Для розчинів зі співвідношенням ТГК та цистеїну 2:3 та 4:1, осаджується лише одна фракція, що є ознакою їх високої монодисперсності.

Використані джерела

[1] Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art / A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar [et al] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — V. 111, № 40. — P. 14628—14637.

[2] Mixed ligand system of cysteine and thioglycolic acid assisting in the synthesis of luminescent water-soluble CdTe nanorods / J. Li, X. Hong, D. Li [et al] // Chem. Commun. — 2004. — V.15. — P. 1740—1741.

[3] Influence of temperature on the synthesis of thiol-stabilized CdTe nanoparticles in aqueous solutions/ Y. Khalavka, B. Mingler, G. Friedbacher [et al] // Phys. Stat. Sol. A. — 2009. — V. 207. — P. 370—374.

САМООРГАНІЗАЦІЯ НАНОСТРУКТУР СРІБЛА В ТИТАНОКСИДНІЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦІ

Тельбіз Г.М., *Кухтарева Т., *Окафор Ф., Манорик П.А.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, пр.Науки 31,Київ, Україна,

g_telbiz@yahoo.com

* Департамент фізики та біології, Університет Алабама, Нормал, США, tkukhtareva@yahoo.com

Неорганічні мезопористі плівкові матеріали є перспективними матрицями, внаслідок можливості цілеспрямованого регулювання діаметру та орієнтації каналів, відстані між ними та інкорпорування в них гостевих органічних і неорганічних структур, що можуть бути використані в якості робочих тіл для виготовлення фотоактивних покриттів, елементів оптоелектроніки, чутливих елементів сенсорів, зокрема субстратів для SERS[1]. Критичним в цьому випадку є виготовлення матеріалів з однорідною, відносно розташування та морфології наноструктур золота і срібла в матриці, поверхню. Існуючі методи виготовлення композитних покриттів (літографія, вакуумне осадження на поруватих поверхнях тощо) мають ряд недоліків серед яких складність відтворення та неоднорідність розташування наноструктур на поверхні. Реакційна здатність наноструктур залежить від їх розміру що зумовлено як взаємодією з реагентом, що адсорбується так і, кореляцією між структурою електронної оболонки, симетрією граничних орбіталей наноструктури відносно молекули, що адсорбується. Самоорганізація, що має місце під час утворення наночастинок або наноструктур супроводжується процесами формування металічних кластерів різного розміру і взаємодією між частинками, яка сприяє подальшому утворенню наноструктур. Якщо частинки агрегуються, то плазмонний пік буде зміщуватись в сторону довгих хвиль або розширюватись в результаті диполь-дипольної взаємодії індукованих світлом дипольних моментів частинок в агрегатах.

Нами показана можливість виготовлення нанорозмірних плівкових матеріалів з самоорганізованими і орієнтованими в мезоканалах наноструктурами срібла. В якості прекурсорів використовували гібридні (ядро, оболонка) наночастки срібла і золота отримані методом «зеленого» біохімічного синтезу. Такі наночастки відрізняються (на відміну від стабілізованих за традиційними методиками) стабільністю смуги поверхневого плазмонного резонансу в умовах ультразвукової кавітації та термообробки. Комплекс зазначених властивостей дозволяє інкорпорувати наночастки в робоче тіло матриці шляхом самозбирання і подальшої самоорганізації гібридних міцелл під час приготування плівкових композицій, їх осадження на поверхні методом “spin coating”, та перетворити їх в пористо детерміновані наноструктури під час процесів старіння і кристалізації плівкового матеріалу.

Методами ПЕМ, СЕМ, АСМ, ІЧ, УФ та КР спектроскопії, вторинної йонної мас-спектрометрії [2], показано, що хімічне споріднення компонентів гібридних міцел та прояв взаємодії між структурними елементами неорганічної матриці і утвореними в процесі самоорганізації наноструктурами срібла приводить до утворення стабільних плівкових наноконкомпозитів з гомогенною фазою анатазу функціональні властивості яких підтверджені дослідженнями їх фотокалітичної активності в реакції виділення водню, фото окислення органічних сполук і як субстратів для вимірювання спектрів поверхнево підсиленого комбінаційного розсіювання світла де аналітом слугував розчин 10^{-5} М Родаміну 6G. Означені властивості є наслідком синергетичного ефекту фази анатазу і наноструктур срібла, що дозволяє регулювати ширину забороненої зони композитного покриття та промотує розділ фотоіндукованих носіїв

I.G. Telbiz, V. Goncharuk, P. Manoryk, O. Lytvyn, C. Defranoux, A. Moreno, “Sol-Gel Template Synthesis of the Oriented Mesoporous Thin Oxide Films and Nanostructures” p.356-363 in “Sol-Gel Methods for Materials Processing”, Springer, 2008, XII, 508 p

2. Г.М.Тельбіз, Я.В.Кишеня, Ч.Курли, Т.Кухтарева, П.А.Манорик Пространственная ориентация наноструктур серебра и золота в тонкой титаноксидной пленке, р.622 Тезисы 11 международной конференции «Наноструктурные материалы -2010: Беларусь, Россия, Украина, 10-22 октября 2010 г., Киев, Украина, 840 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Юрченко А.А., Бутенко А.Н.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Фрунзе 21
Annet_new@bk.ru*

Успехи современной науки открыли широкие перспективы использования ультрадисперсных порошков цветных металлов. Область их использования постоянно расширяется. Это и автомобильная промышленность, и химическая и даже медицина.

Из анализа литературных источников известно, что большинство методов получения ультрадисперсных порошков очень энергоемки, требуют больших экономических затрат, а так же применения сложного специального оборудования. В качестве исходного сырья в основном используют уже готовые порошки металлов более крупного размера.

Нанопорошок никеля можно получить восстановлением его солей в водных растворах при помощи боргидридов и гипофосфатов. Однако, использование указанных восстановителей имеет несколько весомых недостатков. А именно: полученный металл содержит значительное количество примесей в виде бора либо фосфора, полное удаление которых из полученного осадка практически невозможно, а так же имеет широкий интервал разброса значений размера получаемых частиц.

К настоящему времени вопросу получения субмикронных порошков при окислительно-восстановительных реакциях в водных и неводных средах посвящено множество работ. Но к сожалению, влияние условий получения наночастиц на их свойства, размеры, структура изучены недостаточно. Использование же нанопорошка никеля во многом ограничено физико-химическими характеристиками металла, а именно: высокой пирофорностью, значительным содержанием оксидов, термовременной нестабильностью, широким разбросом величин частиц по размерам, необходимостью герметичной упаковки.

Исходя из всего выше изложенного актуальной становится разработка такой технологии, которая свела бы к минимуму указанный недостатки и позволила бы получать ультрадисперсные порошки с заранее заданными свойствами.

Кафедрой общей и неорганической химии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» проведено ряд исследований, посвященных данному вопросу. Нами была разработана технология восстановления соединений никеля, извлеченных из положительных электродов отработанных железо-никелевых аккумуляторов, до субмикронного порошка металлического никеля. Суть ее заключается в том, что в качестве восстанавливающего реагента использовали гексаметилентетрамин. Процесс проводили при температуре $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, при условии постоянного вакуума. Именно такая температура позволяет получить порошок наноразмерного металлического никеля, с высокой степенью чистоты.

Полученный таким способом субмикронный порошок никеля обладает целым спектром преимуществ физико-химических показателей, в сравнение с порошками, полученными по методикам, затронутыми в аналитической части данных тезисов. Размер частиц варьируется в пределах от 5 до 8 нм. Порошок легко хранить, транспортировать и использовать. Никель полученный таким путем не является пирофорным. Его чистота составляет 99,99%.

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

НОВЫЕ ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫЕ 3d-4f КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Амирханов А.В.¹, Мороз О.В.¹, Фрицкий И.О.¹, Коновалова И.С.², Шишкин О.В.², Амирханов В.М.¹

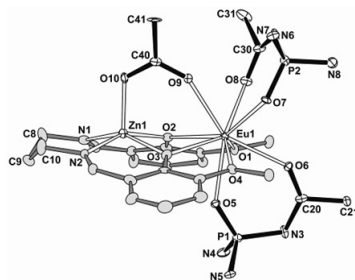
¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко 01601, Киев, ул. Владимирская, 64,

² Институт монокристаллов Национальной Академии наук Украины, Харьков, Украина
E-mail: amiralexey@yahoo.com

Неослабевающий интерес к синтезу и исследованию новых 3d-4f гетеробиметаллических координационных соединений связан с перспективами их использования в качестве магнитных, нелинейно-оптических материалов, люминесцентных зондов, прекурсоров для технологии МOCVD (metal-organic chemical vapor deposition), катализаторов и др. [1,2].

Для получения гетеробиметаллических комплексов мы использовали методику постадийного разнолигандного комплексообразования: координационно-ненасыщенная сфера центрального атома лантаноида в трис- комплексах дополнялась нейтральными «металлолигандами» - координационными соединениями 3d-металлов с основаниями Шиффа, имеющими в своем составе экзодонорные атомы кислорода.

Нами синтезированы и изучены гетеробиядерные координационные соединения состава $[Zn(Vp)Ln(X)_2(Ac)]$ (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu) и $[Ni(Vp)(CH_3OH)Ln(X)_2(Ac)]$ (Ln = La, Eu, Gd, Er, Lu), где Ac – ацетат-ион, НХ - бис(N, N'-диэтиламино) (N'-трихлорацетил)-триамидофосфат, H₂Vp - основание Шиффа - продукт конденсации о-ванилина с 1,3-пропилендиамином. Полученные соединения были изучены спектральными методами (ЯМР ¹H, ³¹P, ИК, электронная спектроскопия). Для некоторых соединений строение установлено методом рентгеноструктурного анализа. В процессе синтеза комплексы 3d-металлов в индивидуальном состоянии нами не выделялись: реакции осуществлялись при взаимодействии ацетата 3d-металла с H₂Vp с последующим взаимодействием со спиртовым раствором трис-комплекса лантаноида Ln(X)₃. Как результат, полученные соединения содержат в своем составе группировку Ln(X)₂⁺:



Наличие ацетатной группы в составе полученных соединений можно объяснить стерическими затруднениями, возникающими при расположении возле центрального атома лантаноида трех объемных X лигандов. В структуре комплекса $[Zn(Vp)Eu(X)_2(Ac)]$ (см. рис.) полиэдр ZnN₂O₃ в форме искаженной квадратной пирамиды (КЧ=5) образован двумя атомами азота от имино групп и двумя атомами кислорода от фенольных групп (основание пирамиды) и атомом кислорода ацетатной группы (аксиальная позиция). Ацетат-ион координирован бидентатно-мостиковым способом, связывая атомы цинка и европия. Ион Eu³⁺ окружен также четырьмя атомами кислорода от основания Шиффа и четырьмя атомами кислорода от двух бидентатно-циклически координированных X - лигандов (КЧ= 9). Комплексы с никелем имеют сходное строение, однако КЧ никеля повышено до 6 за счет аксиальной координации молекулы растворителя (метанола) с реализацией координационного полиэдра в форме искаженного октаэдра.

1. Shavaleev N.M. A European Journal. – 2003. – Vol. 9. – P. 5283-5291.

2. J. Sokolnicki, R. Wiglusz, S. Radzki, A. Graczyk, J. Legendziewicz, Opt. Mater. 26 (2004) 199.

МОНОМЕРНИЙ ТА ПОЛІМЕРНИЙ КОМПЛЕКСИ МІДІ З МЕТАКРОЇЛАЦЕТОФЕНОНОМ.

¹Бережницька О.С., ¹Іваха Н.Б., ¹Гудима А.О., ²Міщенко А.М.

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І Вернадського НАН України

03680, Київ-142, пр.Палладіна 32/34, olekberez@rambler.ru

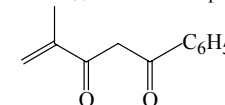
²Національний технічний університет України «КПІ»

03056, Київ - 56, проспект Перемоги, 37

На сьогоднішній день, значну увагу дослідників привертають до себе функціональні матеріали з цінними фізико-хімічними властивостями, зокрема електропровідні та напівпровідникові матеріали. Чільне місце серед таких функціональних матеріалів посідають металополімери, що в свою чергу, обумовлює розвиток досліджень по розробці нових методів синтезу таких комплексів, по дослідженню їх будови та властивостей.

Відомо, що багато фізико-хімічних характеристик матеріалів істотно залежать як від однорідності їх хімічного складу, так і від фазової структури. При синтезі металополімерів однією з найважливіших вимог є однорідність хімічного складу в усій полімерній матриці. У зв'язку з цим необхідно синтезувати однорідні за хімічним складом металополімери, тобто такі макромолекулярні комплекси, в яких всі функціональні групи будуть зв'язані з іонами металів. Проведені нами раніше дослідження показали, що значно доцільніше проводити синтез таких металополімерів полімеризацією комплексів металів з ненасиченими замісниками, ніж проводити синтез взаємодією органічної полімерної молекули з солями металів. В цьому випадку більша ймовірність одержання матеріалів з рівномірним розподілом металу в усій макромолекулі.

Нами було синтезовано комплекс міді з 2-метил-5-феніл-гексен-1-2,4-діоном (mphd).



Синтез β-дикетонату металу проводили взаємодією водного розчину ацетату міді зі спиртовим розчином β-дикетону при мольному співвідношенні реагентів 1:2. Одержаний комплекс відфільтрували і перекристалізували зі спиртового розчину при кімнатній температурі, надлишок розчинника при цьому видаляли випаровуванням у вакуумі.

Нами було проведено радикальну полімеризацію синтезованого комплексу Cu(mphd)₂ в розчині ДМФА за участі ініціатора азобіс(ізобутиронітрилу). Полімеризацію проводили при 80°C у розчині диметилформаміду при концентрації мономеру 0,3 моль/л і 0,15 моль/л та концентрації ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу)- 0,003 моль/л. Одержані металополімери висаджували з розчинів ізопропанолом. Вивчення кінетики полімеризації проводили дилатометричним методом. Виділений металополімер являє собою дрібнодисперсний порошок брудно зеленого кольору.

Одержані комплекси, як мономер так і полімер досліджено методами інфрачервоної, електронної, ЕПР- спектроскопії, хімічним та термічним аналізом.

Виходячи з ІЧ-спектру мономеру β-дикетонатний аніон координований бідентатно-циклическим способом, що обумовлено наявністю в спектрі смуг поглинання валентних коливань ν(CO) і ν(CC), які лежать в області 1550 і 1570 см⁻¹ відповідно. Крім того, в спектрах мономерного комплексу присутня смуга валентного коливання подвійного зв'язку ν(C=C) ненасиченого замісника в області 1640 см⁻¹ середньої інтенсивності. В ІЧ спектрах полімерів спостерігається деяке уширення смуг коливань ν(CO) і ν(CC) і значно зменшується інтенсивність валентних коливань кінцевих С=C зв'язків.

Електронні спектри поглинання мають форму аналогічну спектрам плоско-квадратних насичених β-дикетонатів міді і містять дві широкі смуги d-d переходів. Спектри комплексів розчинів майже ідентичні до спектрів відбиття, хоч смуги дещо зсуваються при розчиненні. В електронних спектрах поглинання полімеру $[Cu(mphd)_2]_n$ максимуми смуг поглинання зсуваються в низькочастотну область, що вказує на ослаблення поля лігандів і відповідно більш слабкий зв'язок метал-ліганд. Результати електронної спектроскопії досить добре корелюють з даними ІЧ-спектроскопічного дослідження.

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити тип координації лігандів, особливості будови координаційного поліедру пономерного та полімерного комплексів, а також одержати новий металополімерний комплекс $[Cu(mphd)_2]_n$.

В последнее время химии комплексного катиона $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ уделяется достаточно много внимания, что связано с возможностью использовать его для разработки радиофармацевтических препаратов на основе $^{186/188}\text{Re}$, кроме того он может выступать в качестве модели при изучении химии $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$. Значительный интерес к этому катиону можно объяснить высокой стабильностью *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ фрагмента, что позволяет рассматривать его в качестве центра для построения более сложных полиядерных гомо- и гетероядерных систем с заранее заданным строением и прогнозируемыми физико-химическими свойствами. В большинстве случаев, исследования в этой области сфокусированы на реакциях между биомолекулами и $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

Настоящая работа посвящена синтезу комплексного соединения рения(I) с куркумином. Куркумин, 1,7-бис(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1,6-гептадиен-3,5-дион – желтый пигмент, входящий в состав *Curcuma longa*. Куркумин обладает множеством физиологических свойств, включая антиоксидантную, антимикробную и антираковую активность. Молекула куркумина содержит две функциональные группы, через которые возможна координация с металлом: центральная β-дикетонатная группа и две фенольные группы. Все это делает его привлекательным объектом исследования в качестве лиганда для комплексов рения в низших степенях окисления.

В ходе исследования было синтезировано комплексное соединение рения(I) с куркумином с соотношением металл:лиганд равным 1:1. Полученный комплекс охарактеризован методами элементного анализа, УФ, ИК и масс-спектрологии. Доказано, что в комплексе координация рения с лигандом осуществляется через β-дикетонатную группу.



ПОРІВНЯННЯ ДИМЕРНОГО ТА ПОЛІМЕРНОГО МОТИВІВ КООРДИНАЦІЇ В КАТІОННИХ КОМПЛЕКСАХ МІДІ(II) З БІС-ХЕЛТАТНИМИ ЛІГАНДАМИ ОКСИМНОГО ТА АМІДНОГО ТИПУ

Бувайло А.І.¹, Павлова С.В.¹, Калибачук В.О.², Голєня І.О.¹

¹ Хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул.Володимирська 64, Київ 01601, Україна, ²Національний медичний університет імені О.О.Богомольця, e-mail: crimea1@i.ua.

Вивчення лігандів оксимного типу представляє значний інтерес завдяки їх здатності до утворення місткових зв'язків, поряд з їх амбидентатністю, що є потужним інструментом для архітектури широкого спектру гомо- та гетероядерних комплексів і особливо цікаво для біонеорганічного моделювання активних центрів металоферментів.

Дана робота представляє синтез, дослідження, а також встановлення будови серії катіонних комплексів міді(II) з біс-хелатними лігандами оксимного та амідного типу, загальна формула яких представлена на рис. 1. Хоча рН-потенціометричні дослідження вказують на присутність лише мономерних частинок у розчинах, більшість Cu(II) комплексів, виділених у твердому стані, мають або 1D-полімерну будову, або біядерну структуру, утворюючи 18-, 20-, 26-, та 28-членні металомакроциклічні порожнини, стабілізовані внутрішньомолекулярними водневими зв'язками між *cis*-розташованими оксамтними групами. При цьому стабілізація є більш ефективною у випадку димерних комплексів порівняно з 1D-полімерними. Для всіх комплексів характерним є біс-білентатний спосіб координації лігандів за рахунок атомів азоту оксимних груп та атомів кисню амідних груп з утворенням плоских фрагментів CuN_2O_2 . Як приклад супрамолекулярного ізомеризму сполука $[\text{Cu}(\text{Hrар})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_x]_x$ була отримана у вигляді як димеру ($x = 2$), так і у вигляді полімеру ($x = n$). В роботі представлений детальний аналіз впливу коротких внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, а також довжини поліетиленового ланцюга на формування певної конформації комплексів.

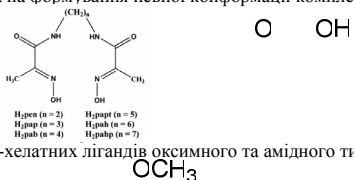


Рис. 1. Загальна формула біс-хелатних лігандів оксимного та амідного типу.

Изополиниобвольфрамат-анионы (ИПНВА) 6-го ряда находят широкое применение при синтезе новых координационных соединений обладающих повышенной каталитической активностью, где ИПНВА выступают в качестве лигандов; при получении новых материалов с высокоразвитой поверхностью, используемых в качестве сорбентов, а также имеющих структуру с регулируемым размером пор (каналов); при получении составов медицинского назначения обладающих противовирусной и антиВИЧ активностью.

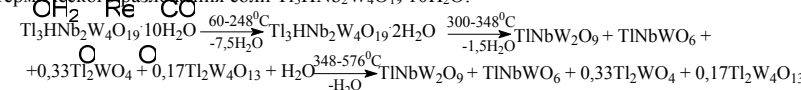
Используемая на сегодняшний день методика получения ИПНВА предполагает слияние нестехиометрических количеств $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ и WO_4^{2-} при добавлении H_2O_2 и регулировании состава ($n=1-4$) синтезируемого аниона $\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n)-}$ объемом добавленной кислоты. При таком подходе конечный продукт загрязнен примесями перекисных соединений ниобия и солями ИПНВА с другими n. Для устранения этих проблем синтез ИПНВА с $n=2$ был проведен при строго выдержанном соотношении исходных компонентов Nb:W=2:4, без участия H_2O_2 при медленном подкислении HCl и интенсивном перемешивании. Необходимое количество кислоты, определяющее кислотность среды $Z=(C_{\text{к}}V_{\text{к}})/C_0V_0$, для образования каждого из ионов $\text{H}_x\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{(4-x)-}$ ($x=0-2$) было установлено в результате проведенного ранее рН-потенциометрического исследования системы $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ с последующей расшифровкой данных эксперимента методом математического моделирования (CLINP 2.1).

Оказалось, что при подкислении исходной стехиометрической смеси $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ и WO_4^{2-} происходит несколько параллельно-последовательных реакций: образование изополивольфрамат-ионов, протонирование $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ и взаимодействие между ними с образованием промежуточного ИПНВА $\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{5-}$, который после полностью расходуется на образование целевого аниона $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ максимальное содержание которого соответствует $Z=1,10$. Последний, при дальнейшем подкислении, подвергается протонированию до $\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ $Z=1,30$ и $\text{H}_2\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{2-}$ $Z=1,60$.

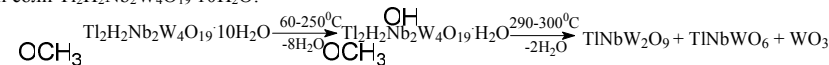
При найденных Z путем добавления к растворам катиона Tl^+ была выделена твердая фаза, состав которой определили методом химического анализа. Для $Z=1,10 - (70\text{Tl}_2\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19} + 30\% \text{Tl}_2\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19})$; $Z=1,30 - \text{Tl}_2\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $Z=1,60 - \text{Tl}_2\text{H}_2\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Принадлежность анионов выделенных индивидуальных солей к структурному типу Линдквиста доказали методом ИК-спектроскопии.

Поведение солей ИПНВА при нагревании было исследовано методом термогравиметрического, а идентификация их продуктов разложения – рентгенофазовым анализом. Потеря адсорбционной и кристаллизационной воды происходит в интервале температур 60–250°C (рефлексы на кривой DTG в интервале температур $T_{\text{нач.}}-T_{\text{макс.}}-T_{\text{кон.}}=60-121-248^\circ\text{C}$, а также эндотермический эффект на кривой DTA – 129°C). Следующий этап убыли массы, который вероятно всего, соответствует удалению OH-групп из анионов наблюдается вплоть до экз. эффекта на кривой DTA – 340°C и DTG при 348°C. Общее количество удаленной воды из образцов согласуется с данными химического анализа по определению количества воды в синтезированных солях. При повышении температуры выше 350°C начинается разрушение солей и кристаллизация продуктов разложения, что отмечено экзотермическими эффектами на кривой DTA при 340°C и 350°C. На основании полученных данных DTA и ИК-анализа полученных образцов и продуктов их разложения можно предложить схемы термического разложения соли $\text{Tl}_2\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:



и соли $\text{Tl}_2\text{H}_2\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:



СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ Re_2^{6+} С 3-ГИДРОКСИ-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Величко Е. В., Голиченко А. А., Штеменко А. В.

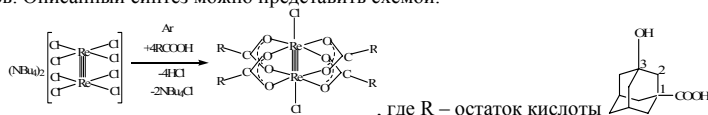
ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет",

49005 г. Днепрпетровск, пр. Гагарина, 8

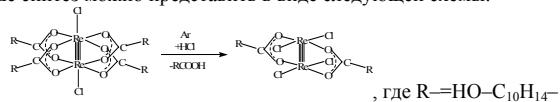
E-mail: shtemenko@ukr.net

В данной работе нами были получены биядерные кластеры рения(III) с производной адамантанкарбоновой кислоты, потенциально обладающие биологической активностью. В качестве лиганда была выбрана 3-гидрокси-1-адамантанкарбоновая кислота $HOC_{10}H_{14}COOH$.

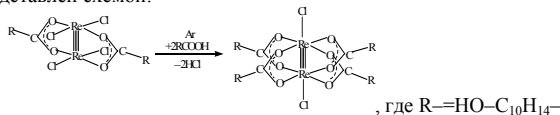
Проведенное исследование позволило при взаимодействии $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ с $HOC_{10}H_{14}COOH$ получить $Re_2(HOC_{10}H_{14}COO)_4Cl_2$ (I) как в растворе о-дихлорбензола, так и при сплавлении в токе аргона. Полученное вещество I оранжевого цвета не растворимо в воде, минеральных кислотах и органических растворителях. Идентичность полученных веществ в растворе и при сплавлении была подтверждена с помощью элементного анализа и ИК-спектров. Описанный синтез можно представить схемой:



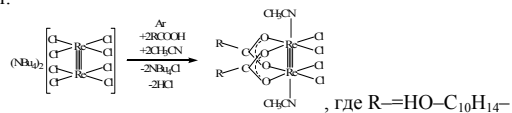
Транс- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4$ (II) был получен при пропускании через нагретый слой вещества I газообразного хлороводорода. После перекристаллизации в 1,2-дихлорэтаноле твердого продукта реакции получено чистое вещество II синего цвета, нерастворимое в неполярных и хорошо растворимое в полярных органических растворителях. В ЭСП ацетонитрильного раствора II присутствуют две полосы поглощения при 15873 см^{-1} и при 12660 см^{-1} , соответствующие $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу, кроме того, в интервале температур $240\text{--}260^\circ\text{C}$ происходит возгонка полученного вещества, что, согласно литературным данным, подтверждает получение вещества такого структурного типа. Описанный выше синтез можно представить в виде следующей схемы:



Обнаружено, что при взаимодействии II с соответствующей кислотой образуется оранжевый осадок I, в отличие от других подобных производных, не образуется производное Re_2^{6+} с тремя карбоксильными лигандами даже при соотношении реагирующих веществ 1:1. Указанная закономерность может быть вызвана неустойчивостью асимметричных трикарбоксилатных соединений с каркасными адамантильными лигандами. Данный переход может быть представлен схемой:



Цис- $Re_2(HOC_{10}H_{14}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ (III) получен при кипячении $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ и $HOC_{10}H_{14}COOH$ в ацетонитриле в инертной атмосфере. В ЭСП ацетонитрильного раствора вещества III присутствует пик при 15625 см^{-1} , что соответствует получению вещества указанного структурного типа. Для вещества III описанный синтез может быть представлен следующей схемой:



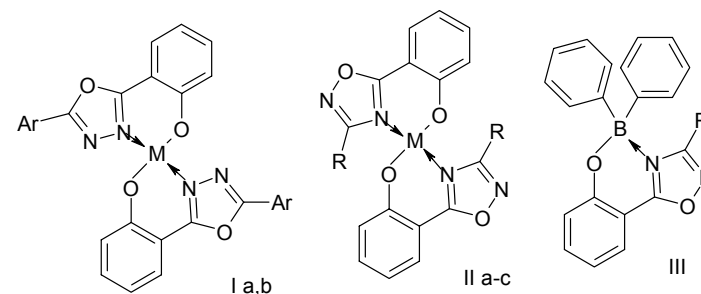
Таким образом, нами разработаны методики синтеза и доказано строение галогенокарбоксилатов дирения(III) с 3-гидрокси-1-адамантанкарбоновой кислотой трёх структурных типов, изучены их свойства и взаимопревращения.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ Zn(II), Be (II) И В (III) НА ОСНОВЕ ОРТО-ГИДРОКСИФЕНИЛОКСАДИАЗОЛОВ

Михайлов И.Е.^а, Викришук А.Д.^а, Попов Л.Д.^б, Викришук Н.И.^б, Шашева Е.Ю.^б, Ревинский Ю.В.^в, Гурский М.Е.^г^а ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону, ^б Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, ^в НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, ^г ИОХ РАН, г. Москва, e-mail: natvi2004@mail.ru

Металлокомплексы на основе орто-гидроксифенилазетероциклов проявляют интересные фотохимические и фотофизические свойства, благодаря которым они могут быть использованы при создании OLEDs-материалов [1-3]. В связи с этим представляется актуальным получить новые координационные соединения такого типа и изучить их строение и свойства.

Комплексы (I-II) были получены кипячением спиртовых растворов соответствующих оксадиазолов с солями металлов, соединения (III) - взаимодействием трифенилбора с 1,2,4-оксадиазолом в хлористом метиле в инертной атмосфере.

Ar = 3,4,5- $CH_3OC_6H_2$, M = Zn (Ia, IIa, II c), Be (Ib, IIb)R = CH_3 (IIa, IIb, III), 4- $CH_3OC_6H_4CH=CH$ (IIc)

Строение новых металлохелатов (I, II) установлено на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР 1H , ИК- и электронной спектроскопии, структура комплекса (III) подтверждена также данными ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{11}B .

Фотохимические исследования синтезированных металлокомплексов (I-III) показали, что они обладают интенсивной люминесценцией в «синей» области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНПВШ 2.1.1/2371.

Литература

1. Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О., Бородинка И.Г., Брень В.А., Гарновский А.Д., Минкин В.И. // Коорд. химия.- 2006. Т.32. №12. С.894-905.
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. Хим. 2005. Т.74. №12. С.1193.
3. Sano T., Nichio Y., Hamada Y.J. // J. Mater. Chem. -2000. V. 10. P. 157.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Ni(II) НА ОСНОВЕ DMITВитушкина С. В.^a, Стародуб В. А.^a, Поточняк И. В.^b, Фехер А.^c^a Харьковський національний університет ім. В. Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61077, Харків, Україна, vitushkina@univer.kharkov.ua^b Університет П. Йо. Шафарика в Кошиці, ул. Мойзесова 11, SK-041 54 Кошиці, Словачія^c Центр фізики низьких температур, Університет П. Йо. Шафарика в Кошиці, ул. Мойзесова 11,

SK-041 54 Кошиці, Словачія

Комплексы ионов переходных металлов с 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат-ионом (dmit) являются предметом многочисленных исследований в последние десятилетия. Такой интерес объясняется большим количеством типов структур и возможностью изменения заряда комплексного иона $[M(dmit)_2]^n$ в широких пределах: $0 < n < 2$. Электрофизические свойства таких комплексов изменяются от диэлектрических до сверхпроводящих; на основании данных комплексов получены молекулярные магниты, в том числе, спиновые лестницы; материалы нелинейной оптики; фотодетекторы в ближнем ИК-диапазоне; сверхпроводящие плёнки Лэнгмюра-Блоджетт. Смешанно-лигандные комплексы на основе dmit изучены ещё очень мало по сравнению с комплексами $K_n[M(dmit)_2]$. Имеющиеся немногочисленные публикации свидетельствуют о перспективности этих исследований.

Смешанно-лигандные комплексы Cu(II) и Ni(II), $[Cu(dmit)(bpy)]_2$ (**I**), $[Ni(dmit)(phen)]_2$ (**II**) и $[Ni(dmit)(phen)]_2 \cdot CH_2Cl_2$ (**III**) (phen = 1,10-фенантролин, bpy = 2,2'-бипиридил) получены посредством реакции замещения между свободным диамином (phen или bpy) и $(Bu_4N)_2[M(dmit)_2]$ (M = Ni, Cu). Изучены молекулярная и кристаллическая структура комплексов, их спектральные, термические и магнитные свойства.

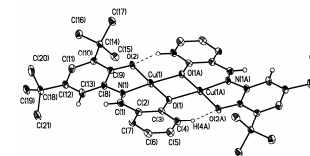
Комплекс **I** образует димеры, располагаясь способом «голова-хвост», благодаря слабой координационной связи между атомом меди одного комплекса и атомом серы тиольной группы другого ($Cu1-S1^1 = 3.1445(1) \text{ \AA}$; эквивалентное положение: (i) -x, -y, -z) и $\pi-\pi$ взаимодействию между dmit и bpy лигандами соседних комплексов (кратчайшее расстояние между атомами соседних dmit и bpy – 3.458 Å). Димеры комплекса **I** образуют цепочки, благодаря слабому взаимодействию между атомом меди одного димера и атомом серы тионной группы другого.

Расположение молекул phen, комплексы **II** и **III**, координированных соседними ионами Ni(II) таково, что становится возможным $\pi-\pi$ взаимодействие между соседними молекулами комплексов в кристалле.

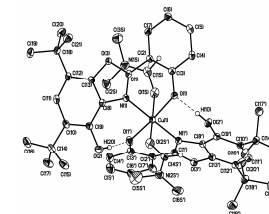
Исходя из структурных данных, димерная модель Блини-Бауэрс, предложенная для описания взаимодействия двух ионов со спинами $S=1/2$, позволяет описать температурный ход магнитной восприимчивости комплекса **I** во всем изученном интервале температур. Магнитные свойства комплексов никеля **II** и **III** описываются изотропной обменной моделью со спином $S=1$.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИДЕНТАТНЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ПРОИЗВОДНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННОГО О-АМИНОФЕНОЛАШмакова Т.О.^a, Уфлянд И.Е.^a, Лысенко К.А.^a, Симаков В.И.^b, Иващенко Е.И.^c, Бурлов А.С.^d, Ураев А.И.^e, Васильченко И.С.^f, Гарновский Д.А.^g, Антипин М.Ю.^h, А.Д.Гарновский^f^a Педагогический институт Южного федерального университета, 344010, г. Ростов-на-Дону, ул. Б.Садовая, 35^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28^c Химический факультет ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7^d НИИ физической и органической химии ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2^e Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, garn@ipoc.rsu.ru

Осуществлен химический и электрохимический синтез серии комплексов марганца (II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) на основе триденатных пространственно затрудненных оснований Шиффа - продуктов конденсации 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола с производными салицилового альдегида (H_2L , H_2L^1). Строение и состав полученных комплексов охарактеризованы данными С, Н, N элементного анализа, ИК, ¹H ЯМР, EXAFS спектроскопии и магнетохимических измерений в широком интервале температур 2 – 300 К. Для хелатов меди характерен антиферромагнитный тип обменного взаимодействия. Строение димеров никеля(II) и меди(II) составов $Ni_2L_2 \cdot 2CH_3COOH \cdot 2CH_3OH$ и Cu_2L_2 однозначно доказано в результате рентгеноструктурного исследования.



В ходе электрохимического растворения меди(0) удалось выделить и структурно охарактеризовать мооядерные комплексы меди (II) «неожиданного» строения: (ДМСО)бис{5,7-ди-трет-бутил-2-(2-гидроксифенолято)-1,3-бензоксазол-4-ол}медь(II) и (ДМФА)₂бис{5,7-ди-трет-бутил-2-(2-гидроксифенолято)-1,3-бензоксазол-4-ол}медь(II). Мооядерные бис-хелатные производные дигидроксибензоксазольных лигандов были получены и структурно охарактеризованы с высокими выходами и в присутствии ионов марганца (II).



Биядерный комплекс кобальта бис[N-(3,5-ди-трет-бутил-2-оксифенил)салицилальдиминато]дикообальт(II) оказался эффективным катализатором реакции передачи цепи при радикальной полимеризации стирола.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (НШ-363.2008.3), грантов РФФИ 10-03-00434, 11-03-00475 и Программы РАН № 7.

СИНТЕЗ, ТЕРМІЧНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ КООРДИНАЦІЙНИХ СОЛЕЙ БОРУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЇХ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ

Присяжний В. Д., Глоба Н. І., Діамант В. А., Потапенко О. В., Сірош В. А.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,

03162 м. Київ, бульв. ак. Вернадського, 38-а; e-mail: gml-n@ukr.net

Координаційні сполуки бору і аналогічні їм сполуки фосфору [LiBF_4 та LiPF_6 , Et_4NBF_4] широко використовуються як електропровідні домішки в літєвих, літій-іонних джерелах струму (ЛІА), та в суперконденсаторах (СК). Але традиційні електроліти з цими солями мають певні недоліки, які пов'язані із утворенням кислот Льюїса. Одним із перспективних напрямків покращення електролітичних систем є пошук та розробка нових координаційних бор центрованих солей, які не утворюють кислот Льюїса, та вдосконалення їх методів синтезу.

Солі біс(оксалато)борату з неорганічними та органічними катіонами відносяться до сполук, що забезпечують високу термічну та електрохімічну стійкість електролітів ЛІА та СК. Нами було синтезовано ряд біс(оксалато)боратних солей з катіонами лужних металів та тетраалкіламонію: $\text{MB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, де ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Et}_4\text{N}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+$). Синтез проводили з використанням мікрохвильового опромінення твердофазних сумішей. Застосований нами метод дає переваги перед методами синтезу цих сполук, що презентовані в літературних джерелах: а саме він мало енергоємний, зручніший у використанні і дає більший вихід кінцевого продукту. Синтезовані солі були проаналізовані з використанням XRD спектроскопії, термогравіметричного аналізу (ТГА та ДТА), ЯМР спектроскопії.

$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ і солі з катіонами R_4N^+ добре розчиняються в багатьох полярних розчинниках, на противагу від $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{KB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{RbB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ і $\text{CsB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ помітна розчинність яких була досягнута лише в ДМСО. Результати ТГА показали, що термічна стабільність отриманих солей залежить від природи катіону. Показано, що солі з органічними катіонами термічно менш стабільні $255^\circ\text{C}(\text{Me}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$, $240^\circ\text{C}(\text{Et}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$, $273^\circ\text{C}(\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ ніж з неорганічним $305^\circ\text{C}(\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$, $330^\circ\text{C}(\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$. Питома електропровідність 0,7 молярних розчинів електролітів $\text{R}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ зменшувалась при збільшенні розміру катіону і в ацетонітрілі складала (30; 24,5; 21,8 мСм/см), а в пропіленкарбонаті – (6,68; 6,2; 4,6 мСм/см) для Me_4N^+ , Et_4N^+ , Bu_4N^+ , відповідно. Діапазон потенціалів електрохімічної стабільності $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ в АДР показує зміну анодної стійкості від 5,2- до 4,0В в залежності від природи розчинника у послідовності: $\text{ЕК} > \text{ДМК} > \text{ПК} > \text{ГБЛ} > \text{ТГ} > \text{ДГ} > \text{ДМЕ} > \text{ТГФ}$. Проведений комплекс електрохімічних досліджень дискових макетів ЛХДС з електродними матеріалами на основі $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, LiV_3O_8 , LiCoO_2 показав їх високу стабільність циклування в електролітах з $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Розчини на основі $\text{R}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ досліджувались у дискових макетах СК.

ПРОЦЕСИ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ ГАЛОГЕНОКАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНІЯ(III): СИНТЕЗ, СТРОЕННЯ І БІОЛОГІЧЕСЬКА АКТИВНІСТЬ

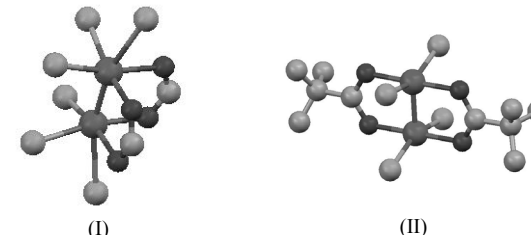
Голиченко А. А., Штеменко А. В.

ГВУЗ "Український державний хіміко-технологічний університет",

49005 г. Дніпропетровськ, пр. Гагарина, 8

E-mail: golichenko_alex@ukr.net

Раніше нами було обнаружено, що кластерные соединения дирения(III) с галогенидными и карбоксилатными лигандами при доказанной низкой токсичности проявляют широкий спектр биологической активности. Для изучения механизма такого действия было проведено комплексное исследование химической и биологической активности кластеров дирения(III) различных структурных типов и их взаимосвязь со строением.



Строение цис- (I) транс- (II) галогенокарбоксилатов дирения(III)

Обнаружено, что причиной значительной биологической активности соединений (I) является наличие четверной связи рений–рений, нейтральность данных соединений и хорошая растворимость. Для изучения возможного механизма этого действия была изучена стабильность конфигураций (I) и (II). Показано, что при термическом разложении соединений (I) происходит отщепление аксиальных лигандов L с последующей изомеризацией и сублимацией в газовую фазу в виде (II). Проведенные сравнения масс-спектров и квантовохимических расчетов электронной структуры таких комплексов методом РВ X_α подтвердили, что в газовой фазе наиболее термодинамически выгодной является конфигурация (II).

Несмотря на структурную симметричность соединений (II) в электронодонорных растворителях была зафиксировано превращение из транс- в цис- конфигурацию, что может быть объяснено стабилизацией кластерного фрагмента Re_2^{6+} и упрочнением четверной связи рений–рений за счёт электронодонорных аксиальных лигандов (L). Проведенные исследования транс- цис- превращений показали, что наиболее медленной стадией такого перехода является отрыв карбоксилатного лиганда, а его перегруппировка и присоединение в новое положение проходит достаточно быстро. В пользу такого предположения выступает известный факт о достаточно прочном присоединении карбоксилатных лигандов к кластерному фрагменту Re_2^{6+} , что связано с сопряжением делокализованной связи в COO^- фрагменте с четверной связью рений–рений, в результате чего образуются ненатяжённые пятичленные циклы и эффективно стабилизируется $\sigma^2\pi^4\delta^2$ электронная конфигурация биядерной группировки.

Исследование антирадикальных свойств показало, что свободные радикалы намного быстрее нейтрализуются соединениями (II) в сравнении с (I). Такая закономерность может быть объяснена свободными аксиальными положениями в (II), в которые на первой стадии происходит координация донорного радикала. Кроме того, показано, что нейтрализация свободных радикалов возможна в первую очередь за счёт наличия активной δ -компоненты четверной связи рений–рений, а изменение лигандного окружения кластера Re_2^{6+} влияет лишь на скорость такого взаимодействия.

Таким образом, исследованы взаимопревращения конфигураций (I) и (II) и показано, что соединения (I) проявляют противоопухолевую, иммунотропную и антиоксидантную активность.

**СВОЙСТВА ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА Cu(II)
C,N,N'-БИС(3-МЕТОКСИСАЛИЦИЛДИЕН)-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ**
Гояков А.М.¹, Шпилев А.Л.¹, Шукарев А.В.², Борисов А.Н.¹¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, С.-Петербург, Россия²Department of Chemistry, Umeå University, Umeå, Sweden
e-mail: alexey-borisov@mail.ru

Исследования в области проводящих полимеров тесно связаны с развитием современной фундаментальной науки и высоких технологий. В проводящих полимерах с традиционной устойчивостью полимерных систем сочетается уникальный набор свойств – электропроводность, способность к селективному катализу, фоточувствительность, электрохромные и сенсорные свойства. С этой точки зрения интерес представляют электропроводные полимерные формы комплексных соединений *d*-элементов с ароматическими азометиновыми основаниями N₂O₂-, N₄- и NO-типа.

В настоящей работе приведены результаты изучения оптических и электрохимических свойств полимера на основе комплекса Cu(II) с N,N'-бис(3-метоксисалицилдиен)-о-фенилендиамином – [Cu(msalphen)]. При электрохимическом окислении исходного комплекса в ацетонитрильном растворе на поверхности Pt-электрода образуется проводящая пленка поли-[Cu(msalphen)]. Образование поли-[Cu(msalphen)] происходит по катион-радикальному механизму за счет ковалентной сшивки между фенильными частями лигандов. Структурирование полимера на вторичном уровне может происходить за счет стеклингового взаимодействия π- и π-типа. Полимер устойчиво существует в двух формах – окисленной (темно-зеленой) и восстановленной (красно-коричневой), которые могут быть получены в потенциостатических условиях. Редокс формы поли-[Cu(msalphen)] исследованы методами циклической вольтамперометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП).

Электрохимические измерения показали, что скорость переноса заряда в поли-[Cu(msalphen)] определяется скоростью диффузии ионов фонового электролита в объеме полимерной фазы. Значение энергии активации переноса заряда не зависит от природы металлического центра (Cu, Ni) и составляет 25–30 кДж·моль⁻¹. На основе анализа зависимости параметров вольтамперограмм от скорости развертки потенциала определена величина коэффициента диффузии заряда в объеме полимера, которая составила 2.5·10⁻⁹ см²·с⁻¹.

Методом РФЭС установлено, что обратимый переход между окисленной и восстановленной формами полимера является одноэлектронным и имеет лиганд-центрированный характер. Обоснована неизменность зарядового состояния меди в процессе окисления-восстановления полимерной формы комплекса [Cu(msalphen)]. Для обеих форм полимера и исходного комплекса энергия связи линии Cu2p_{3/2} составляет примерно 935.4–935.5 эВ. Положительный химический сдвиг линии C1s указывает на участие атомов углерода фенильных колец в делокализации положительного заряда. Дополнительные линии, появляющиеся в РФЭС-спектрах редокс форм поли-[Cu(msalphen)], обусловлены электрохимической генерацией в полимерной фазе хиноидных фрагментов, связанных с образованием носителей заряда, взаимодействующих с ними ионами фонового электролита и молекулами растворителя. Данные РФЭС согласуются с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии.

С использованием оптически прозрачных электродов зарегистрированы спектры поглощения редокс форм поли-[Cu(msalphen)]. Широкая полоса в диапазоне 600–1000 нм в спектре окисленной формы поли-[Cu(msalphen)] отвечает образованию в полимерной фазе локализованных поляронных состояний. Уменьшение интенсивности данной полосы при восстановлении полимера сопровождается уменьшением его электропроводности. Оптическая ширина запрещенной зоны полимера (E_g) составила 1.9–2.0 эВ. Изучено влияние температуры и напряженности электрического поля на оптические свойства полимера. Влияние указанных факторов проявляется в изменении значения E_g и может быть обусловлено дополнительным структурированием поли-[Cu(msalphen)], приводящим к вероятному модифицированию π-сопряженной системы и изменению характера распределения электронной плотности.

БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА

Гресь А.Т., Ковальчук Т.В., Полозов Г.И., Осипович Н.П., Азарко И.И.,

Желдакова Р.А., Логинова Н.В.

¹Белорусский государственный университет, г. Минск ул. Ленинградская д. 14, loginov@yahoo.com

Известно, что некоторые соединения Mn(II) (соли органических кислот, ферменты, синтетические антиоксиданты) применяются как компоненты лекарственных средств в терапии артрита, рака, дерматитов, остеопороза и ишемии. Столь широкий спектр фармакологической активности препаратов на основе соединений Mn(II), и, прежде всего, его хелатных и макроциклических комплексов, обусловлен способностью имитировать функции одного из важнейших ферментов – супероксиддисмутазы, т.е. они являются СОД-миметиками. В последние годы при скрининге новых синтезированных комплексов Mn(II) с такими широко используемыми для получения биоактивных металлокомплексов лигандами, как производные порфирина, имидазола, 1,10-фенантролина и салициловой кислоты, *n*-аминобензолсульфамида, тиосемикарбазонами, хинолонами и основаниями Шиффа, обнаружены противовоспалительная, антивирусная, антипролиферативная и антимикробная активности. Таким образом, с целью расширения области поиска новых биоактивных комплексов Mn(II), в частности потенциальных химиотерапевтических агентов, представляет интерес исследование комплексов ионов Mn(II) с основаниями Манниха.

Методом потенциометрии изучено комплексобразование ионов Mn(II) с производными оснований Манниха в качестве лигандов в водно-этанольном растворе: 5-*mpem*-бутил-3-(пирролидин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (I), 5-*mpem*-бутил-3-(пиперидин-1-ил)-1,2-дигидроксибензолом (II), 5-*mpem*-бутил-3-(азенон-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (III), 5-*mpem*-бутил-3-(морфолин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (IV), 5-*mpem*-бутил-3-(4-метилпиперазин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (V). Установлено, что в условиях эксперимента образуются комплексы состава Mn(II):L=1:2. Рассчитанные на основании полученных экспериментальных данных величины общих констант устойчивости комплексов варьируются в интервале 3,47·10¹⁰–5,13·10¹¹.

С использованием разработанной нами методики синтеза выделены в кристаллическом состоянии комплексы Mn(II) с лигандами I–V. Эти комплексы нерастворимы в воде, диэтиловом эфире, нитрометане и хлороформе, однако хорошо растворимы в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты синтеза характеризуются воспроизводимыми наборами межплоскостных расстояний, что позволяет считать их новыми индивидуальными химическими соединениями.

Величины молярной электропроводности (Λ_{мол}=4,2÷8,8 Ω⁻¹·см²·моль⁻¹), измеренной в ацетонитриле для всех синтезированных комплексов, позволяют рассматривать их как нейтральные соединения и неэлектролиты. Результаты элементного анализа свидетельствуют об образовании комплексов, состав которых соответствует общей формуле Mn(H₂O)₂(L)₂ (где L=лиганды I–V), что согласуется с данными термogravиметрического исследования. На кривых ДТА комплексов с ионами Mn(II) в области температур 60–150 °С присутствуют эндотермические пики, что свидетельствует о координационном связывании молекул воды с ионами металла, а расчет указывает на присутствие двух молекул воды в координационной сфере комплексов.

Для определения состава координационных полиэдров комплексов использовались данные ИК-спектроскопии. Установлено, что в формировании координационных полиэдров металлокомплексов участвуют атомы кислорода фенольных гидроксильных групп и двух молекул воды, а также атомы азота, а координация лигандов I–V к иону Mn(II) осуществляется в форме моноанионов.

В спектрах ЭПР комплексов Mn(II) с лигандами I–V наблюдается широкий сигнал (ΔH=300÷425 Гс) с *g*-фактором *g*_{исо}=2,006÷2,014, характерный для низкоспиновых комплексов Mn(II), в которых отсутствует взаимодействие между атомами марганца.

На основании анализа электронных спектров поглощения определена октаэдрическая геометрия координационных полиэдров MnN₂O₄ комплексов. Следует отметить, что исследованные спектры являются типичными для низкоспиновых комплексов Mn(II) с лигандами сильного поля.

Для синтезированных комплексов Mn(II) с основаниями Манниха проведен первичный фармакологический скрининг и установлена их высокая антимикробная активность в отношении *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus saprophiticus*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Sarcina lutea*, *Mucor spp.*, *Fusarium spp.* и *Botrytis cinerea*, а для комплекса Mn(L^{III})₂ – еще и в отношении *Aspergillus niger* и *Penicillium lividum*, что позволяет оценивать их как потенциальные химиотерапевтические агенты.

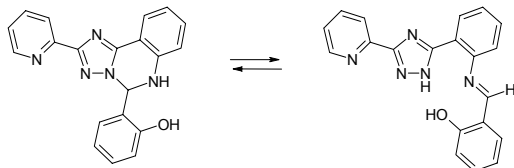
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Гусев А. Н.*, Мешкова С. Б.**, Кискин М. А.***, Еременко И. Л.***.

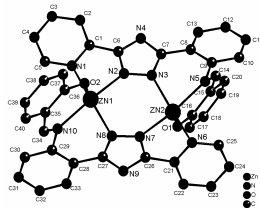
*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
galex0330@rambler.ru,** Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины,
Одесса, Украина,

*** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва.

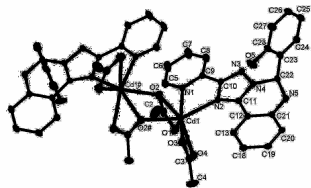
Актуальным направлением современной синтетической химии является поиск новых координационных соединений, проявляющих интенсивную люминесценцию в твердом состоянии. Это связано с использованием подобных люминофоров в качестве эмиттеров в светоизлучающих диодах. В настоящем сообщении описаны синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений цинка и кадмия на основе новых функционализированных 1,2,4-триазолов.



Полученные комплексы исследованы методами элементного и термogrавиметрического анализа, а также электронной, ИК и ЯМР-спектроскопии. Комплексы имеют молекулярное строение с соотношением металл – лиганд 1:1. Молекулярное и кристаллическое строение исследуемых соединений определено методом прямого рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в координированном состоянии исследуемые триазолы могут существовать в двух таутомерных формах: циклической и азометиновой.



Комплекс цинка имеет биядерное строение и содержит лиганд в двукратно депротонированной азометиновой форме. Пространственная группа: $C2/c$, $a = 23,074$; $b = 13,869$; $c = 16,675$ Å; $\beta = 119,664^\circ$; $Z = 4$. Конформация центрального шестичленного металлоцикла Zn_2N_4 – ванна, внутримолекулярное расстояние $Zn...Zn$ равно 4,038 Å.



Комплекс кадмия также имеет биядерное строение и содержит лиганд в циклической форме. Пространственная группа: $C2/c$, $a = 26,1536$; $b = 21,4975$; $c = 10,0212$ Å; $\beta = 97,3050^\circ$; $Z = 4$. Атомы Cd расположены на расстоянии 3,938 Å друг от друга и связаны двумя тридентатно-мостиковыми ацетат-анионами.

Комплексы цинка в твердом состоянии проявляет интенсивную фотолуминесценцию с $\lambda_{max} = 495-510$ нм. Изучено влияние заместителей в бензольных кольцах на фотолуминесцентные свойства цинковых комплексов. Установлено, что максимум излучения малочувствителен к природе заместителей. Методом термogrавиметрического анализа изучена термическая устойчивость координационных соединений. Установлено, что комплексы проявляют высокую устойчивость к нагреванию вплоть до температур 400-420 °C. Сочетание высокой термической стабильности и интенсивной люминесценции позволяет рекомендовать комплексы цинка в качестве эмиттеров для электролюминесцентных устройств.

БАГАТОЯДЕРНІ ПІРАЗОЛАТНІ КОМПЛЕКСИ МІДІ (II)

Давиденко Ю.М., Павленко В.О., Фрицький І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

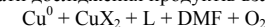
вул. Володимирська 64, 01033 Київ, Україна

e-mail: Mihaylichenko85@mail.ru

Багатоядерні комплекси міді (II) з піразолами широко використовуються в біоорганічній хімії як моделі активних центрів мідьмісних металоферментів, таких як гемоціанін та тирозиназа [1,2]. Також, вони виявляють цікаві магнітні властивості, і тому знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі.

В даній роботі запропоновано новий підхід до синтезу цікавих багатоядерних координаційних сполук міді (II) на основі піразольних лігандів, що полягає у взаємодії нульвалентної міді з її солями та піразольними лігандами (1H-піразол та 3,5-диметил-1H-піразол) у неводних розчинах.

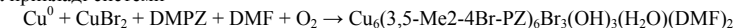
В доповіді наведено результати дослідження продуктів взаємодії у системі:



де X = Cl, Br, CH_2COO , L = 1H-піразол (HPz), 3,5-диметил-1H-піразол (DMPZ).

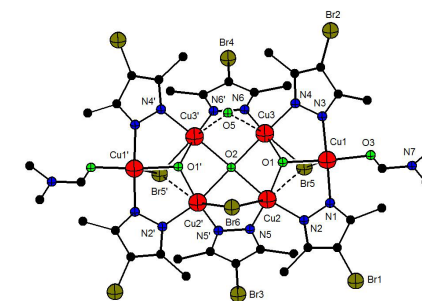
Методами ІЧ, електронної спектроскопії, маспектрометрії та рентгеноструктурного аналізу доведено склад одержаних сполук. Отримано ряд цікавих багатоядерних сполук із специфічними особливостями.

На прикладі системи



показано утворення шестиядерної сполуки склад та будова якої доведена методом РСТА. Отриманий комплекс було охарактеризовано за допомогою ІЧ та електронної спектроскопії, а також MALDI мас-спектрометрії. Цікавим виявився факт бромовання 3,5-диметил-1H-піразолу (DMPZ) по четвертому положенню. Дана тенденція спостерігається і при зміні умов синтезу. Так, наприклад, при зміні співвідношення реагентів $Cu^0/CuBr_2$, а також при проведенні електрохімічного синтезу (де замість $CuBr_2$ використовували NH_4Br) було отримано восьмиядерний комплекс міді (II) $Cu_8(3,5-Me_2-4Br-PZ)_7Br_3(OH)_2(O_2)$.

Нейтральна двічлічна молекула комплексу $Cu_6(3,5-Me_2-4Br-PZ)_6Br_3(OH)_3(H_2O)(DMF)_2$ (рис.) утворена двома триядерними циклами, де атоми Cu зв'язані між собою двома бідентатно-містковими молекулами депротонованих 3,5-диметил-4-бром-піразолів, містковими бромідами та гідроксо-групами. Атоми міді у циклах двох типів: мають тетрагонально-біпірамідальну та тетрагонально-пірамідальну будову поліедрів. Триядерні цикли зв'язані між собою містковими бромпіразолами, гідроксо- та аква-групою. Додаткове зв'язування забезпечене і містковим атомом броду. Відстані між атомами міді $Cu...Cu$ в сполуці в середньому становлять 3Å.



$Cu_6(3,5-Me_2-4Br-PZ)_6Br_3(OH)_3(H_2O)(DMF)_2$

[1] R. Krämer. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 182, p.243.[2] R. Raptis, I. Georgakaki, D. Hockless. *Angew. Chem. Int.*, 1999, Ed.38, p.1632-1634.

УВЕЛИЧЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БЕНЗОАТОВ ТЬ(III) И УЬ(III) В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

Дора П.Г.*; Топилова З.М.*; Кирияк А.В.*; Гусев А.Н.**; Шульгин В.Ф.**; Мешкова С.Б.*

*Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України

Люстдорфская дорога, 86, 65080 Одесса, Украина; e-mail: s_meshkova@ukr.net

** Таверический национальный университет ім. В.И.Вернадського

ул. Ялтинская, 4, 95007 Симферополь; e-mail: shulvic@gmail.com

Интерес к координационным соединениям лантанидов Ln(III), обладающим люминесцентными свойствами, обусловлен использованием их в качестве оптических материалов широкого спектра назначения, включая лазерные и электролюминесцентные. Значительный интерес представляет синтез комплексов с производными бензойной кислоты, имеющей более развитую систему сопряженных связей по сравнению с алифатическими карбоновыми кислотами. В последнее время соединения Ln(III) с бензойной кислотой и ее производными используются в качестве люминесцентных излучателей.

Цель работы – исследование возможности увеличения интенсивности люминесценции комплексных соединений тербия (III) и иттербия (III) с разными замещенными бензойной кислоты путем снижения диффузионных потерь энергии в вязких средах.

В качестве вязких сред использованы растворы водорастворимых полимеров: поливинилового спирта (ПВС), поливинилкапролактама (ПВК), поли-N-винилпирролидона (ПВП) и метилцеллюлозы (МЦ). В числе использованных в работе производных бензойной кислоты: 2-н-бутиламинобензойная (БАБК), 2-н-амиламинобензойная (ААБК), фенолиловый эфир салициловой кислоты (салол), метоксиизофталевая (МИФК) и 2,4-диоксибензойная (ДОБК).

Найдено, что со всеми производными бензойной кислоты ионы Tb(III) и Yb(III) образуют комплексные соединения с соотношением компонентов Ln:Lig=1:3. Люминесценция их в растворах наблюдается в видимой и ИК-областях спектра: для Tb(III) – в области 530-560 нм с максимумом при 545 нм (переход ${}^3D_7 \rightarrow {}^7F_5$), а для Yb(III) – в интервале 950-1000 нм, максимум при 980 нм, соответствующий переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$.

Значения энергии триплетных уровней используемых производных бензойной кислоты значительно выше энергии излучающих уровней трехвалентных ионов тербия ($E=20500 \text{ см}^{-1}$) и иттербия ($E=10200 \text{ см}^{-1}$), так что принципиально возможен перенос энергии от лиганда в возбужденном состоянии к ионам Ln(III).

Исследование изменения интенсивности люминесценции комплексных соединений Tb(III) и Yb(III) с разными производными бензойной кислоты в растворах, содержащих водорастворимые полимеры, показало, что эффект усиления ее зависит не только от характера полимера и его концентрации, но в одинаковых условиях различен для разных комплексов. Так, если интенсивность люминесценции комплексов Tb(МИФК)₃ в присутствии всех водорастворимых полимеров возрастает от 1,2 до 2,4 раза, а комплекса Yb(БАБК)₃ – от 2,0 до 5,0 раз, то в случае Yb(ААБК)₃ интенсивность излучения в ПВК увеличивается в 1,3 – 1,7 раза, а в ПВС – 20 – 33,5 раза.

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ, БУДОВА С-2-БЕНЗТІАЗОЛ-N-МЕТИЛНІТРОНУ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НА ЙОГО ОСНОВІ З ДЕЯКИМИ d-МЕТАЛАМИ ТА УРАНІЛ-ІОНОМ

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

01601 Київ, вул. Володимирська, 64.

e-mail: rdoroschuk@ukr.net

Одним із перспективних напрямків розвитку сучасної координаційної хімії є синтез нових лігандів та комплексних сполук на їх основі з каталітичними та фармакологічними властивостями. Інтерес до синтезу та дослідження координаційних сполук на основі нітронів обумовлюється, перш за все тим, що нітрони вступають в реакції 1,3-дипольного циклоприєднання з багатьма олефінами, де іони деяких металів виступають як катализатори.

Будова С-2-бензтіазол-N-метилнітрону (2NBT) в кристалічному стані була досліджена методом повного рентгеноструктурного аналізу. Як видно з рис.1. кисень нітронної групи знаходиться в сул-конформації відносно атому сірки бензтіазольного фрагменту. Така конформація реалізується за рахунок сильної електростатичної внутрішньомолекулярної аттрактивної S---O взаємодії. Так, відстань

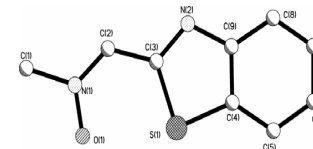
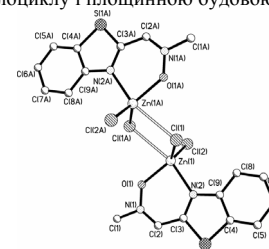
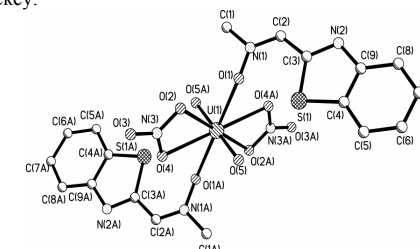


Рис.1. Молекулярна будова С-2-бензтіазол-N-метилнітрон

S(1)---O(1) в молекулі 2NBT становить 2,698 Å, що значно менше довжини нормального Ван-дер-Ваальсівського контакту (3,33 Å). Довжина формально одинарного зв'язку C(2)-C(3) сильно скорочена в структурі до 1,426(2) Å і наближається до значення, характерного для делокалізованого С-С зв'язку в ароматичних системах.

Синтезовано координаційні сполуки С-2-бензтіазол-N-метилнітрону з іонами Cd²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, UO₂²⁺. В ПМР-спектрах комплексних сполук спостерігається зсув сигналів протонів в слабе поле, що викликано зменшенням електронної густини в органічному фрагменті. Слід відмітити, що за рахунок координації 2NBT до іонів металів найбільший хімічний зсув спостерігається для протону 2-Н, який розташований в безпосередній близькості до центру координації. У ряду досліджених комплексів металів різниця зсувів сигналів у порівнянні з некоординованим лігандом становить 0,05 м.ч. для комплексів з ураніл-іоном та кадмієм і є максимальним у випадку комплексу з цинком - 0,38 м.ч. Неоднаковий хімічний зсув можна пояснити різними способами координації ліганду центральним іоном в ряду синтезованих комплексних сполук. Максимальний хімічний зсув сигналу азотметинового протону в ПМР-спектрі комплексу Zn(2NBT)Cl₂ можна пояснити можливістю бідентатно-хелатної координації ліганду іоном цинку через атом кисню нітронної групи та атом азоту бензтіазольного фрагменту з утворенням шестичленного металоциклу. І навпаки, саме однаковий хімічний зсув сигналів 1-Н та 2-Н протонів в спектрах координаційних сполук кадмію та ураніл-іону з 2NBT може свідчити про реалізацію подібного способу координації в комплексних сполуках UO₂(2NBT)₂(NO₃)₂ та Cd(2NBT)₂(NO₃)₂, зокрема, через атом кисню нітронної групи. Для сполуки Pd(2NBT)Cl₂ ПМР-спектр записати не вдалося внаслідок малої розчинності комплексу в ацетоні. Це може бути викликане утворенням стійкого хелатного шестичленного металоциклу і площинною будовою комплексу.

Рис.2. Молекулярна будова комплексу Zn(2NBT)Cl₂Рис.3. Молекулярна будова комплексу UO₂(2NBT)₂(NO₃)₂

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОМЕРНЫХ ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -ИЗОБУТИРАТОВ И ДИХЛОРОТЕТРА- μ -ИЗОБУТИРАТА ДИРЕНИЯ(III) С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

Заблюцкая Е. А.¹, Кленина И. А.², Леус И. В.³, Штеменко Н. И.³, Штеменко А. В.¹

¹Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», 49005, г. Днепрпетровск, пр. Гагарина, 8, shtemenko@ukr.net

²Государственное учреждение «Институт гастроэнтерологии АМНУ», 49097, г.

Днепрпетровск, пр. Правды, 96, inklenina@yandex.ru

³Днепрпетровский национальный университет им. Олеса Гончара, 49010, г.

Днепрпетровск, пр. Гагарина, 72, n.shtemenko@i.ua

Биядерные кластерные соединения рения(III) относятся к малотоксичным металлоорганическим соединениям, проявляющим различные виды биологической активности. У соединений данного типа выявлено наличие антигемолитических и противоопухолевых свойств, антирадикальной и антиоксидантной активности. Однако механизм их действия на клетку и на организм в целом всё ещё остаётся недостаточно изученным. Поэтому изучение взаимодействия комплексных соединений дирения(III) с биополимерами является весьма актуальной задачей, решение которой прояснит этот механизм.

В качестве модельной системы для изучения связывания металлов с белками использовался сывороточный альбумин, который является наиболее распространенным растворимым протеином в живом организме и обладает уникальной способностью связывать значительное число химических веществ различной структуры (таких как метаболиты, токсины и лекарственные препараты).

В данной работе было изучено взаимодействие бычьего сывороточного альбумина (БСА) с *цис*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$; ДМСО, *транс*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$ и $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$. Исследования были проведены методом электронной спектроскопии, а также методами флуоресценции и функционального анализа.

Изменения в спектрах поглощения растворов соединений рения(III) в видимой и УФ-областях указывают на связывание *цис*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$; ДМСО и *транс*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$ с белком. Показано, что *транс*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$ обладает лучшей способностью связываться с биомолекулами.

Впервые изучена триптофановая флуоресценция БСА и показано, что процесс тушения флуоресценции зависит от ориентации изобутиратных лигандов вокруг четверной связи и активности лигандов в процессах нуклеофильного замещения.

Исследованы спектры кругового дихроизма комплексов БСА с соединениями рения. Показано, что, в отличие от диродиевых соединений, процесс комплексообразования с белком и рениевыми соединениями не сопровождается нарушением α -спиральной конформации белка.

Исследовано количество тиол-дисульфидных связей, которые блокируются соединениями рения, и подтверждены обратимый характер взаимодействия БСА - соединения рения и участие цистеиновых аминокислотных остатков в реакции комплексообразования.

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (III) С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ

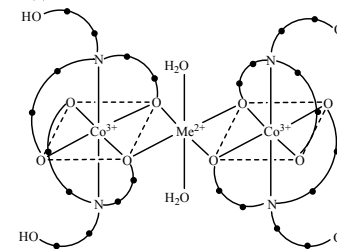
Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О.

НТУУ "КПИ", г. Киев, пр. Победы, 37. E-mail: potaskalov@xtf.kpi.ua

Биметаллические комплексы 3d-металлов с аминспиртами представляют значительный интерес для получения новых высокоэффективных катализаторов ряда процессов, связанных с переносом электрона. С этой целью, ранее нами был получен ряд комплексных электролитов общей формулой $\{Me[Co(Hetm)H_2tetm]_2\}X_2$ на основе взаимодействия внутрикомплексного соединения кобальта (III) с триэтаноламином $[Co(Hetm)H_2tetm] \cdot 6H_2O$ с солями 3d-металлов (где H_3tetm – триэтаноламин $N(CH_2CH_2OH)_3$, $Me = Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$, $X = Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$).

Нами из щелочных спиртовых растворов выделены внутрикомплексные соединения-неэлектролиты, для которых по результатам элементного анализа установлен состав $\{Me[Co(Hetm)_2]_2\} \cdot nH_2O$. В водной среде соединения неустойчивы, разрушаются с образованием гидроксидов соответствующих металлов. Растворимы в метаноле.

Сняты ИК-спектры поглощения соединений в твердом состоянии и проведено отношение основных полос. Изучение спектров поглощения соединения в видимой области в спиртовых растворах, позволило сделать вывод о сохранении координационного окружения кобальта (III), вследствие чего можно считать, что комплексный ион $[Co(Hetm)_2]^+$ выступает в качестве бидентатного лиганда.



Приведенная схема координации учитывает данные рентгеноструктурного анализа для комплекса $[Co(Hetm)H_2tetm] \cdot 6H_2O$, указывающие на *транс*-расположение координированных атомов азота триэтаноламиновых фрагментов. Атомы кислорода депротонированных спиртовых групп координированы атомами кобальта (III) и металла (II). Шестикординатное окружение металла Me^{3+} , вероятно, дополняют атомы кислорода координированной воды.

При длительном хранении исходного внутрикомплексного соединения $[Co(Hetm)H_2tetm] \cdot 6H_2O$ тёмнокрасные кристаллы оседают, что связано с частичным разрушением комплекса. Выделенные тёмнозелёные кристаллы соответствуют составу $[Co_3(Hetm)_8] \cdot 4H_2O$. Потенциометрическое титрование позволило определить, что комплекс содержит кобальт (III) и кобальт (II) в соотношении 2:1. Очевидно, за счёт восстановительных свойств аминспирта часть кобальта перешла в двухвалентное состояние. По нашему мнению полученный комплекс представляет собой гомоядерный аналог гетерометаллических комплексов аналогичного состава $\{Co[Co(Hetm)_2]_2\} \cdot 4H_2O$. В водно-спиртовой среде комплекс подвергается гидролизу с образованием гидроксида кобальта (II) и исходного внутрикомплексного соединения $[Co(Hetm)H_2tetm]$.

Стендові доповіді. Хімія координаційних сполук
**ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ЙОНІВ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
 ДЕКАВОЛЬФРАМОЕРБІАТІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

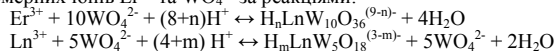
Ігнат'єва В.В., Заславська Л.В.
 Кафедра неорганічної хімії Донецький національний університет
 м. Донецьк-83055, вул. Університетська, 24
 e-mail: ignatyevavicky@mail.ru

Гетерополівольфрамати (ГПВ) мають великі перспективи для створення селективних катализаторів реакцій органічного синтезу, а продукти термолізу – для розробки матеріалів, які використовуються в радіоелектроніці. Останні роки особливий інтерес до ГПВ обумовлено застосуванням цих сполук як основи для створення люмінесцентних композицій, матеріалів для нанотехнологій та медицини.

Дослідження розчинів декавольфраматів із концентрацією $C_{\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, в інтервалі кислотності $Z_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 4.60-5.76$ (фоновий електроліт NaNO_3 , $I=0.1 \pm 1.2$) проводили методом рН-потенціометричного титрування та математичного моделювання за допомогою комп'ютерної програми Сліпр 2.1.

В результаті проведеного розрахунку були отримані значення концентраційних констант, реакцій, які протікають в розчині декавольфраматів та побудовані діаграми розподілу іонних форм. Встановлено, що у вихідному розчині одночасно протікають процеси гідролізу: $\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HErW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + \text{OH}^-$ та гідролізу з деполімеризацією: $\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{ErW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 5\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 В кислому діапазоні відбувається поступове протонування вихідного ГПВ з утворенням $\text{H}_n\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n=1-5$), в лужному – спочатку деполімеризація з утворенням $\text{H}_m\text{ErW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$, а далі повне руйнування всіх гетерополіаніонів до мономерних WO_4^{2-} та Er^{3+} .

Отримані в результаті математичного моделювання логарифми концентраційних констант реакцій ($I=0.1 \pm 1.2$) були апроксимовані до значення нульової йонної сили за допомогою методу Пітцера, який враховує характерні йонні взаємодії в досліджуваній системі та природу фонового електроліту. Завдяки адитивності термодинамічних функцій, лінійними комбінаціями отриманих значень було розраховано величини $\lg K_T$ реакцій утворення ГПВ із мономерних іонів Er^{3+} та WO_4^{2-} за реакціями:



За рівняння $\Delta G^0 = -RT \ln K_T$ визначено $\Delta G^0_{\text{WO}_4^{2-}/\text{Ln}^{3+}}$ реакцій (табл. 1), а потім за наслідками з закону Гесса розраховані утворення дека- та пентавольфраматів із мономерних іонів (табл. 2):

$$\Delta G^0_{\text{H}_n\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}} = \Delta G^0_{\text{WO}_4^{2-}/\text{Ln}^{3+}} + \Delta G^0_{\text{Ln}^{3+}} + 10\Delta G^0_{\text{WO}_4^{2-}} - (8+n)\Delta G^0_{\text{H}^+} - 4\Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta G^0_{\text{H}_m\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}} = \Delta G^0_{\text{WO}_4^{2-}/\text{Ln}^{3+}} + \Delta G^0_{\text{Ln}^{3+}} + 5\Delta G^0_{\text{WO}_4^{2-}} + (4+m)\Delta G^0_{\text{H}^+} - 2\Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}}$$

Таблиця 1. Величини $\lg K_T$ та $\Delta G^0_{\text{WO}_4^{2-}/\text{Ln}^{3+}}$ реакцій утворення гетерополівольфраматів

№	Рівняння реакції	$\lg K_T$	ΔG^0 , кДж
1.	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	166.09±0.73	-947.99±4.17
2.	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	173.92±0.74	-992.69±4.23
3.	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	180.14±0.75	1028.19±4.25
4.	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	186.13±0.83	1062.38±4.75
5.	$\text{Ln}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	192.01±0.91	1095.94±5.22
6.	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	159.87±0.75	-912.49±4.27
7.	$\text{Ln}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	144.10±2.53	822.48±17.91

Таблиця 2. Величини ΔG^0 утворення гетерополіаніонів.

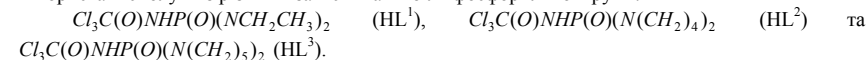
Аніон	$\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$	$\text{HLnW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	$\text{H}_2\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{7-}$	$\text{H}_3\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{6-}$
ΔG^0 , кДж	-9976.77±4.48	-	-	-
Аніон	$\text{H}_4\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{5-}$	$\text{H}_2\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	$\text{LnW}_5\text{O}_{18}^{3-}$	
ΔG^0 , кДж	10135.29±8.54	-5758.97±4.58	5668.96±17.99	

Стендові доповіді. Хімія координаційних сполук
**ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНО-ХІМІЧНИХ ТА ЕКСТРАКЦІЙНИХ
 ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТІВ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО УРАНІЛ
 НІТРАТУ**

Іжак Р.В., Знов'як К.О., Слива Т.Ю., Овчінніков В.А., Амірханов В.М.
 Хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка,
 вул. Володимирська, 64, 01033, Київ, Україна, yizhakr@ukr.net

На сьогоднішній день однією з найбільш ефективних технологій переробки відпрацьованого ядерного палива та утилізації накопичених радіоактивних відходів, зокрема актиноїдів, є екстракція. В зв'язку з цим синтезовано та досліджено велику кількість різноманітних нейтральних бі- та три функціональних екстрагентів. На підставі чисельних публікацій можна стверджувати, що найбільш перспективними екстрагентами є моно- та бідентатні органічні сполуки, що містять споріднені до актиноїдів донорні центри. Для практичного застосування на виробництві сполуки повинні відповідати певним критеріям, а саме - проявляти високі комплексоутворюючі властивості та селективність по відношенню до радіонуклідів. Тому, важливим сучасним завданням є вивчення координаційно-хімічних властивостей відповідних лігандних систем по відношенню до актиноїдів та систематичне дослідження їх екстракційних властивостей.

Об'єктом наших досліджень є карбациламідофосфати (КАФ) – бідентатні хелатуючі ліганди, які містять функціональний фрагмент $C(O)NHP(O)$. Фосфорильна група, яка входить до складу цих сполук має високу спорідненість до актиноїдів. В ході дослідження були використані сполуки з різними замісниками біля фосфорильної групи:



На їх основі було синтезовано ряд координаційних сполук уранілу, вивчені їх спектральні та структурні властивості. Встановлено, що ліганди можуть координуватись як монодентатно, через атом кисню фосфорильної групи, так і бідентатно-циклічно (Рис.1).

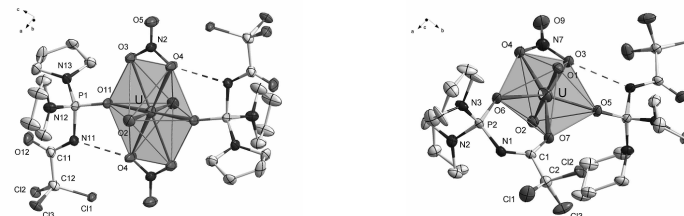


Рис. 1. Фрагмент кристалічної структури $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HL}^2)_2$ та $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HL}^3)(\text{L}^3)$

Нами було проведено вивчення екстракційної здатності досліджуваних лігандів на прикладі екстракції уранілу з азотнокислих розчинів. Екстракцію проводили при кімнатній температурі рівним об'ємом толуольного розчину лігандів. Досліджено вплив концентрації азотної кислоти на ступінь вилучення уранілу (Рис.2).

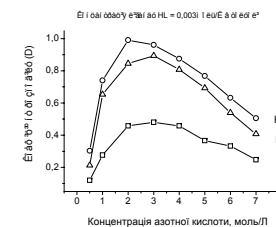


Рис. 2. Залежність коефіцієнту розподілу від концентрації азотної кислоти

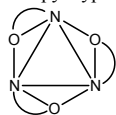
Отримані значення коефіцієнтів розподілу дозволяють зробити висновки про перспективність використання КАФ в якості екстрагентів для вилучення та концентрування урану з радіоактивних відходів. Додатковим аргументом на користь використання таких сполук для конкретних виробничих задач є простота та відносно низька вартість їх синтезу.

**ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
ТРИС-(β-АМИНОЭТИЛАТОВ) КОБАЛЬТА(III) И ХРОМА(III)**

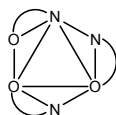
¹Качоровская О.П., Шульженко Е.А., ²Гребенюк А.Г., ³Трачевский В.В.,
¹Национальный технический университет Украины «КПИ», o_tur@ukr.net,
²Технический Центр НАН Украины, trachev@imp.kiev.ua,

³Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, grebenyuk_ag@ukr.net

Трис-(β-аминоэтилаты) кобальта(III) кристаллизуются в двух формах: граневой - *fac*- и реберной - *mer*- CoL_3 ($L: NH_2C_2H_4O^-$); аналогичное соединение хрома CrL_3 получено в виде изомера, имеющего *fac*-конфигурацию, что установлено комплексными исследованиями методами ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ⁵⁹Co, ЭСП и ИК-спектроскопии, а для CoL_3 подтверждено еще и данными рентгеноструктурного анализа.



fac- MeL_3 (Me: Co, Cr)



mer- CoL_3

Методами квантовой химии проведено моделирование и расчет пространственного строения, геометрических параметров и энергетических характеристик изомерных форм MeL_3 , а также их протонированных форм: расчеты выполнены ограниченным методом Хартри-Фока-Рутана с использованием базисного набора SBKJIC; термодинамические характеристики вычислены в гармоническом приближении жесткого ротатора с масштабирующим множителем 0,89 при нормальном атмосферном давлении (использован программный комплекс GAMESS для MS Windows (версия 6.4)).

Расчеты показали значительное увеличение длины связи Co-O ($\Delta=0,06 \text{ \AA}$) при присоединении протона к *fac*- CoL_3 , что обусловлено перераспределением электронной плотности и уменьшением энергии этой связи и, как следствие этого, ускорение реакция *fac*→*mer* изомеризации, что подтверждается кинетическими данными: скорость изомеризации [CoL_3HL]⁺ ($HL: NH_2C_2H_4OH$) на три порядка выше, чем для CoL_3 .

Под действием молекул воды в трис-(β-аминоэтилате) хрома(III), в отличие от комплекса кобальта, происходит размыкание β-аминоэтилатного цикла по связи Cr-N, которая значительно больше длины связи Co-N в CoL_3 -аналоге (2,25 Å и 2,03 Å соответственно), и замещение лиганда молекулами воды, т.е. процесс акватации, скорость которого не зависит от кислотности раствора.

Различиям длин и энергий связей Cr-O (1,77 Å) и Co-O (1,88 Å) объясняются и более выраженные кислотные свойства монопротонированного комплекса хрома [CrL_2HL]⁺ ($K_o = 1,66 \cdot 10^{-8}$) в сравнении с комплексом кобальта ($K_o = 1,86 \cdot 10^{-9}$). Можно предположить, что меньшая длина и большая энергия связи хрома с атомом кислорода является причиной ослабления связи O-N и, соответственно, усиления кислотных свойств соединений хрома.

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, СТРУКТУРА И ДИНАМИКА
СИСТЕМЫ БИС-ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛИМИД ЛИТИЯ -
ДИМЕТИЛСУЛЬФОН**

Д.О. Третьяков,¹ М.И. Горобец,¹ С.А. Кириллов^{1,2}, В.Д. Присяжный,¹
М.М. Гафуров,³ К.Ш. Рабаданов³

¹ Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульв. акад. Вернадского, 38А, 03142 Киев, E-mail kir@i.kiev.ua;

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. ген. Наумова, 13, 03164 Киев,

³ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН и Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003, Российская Федерация;

Использование диметилсульфона $(CH_3)_2SO_2$ в электрохимической практике было начато в 1994 г., причем оказалось, что растворы солей лития в нем перспективны как электролиты для среднетемпературных литий-ионных химических источников тока благодаря устойчивости этого растворителя по отношению к электродным материалам и способности обеспечивать высокие скорости электродных процессов. Это объясняет интерес к исследованиям структуры и динамики растворов солей лития в диметилсульфоне.

Со многими солями лития, используемыми в качестве компонентов электролитов для литий-ионных ХИТ, диметилсульфон образует сольваты. В наших предыдущих работах спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) была использована для характеристики систем $LiClO_4-(CH_3)_2SO_2$ и $LiNO_3-(CH_3)_2SO_2$. Целью настоящего сообщения является анализ фазовой диаграммы, изотерм электропроводности, структуры и динамики смесей диметилсульфона с перспективным компонентом электролитов для литий-ионных ХИТ, бис-трифторметансульфоилимидом лития, $LiN(CF_3SO_2)_2$.

Система $LiN(CF_3SO_2)_2-(CH_3)_2SO_2$ интересна тем, что, в отличие от уже изученных систем, на ее фазовой диаграмме присутствует широкая область переохлаждения. Это не позволяет судить о наличии или отсутствии сольватов. Склонность растворов $LiN(CF_3SO_2)_2$ к переохлаждению можно связывать с тем, что в них бис-трифторметансульфоилимид-анион присутствует в двух конформациях: цисоидной, в которой CF_3 -группы находятся по одну сторону от плоскости, проходящей через атомы азота и серы, и трансоидной, в которой CF_3 -группы лежат по разные стороны от этой плоскости.

Концентрационные зависимости электропроводности растворов $LiN(CF_3SO_2)_2-(CH_3)_2SO_2$ при повышенных температурах обнаруживают наличие отчетливых максимумов, свидетельствуя о том, что поведение растворов бис-трифторметансульфоилимида лития в диметилсульфоне типично для растворов сильных электролитов. Поэтому можно ожидать, что при высоких концентрациях соли в растворе присутствуют сольватированные катионы и ионные пары.

Конформационные равновесия аниона в системе $0.3LiN(CF_3SO_2)_2 \cdot 0.7(CH_3)_2SO_2$ анализировали по спектру комбинационного рассеяния в области 260-370 cm^{-1} . Известно, что трансоидной конформации бис-трифторметансульфоилимид-иона в области колебаний F-C-S-группировок характерна линия при ~310 cm^{-1} , а цисоидной – при 330 cm^{-1} . Зарегистрированный нами спектр свидетельствует, что в системе присутствует смесь обеих конформаций в равных количествах.

Об образовании ионных пар или более сложных агрегатов судили по спектру скелетных колебаний бис-трифторметансульфоилимид-иона, где в области 740 cm^{-1} наблюдается дублетная линия с максимумами при 742 и 746 cm^{-1} . Низкочастотная составляющая отвечает колебаниям «свободных» анионов, а высокочастотная – колебаниям «связанных» анионов. Анализ динамики дефазировки этих колебаний свидетельствует, что линию при 742 cm^{-1} можно с уверенностью отнести к колебаниям свободного иона, а линию при 746 cm^{-1} – к колебаниям связанного иона.

Сольватацию ионов лития исследовали по спектру растворителя в области 1135-1150 cm^{-1} . Анализ динамики дефазировки свидетельствует о том, что в области переохлаждения катионы слабо сольватированы молекулами растворителя и образуют заряженные ионные агрегаты $Li^+[N(CF_3SO_2)_2]_2^{2-}$. На основании полученных данных высказаны соображения о влиянии этих агрегатов на электропроводность системы.

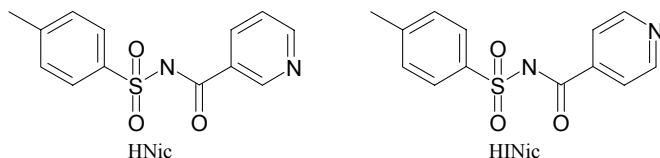
Стендові доповіді. Хімія координаційних сполук
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d –МЕТАЛІВ ТА ЛАНТАНОЇДІВ З АЦИЛЬОВАНИМИ СУЛЬФОНІЛАМІДАМИ

Д.В. Кисельов, В.А. Овчинніков, В.М. Амірханов

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, хімічний факультет,
 Володимирська 64, Київ, Україна. y.amirkhanov@yahoo.com

Модифіковані структурні аналоги β-дикетонів приваблюють особливу увагу як амподентатні ліганди, що можуть реалізувати нетривіальні способи координації. Дослідження координаційних сполук на основі ацильованих сульфоніламідів (ASA) – лігандів загальної формули R¹S(O)₂NHC(O)R² – можуть бути перспективними при розробці матеріалів для сучасних технологій. Наявність «додаткового» донорного атому кисню сульфамідної групи дозволяє очікувати утворення оліго- та полімерних гомо- та гетероядерних координаційних сполук на основі такого типу лігандів. Завдяки рухливому NH протону ці ліганди можуть координуватися як в нейтральній, так і в депротонованій формі.

В даній роботі представлено результати досліджень координаційних сполук деяких 3d-металів та лантаноїдів з двома представниками ASA лігандів (похідних тозилсульфаміда та нікотинової і ізонікотинової кислот):



Ліганди були синтезовані шляхом приєднання ізонікотинової та нікотинової кислоти до тозилсульфаміду в присутності POCl₃ та ідентифіковані за допомогою ІЧ та ЯМР спектрів. Для синтезу координаційних сполук використовували натрієві солі, які утворюються при взаємодії відповідних лігандів з карбонатом або гідрокарбонатом натрію.

На основі отриманих лігандів синтезовано серію координаційних сполук складу:

M(Nic)₂, M(INic)₂, де M= Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II); та

M(Nic)₃, M(INic)₃, де M= Al (III), La (III), Nd (III).

Отримані сполуки охарактеризовані методами ІЧ, ЯМР, ЕПР та електронної спектроскопії. Запропоновано віднесення характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах координаційних сполук на підставі сукупності фізичних та фізико-хімічних методів дослідження запропоновано будову синтезованих координаційних сполук.

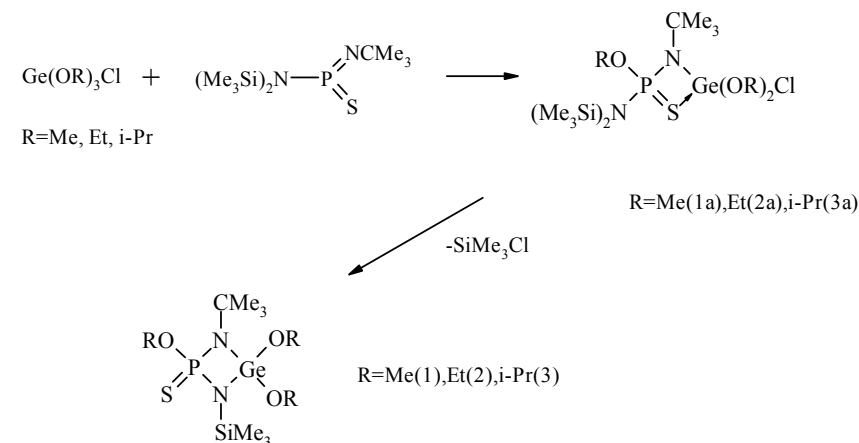
Стендові доповіді. Хімія координаційних сполук
РЕАКЦІЯ ТРИАЛКОКСИХЛОРИДІВ ГЕРМАНІЮ(IV) З АМІДОМ ТІОІМІДОФOSFENОВОЇ КИСЛОТИ

Клішин М.О., Брусиловець А.І.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
 01033, м.Київ, вул.Володимирська, 62а
nklish@yandex.ru

Тетраалкоксиди германію(IV) реагують з амідом тіоімідодифосфенової кислоти з утворенням 1,3,2(σ⁴λ⁵),4-тіазафосфагерметидинів, які, відщеплюючи алкокситриметилсилан, перетворюються на 1,3,2(σ⁴λ⁵),4-діазафосфагерметидини[1]. В продовження досліджень реакцій алкоксидів та алкоксихлоридів германію(IV) зі сполуками низькокоординованого фосфору, що містять подвійний P=N зв'язок, нами було досліджено реакції триалкоксихлоридів германію(IV) з амідом тіоімідодифосфенової кислоти.

Нами було встановлено, що при взаємодії N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-третбутиліміду тіофосфенової кислоти з триалкоксихлоридами германію(IV) складу Ge(OR)₃Cl (R=Me, Et, ⁱPr) спочатку відбувається реакція 1,2-приєднання за подвійним зв'язком фосфор-нітроген, з утворенням 1,3,2(σ⁴λ⁵),4-тіазафосфагерметидинів, які через деякий час перетворюються на 1,3,2(σ⁴λ⁵),4-діазафосфагерметидини з відщепленням триметилхлорсилану:



Продукти приєднання триалкоксихлоридів германію(IV) до амідів тіоімідодифосфенової кислоти є в'язкими рідинами, які не вдалося одержати в кристалічному стані. Висновки про наведену будову сполук (1a-3a) та (1-3) були зроблені на основі ³¹P, ¹³C, ¹H -ЯМР спектрів та за даними елементного аналізу.

[1] А. О. Брусиловець, О.В. Вініченко, А. І. Брусиловець, Р.Д. Лампека // Укр. Хім. Журн. –2010, Т. 76. – С. 11-15.

**THE NOVEL DINUCLEAR URANYL(VI) COMPLEX BASED ON
1,3-BIS(3-CARBOXY-SALICYLIDENEIMINATO)-PROPANOL-2**

Kogan V.A.¹, Popov L.D.¹, Levchenkov S.I.², Suponitsky K.Y.³, Shcherbakov I.N.¹, Tupolova Yu.P.¹, Askalepova O.I.¹

¹ Southern Federal University, 7, Zorge Str., 344090, Rostov-on-Don, Russia

² Southern Scientific Centre of RAS, 41, Chekhova Str., 344006, Rostov-on-Don, Russia

³ Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of RAS, 28, Vavilova Str., 119991, Moscow, Russia

e-mail: physchem@yandex.ru

Metal complexes based on dinucleating ligands have been widely investigated since 1970s. Dinuclear complexes attracted much interests because of their applications as metal-enzyme models in bioinorganic chemistry or promising applications as functional materials. Most of these dinuclear complexes contain *d* transition metals as central ions. Few dinuclear uranium complexes of OH-containing ligands with N-, O-coordination sites have been reported [1].

The novel dinuclear uranyl(VI) complex based on 1,3-bis(3-carboxy-salicylideneiminato)-propanol-2 (**1**) was synthesized and studied by ¹H NMR, IR, UV-Vis spectroscopy, TGA and X-ray crystallography.

In the IR spectra of complex there are two very strong bands at 1701 and 1638 cm⁻¹ which can be attributed to the carbonyl C=O and to the azomethyne C=N stretching frequencies, respectively. In ligand they occur at 1700 and 1654 cm⁻¹, respectively. Absorption spectrum of complex **1** in DMSO solution is typical for uranyl compounds. The strong peak about 345 nm arose from charge transfer transitions from the bonding orbitals on oxygen to the non- or antibonding orbitals on uranium. The shoulder peak at 370 nm is attributed to ligand to metal charge transfer (LMCT). Emission spectra of **1** were measured in the deaerated DMSO solution (10⁻⁵ M) at room temperature. The complex exhibits emission spectra when excited at 220–410 nm. However the most intensive spectra was obtained with the use of 287 nm excitation wavelengths. Excitation at 287 nm led to the observation of emission with maxima at 329, 349 and 367 nm.

Yellow crystals of the complex were obtained directly from the DMSO solution. Data collection was performed on a Bruker Smart Apex2 CCD diffractometer with graphite Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å) at temperature 100 K.

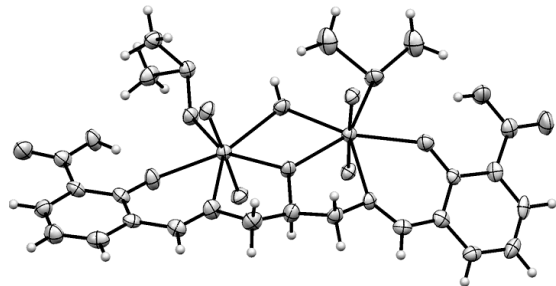


Fig. 1. Structure of dinuclear uranyl(VI) complex **1** with 50% ellipsoid probability

As illustrated on Fig. 1, each uranium atom is coordinated to two oxygen atoms from L³⁻ ligand, one nitrogen atom from L³⁻ ligand, one coordinated DMSO molecule and one uranyl unit, to form slightly distorted pentagonal bipyramidal geometry. The distance between U(1) and U(2) is 3.833 Å. Two DMSO molecules presented in outer sphere, but only one is bonded to the hydroxo group by hydrogen bond.

In summary, a new dinuclear uranyl complex was synthesized, which enriched the research of uranyl complexes.

This work was performed with the financial support from the Ministry of Science and Education as a part of the Federal Target Program “Academic and teaching staff of innovative Russia” (П1362).

[1] Sessler J.L., Patricia J. Melfi P.J., Dan Pantos G. *Coord. Chem. Rev.* 2006, **250**, 816.

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Ni(II) НА
ОСНОВЕ N,N'-БИС-(3-ФОРМИЛ-5-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН) 1,3-
ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2**

Коган В.А.¹, Попов Л.Д.¹, Туполова Ю.П.¹, Левченков С.И.², Щербаков И.Н.¹, Супоницкий К.Ю.³, Маевский О.В.¹, Аскалепова О.И.¹, Луков В.В.¹

¹ Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

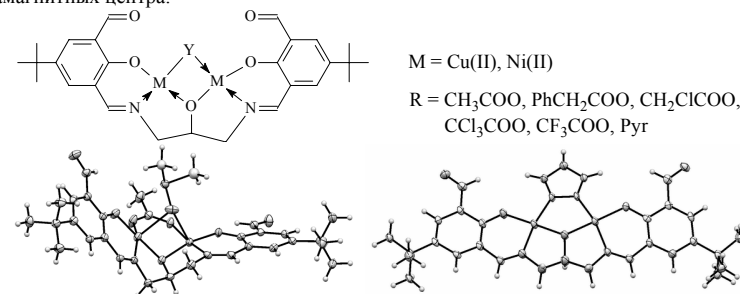
² Южный научный центр РАН, ул. Чехова, 41, 344022, Ростов-на-Дону, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

e-mail: physchem@yandex.ru

Синтезирована новая лигандная система – N,N'-бис-(3-формил-5-трет-бутилсалицилиден) 1,3-диаминопропанола-2 (H₃L) и биядерные комплексы Cu(II) и Ni(II) на его основе состава [M₂L(Y)]. Соединения исследованы методами ИК и ПМР спектроскопии, ТГ/ДТА, магнетохимии и РСА. Наличие в молекуле азометина двух свободных формильных групп позволяет не только получать биядерные комплексы с несимметричным обменным фрагментом, но и образовывать с различными аминами и гидразинами лигандные системы, способные хелатировать еще два иона металла. Это открывает путь для получения как гомо-, так и гетерометаллических комплексов, содержащих четыре обменно-связанных парамагнитных центра.



Потенциометрическим методом определены константы ионизации азометина. В рамках теории функционала плотности (DFT) выполнен квантово-химический расчет наиболее устойчивых таутомеров, конформаций азометина и его депротонированных форм, а также ИК спектров и констант ионизации. Изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости комплексов меди(II). В комплексе с трихлорацетатным мостиком антиферромагнитный обмен несколько слабее (2J = -72 см⁻¹), нежели в соединениях с Y = CH₃COO и PhCH₂COO (-96 и -132 см⁻¹ соответственно). Заметно более сильный антиферромагнитный обмен реализуется в комплексе с трифторацетатным и пиразолатным мостиками (-335 и -340 см⁻¹ соответственно). Комплекс никеля(II) с пиразолатным мостиком диамагнитен. По данным РСА, металлхелатные циклы комплексов с карбоксилатными мостиками достаточно сильно искажены в результате перегиба по линии, соединяющий алкоксильный мостиковый атом кислорода и атом углерода карбоксильной группы. Показано, что по сравнению с комплексами Cu(II) с N,N'-бис-(салицилиден) 1,3-диаминопропанолом-2 в изученных комплексах происходит существенное изменение структуры, приводящее к ослаблению антиферромагнитного обменного взаимодействия. Характер влияния природы экзогенной мостиковой группировки на магнитный обмен между ионами меди(II) также не во всем укладывается в магнетоструктурные корреляции, полученные для ранее описанных комплексов [1]. Проведено квантово-химическое моделирование магнитного обмена в комплексах методом «нарушенной симметрии» в предположении сильной делокализации магнитных орбиталей. Вычисленные значения обменных параметров находятся в весьма удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями.

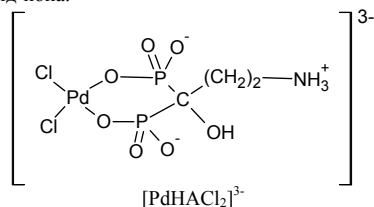
Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (г/к № П1362).

[1] Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. *Координационная химия*. 2010, **36**, 403.

СТРОЕНИЕ КОНФОРМЕРОВ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С 3-АМИНО-1-ГИДРОКСИПРОПИЛДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРАХ.Пехньо В.И.¹, Козачкова А.Н.¹, Царик Н.В.¹, Дудко А.В.¹, Трачевский В.В.², Роженко А.Б.³¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 03680, Киев-142, проспект Палладина 32/34, complex@ionc.kiev.ua²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Украина, 252680, ГСП, Киев-142, бульвар Академика Вернадского, 36³Институт органической химии НАН Украины, 02660, Киев-94, улица Мурманская, 4

Методом спектроскопии ЯМР ³¹P исследовано комплексообразование в системе K₂PdCl₄ - 3-амино-1-гидроксипропилен-1,1-дифосфоновая кислота (H₄A) в условиях изменения соотношения реагентов и pH среды.

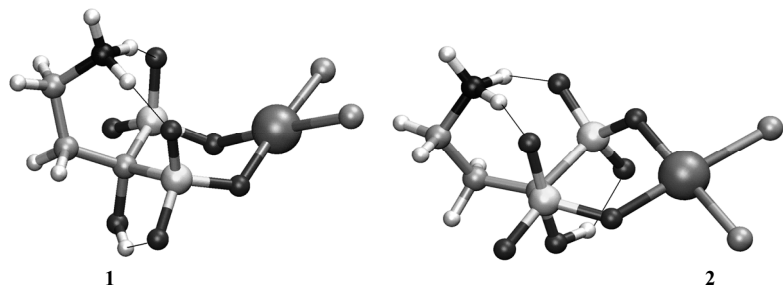
По данным pH-потенциометрии и спектрофотометрии установлено, что в исследуемой системе при соотношении реагентов 1:1 и 1:2 и ионной силе, создаваемой 0,15 моль/л KCl, образуется комплексный анион состава [PdHACl₂]³⁻ (lgβ = 30,22). В состав внутренней координационной сферы комплекса [PdHACl₂]³⁻ входят два атома кислорода двух фосфоновых групп АГПДФ и два хлорид-иона.



На основании обобщения данных эволюции спектров ³¹P ЯМР и результатов квантово-химических расчетов установлены особенности строения образующегося комплекса и состояние лиганда в координационной сфере.

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов ядер ³¹P координированных (δ_p 40,5- 40,3 м.д.) и свободных (δ_p 17,9 – 17,7 м.д.) фосфоновых групп лиганда в спектрах ЯМР серии растворов систем K₂PdCl₄:H₄A = 1:1 и 1:2 указывает на образование комплекса эквимольного состава, в котором связь металл-лиганд осуществляется двумя атомами кислорода фосфоновых групп.

Состоящий из трех отдельных сигналов в области 40 м.д. спектр ЯМР ³¹P комплекса [PdHACl₂]³⁻ свидетельствует о существовании в растворе конформеров, стабилизированных внутримолекулярными водородными связями. Расчеты, выполненные в приближении DFT (RI-BP86/TZVP) с помощью процедуры COSMO при учете эффекта растворителя позволили предложить два наиболее выгодных конформационных состояния комплекса – «кресло» (1) и «твист» (2), характеризующиеся близкими значениями полных энергий.

**ФУНКЦИИ АНИОНОВ В КОМПЛЕКСАХ 3d-МЕТАЛЛОВ С N,O- И N,S-ЛИГАНДАМИ**

Кокшарова Т.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина. e-mail: koksharova@farlep.net

Изучено взаимодействие различных солей Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Co³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ с рядом N,O- и N,S-лигандов (семикарбазид, 4-фенилсемикарбазид, тиосемикарбазид, 4-фенилтиосемикарбазид, 1-фенилтиосемикарбазид, 1,4-дифенилтиосемикарбазид, 1,5-дифенилтиокарбазид, никотинамид, урат, 5,5-диэтилбарбитурат). В качестве анионов исследованы хлорид, нитрат, сульфат, карбоксилат-анионы (ацетат, бутират, валерат, капронат, энантат, каприлат, бензоат, сукцинат, итаконат, фталат, тарترات), глицинат и глицилглицинат, гексацианоферраты(II) и (III), нитропруссид. Выделено более 100 координационных соединений, которые идентифицированы и охарактеризованы элементарным и термогравиметрическим анализами, методами ИК и электронной спектроскопии, для ряда комплексов проведено исследование методом РСА. Анализ полученного массива данных позволяет провести классификацию типов поведения анионов солей 3d-металлов при комплексообразовании с лигандами, содержащими амидную либо тиоамидную группы в различном окружении.

Анионы могут быть бидентатными (мостиковыми либо хелатными), монодентатными, внешнесферными. Комплексообразование может сопровождаться протонированием исходного аниона, образующиеся при этом недиссоциированные кислоты могут выступать в качестве лиганда во внутренней сфере комплекса, формировать решеточный аддукт или вовсе не входить в состав координационного соединения.

Одинаковая внешнесферная функция во всех исследованных координационных соединениях проявляется для нитрата, урата и комплексных анионов (гексацианоферрат(II) и нитропруссид).

Хлорид-ион находится во внешней сфере почти всегда, за исключением комплексов цинка(II) с фенильными производными тиосемикарбазида и комплексов меди с тиосемикарбазидами, замещенными в положении 1, в этих случаях он выступает как внутрисферный. С этими же лигандами проявляется и бидентатная функция сульфат-иона, тогда как в большинстве соединений он является внешнесферным, и только в медном комплексе незамещенного тиосемикарбазида монодентатен. Салицилат-ион в комплексах с незамещенным тиосемикарбазидом находится во внешней сфере, а с 4-фенилтиосемикарбазидом является бидентатным лигандом. Таким образом, введение фенильных заместителей в молекулу тиосемикарбазида, очевидно, понижает лигандные возможности последнего, за счет чего увеличивается потенциальная дентатность хлорид-, сульфат- и салицилат-ионов. Для глицинат- и глицилглицинат-анионов более важное значение для определения характера связывания играет природа металла-комплексообразователя. В тех случаях, когда в качестве центрального иона выступает никель(II), глицинат- и глицилглицинат-анионы оказываются вытесненными во внешнюю сферу либо вовсе не входят в состав координационного соединения, а монодентатным глицинат-ион является лишь в 4-фенилтиосемикарбазидном комплексе меди(II).

Фталат-анион в большинстве исследованных соединений является внешнесферным, а мостиковую функцию проявляет только в комплексах с монодентатным никотинамидом при недостаточном для координационного насыщения центрального иона его содержании (комплексы железа(II) и меди(II) с соотношением металл : никотинамид 1 : 2). Следовательно, более высокая дентатность молекулярных лигандов или большее их содержание в составе координационного соединения понижают проявляемую дентатность фталат-анионов.

Наибольшее разнообразие типов связывания было зафиксировано для монокарбоксилат-анионов: валерата и бензоата. Оба эти аниона являются бидентатными в медных и цинковых комплексах с монодентатным никотинамидом, причем подобно фталат-иону проявляют мостиковую функцию при малом содержании никотинамида. Получены также комплексы, в которых валерат- и бензоат-анионы монодентатны либо находятся во внешней сфере. В ряде соединений наблюдается одновременное присутствие наряду с монодентатными хелатными, мостиковыми или внешнесферными анионов. Семикарбазид-бензоатные комплексы кобальта(II) образуют изомеры с различными функциями бензоат-аниона.

Анионы пиридинкарбоновых кислот (никотинат, изоникотинат) и 5,5-диэтилбарбитурат при взаимодействии их солей с тиосемикарбазидом могут переходить в молекулярную форму, причем комплекс содержит либо одну из форм пиридинкарбоновой кислоты (катионную или молекулярную), либо одновременно обе формы. Для 5,5-диэтилбарбитуратов образуются решеточные аддукты, где молекула кислоты не проявляет значительного взаимодействия с атомом комплексообразователя.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ Eu(III) И ЦИМАНТРЕНА: КАРБОКСИЛАТЫ И β-ДИКЕТОНАТ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТВЕРДОФАЗНЫЙ ТЕРМОЛИЗ

Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Кискин М.А., Илюхин А.Б., Новоторцев В.М.
Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 31.
pskoroteev@list.ru

Исследования полиядерных гетерометаллических комплексов 3d- и 4f-элементов представляют интерес как с точки зрения фундаментальных проблем химии, так и для использования подобных веществ в качестве прекурсоров функциональных материалов. Давно известны комплексы на основе карбоксилатов и β-дикетонатов 3d- и 4f-металлов, а также с полидентатными основаниями Шиффа. Однако число 3d-4f-комплексов, в которых переходный металл связан с ароматической р-системой, ограничивается лишь несколькими примерами, а именно, комплексами ряда РЗЭ с ферроценкарбоновыми кислотами [1,2,3].

Были получены и структурно охарактеризованы биядерные цимантренкарбоксилаты европия $[Eu_2(\mu-O, \eta^2-OCCSum)_2(\mu_2-O, O'-OCCSum)_2(\eta^2-OCCSum)_2(py)_4]2py$ (**1**), $[Eu_2(\mu_2-O, O'-OCCSum)_4(THF)_4]THF$ (**2**), $[Eu_2(\mu-O, \eta^2-OCCSum)_2(\mu_2-O, O'-OCCSum)_2(\eta^2-OCCSum)_2(DMSO)_4]$ (**3**) и мооядерный цимантrenoилацетонат $[Eu(CumCOCHCOMe)_3(bpy)] \cdot 0.5Me_6C_6H_5$ (**4**) (Cum = $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$, py – пиридин, bpy – бипиридил). В димерной структуре **1** и **3** два из четырех мостиковых карбоксилатов являются хелатно-мостиковыми, координационное число Eu равно девяти, в комплексах **2** и **4** Eu октакоординирован. Несмотря на присутствие Eu, соединения не проявляют заметных люминесцентных свойств, что, вероятно, связано с влиянием цимантренильного остатка. Термическое разложение комплексов исследовалось методами ДСК и ТГА в атмосфере воздуха и аргона. Первыми стадиями термолитиза является удаление сольватных и нейтральных координационных молекул, при температуре около 190°C продукт разложения **1** и **2** претерпевает необычный обратимый фазовый переход. Согласно данным РФА, одним из продуктов термолитиза **1-4** в присутствии кислорода является сегнетоэлектрик $EuMn_2O_5$.

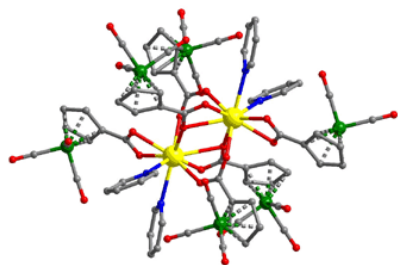


Рис 1. Молекулярная структура 1.

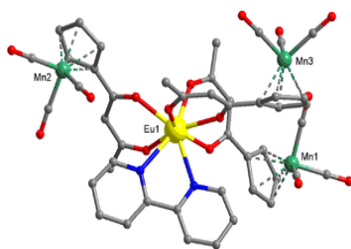


Рис 2. Молекулярная структура 4.

[1] H.Hou, G.Li, L.Li, Y.Zhu, X.Meng, Y.Fan. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42 (2), 428-435.

[2] G.Dong, L.Yu-ting, D.Chun-ying, M.Hong, M.Qing-jin. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42 (8), 2519-2530.

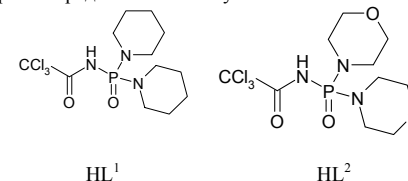
[3] Y.Yang, W.Wong, *Chem. Commun.*, **2002**, 2716–2717

Работа выполнена при финансовой поддержке Департамента государственной научно-технической и инновационной политики (ГК 850) и РФФИ (проект №11-03-00664).

БИЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С КАФ-ЛИГАНДАМИ: СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лилиц Е.О., Овчинников В.А., Недилько С.Г., Щербачкий В.П., Слива Т.Ю., Амирханов В.М.
Киевський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Киев, ул. Владимирская, 64,
v.amirkhanov@yahoo.com

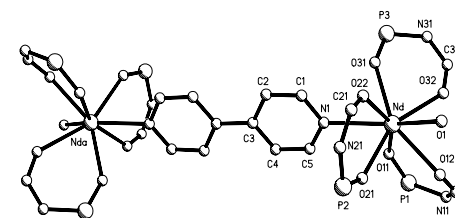
Одним из фундаментальных направлений в неорганической и координационной химии является синтез и исследование соединений с хелатирующими лигандами β-дикетонатового типа. Их комплексы с лантаноидами вызывают повышенный интерес исследователей, так что связано с возможностью их практического применения в качестве спектральных зондов в биологических системах [1], как люминесцентных сенсоров [2] и др. Комплексы лантаноидов состава $LnLig_3X$ (где Lig – β-дикетонатный лиганд, X – дополнительный лиганд) могут быть использованы как люминесцентные источники света [3], для создания электролюминесцентных диодов [4]. Изучение смешанолигандных комплексов лантаноидов на основе карбазиламидофосфатов (КАФ) – структурных аналогов β-дикетонатов – с этой точки зрения представляется актуальным.

HL¹HL²

Настоящая работа является продолжением исследований координационно-химических свойств карбазиламидофосфатов.

Синтезированы и изучены биядерные координационные соединения состава $Ln_2L^1_6(i-prOH)_2(\gamma,\gamma'-Dipy)$ и $Ln_2L^2_6(H_2O)_2(\gamma,\gamma'-Dipy)$, где HL¹ – 2, 2, 2 – трихлор – N – (дипиридин – 1 – ил – фосфорил)ацетамид, HL² – 2, 2, 2 – трихлор – N – (диморфоллин – 1 – ил – фосфорил)ацетамид,

$Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y$. Изоструктурность соединений в каждом ряду установлена при помощи РФА. Выводы о строении комплексов в растворах и кристаллическом состоянии сделаны на основании методов ЯМР (¹H и ³¹P), ИК- и электронной спектроскопии. Люминесцентные свойства соединений европия изучены при 293, 77 и 4К в диапазоне 480 – 740 нм.



Для $Nd_2L^1_6(i-prOH)_2(\gamma,\gamma'-Dipy)$ и $Nd_2L^2_6(H_2O)_2(\gamma,\gamma'-Dipy)$ были проведены рентгеноструктурные исследования. Комплексы имеют димерное строение. Молекула γ,γ' -дипиридила выполняет мостиковую функцию, координируясь к двум ионам неодима и связывая их в димер. Три аниона КАФ-лигандов координируются бидентатно-хелатно через атомы кислорода карбонильной

и фосфорильной групп, образуя плоские металлоциклы с центральным атомом. Восьмую позицию в координационной сфере занимает молекула изопропанола (в случае комплекса с HL¹) или воды (в случае комплекса с HL²). В соответствии с геометрическими критериями [5] для восьмигранников многогранников координационный полиэдр ионов неодима можно интерпретировать как искривленную двушапочную тригональную призму.

1. J.-C. G. Bünzli, C. Piquet, *Chem. Rev.* 102 (6) (2002) 2389
2. J. Sokolnicki, R. Wiglusz, S. Radzki, A. Graczyk, J. Legendziewicz, *Opt. Mater.* 26 (2004) 199.
3. J.-C. Krupa, M. Queffelec, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 287.
4. J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357.
5. Порай-Кошич М.А., Асланов Л.А. // Журн. Структурной химии, -1972, Vol/ 15/ No 6. –P. 1463-1465.

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І БУДОВА КОМПЛЕКСІВ *N*-АЛІЛЬНИХ ПОХІДНИХ АМІНОПРОПАННІТРИЛУ З ГАЛОГЕНІДАМИ Cu(I)

Лук'янов М. Ю.,^{*} Павлюк О. В., Миськів М. Г.
Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, м. Львів, Україна, 79005
e-mail: muhasukforgod@gmail.com

Раніше отримано ряд металокомплексів Cu(I) з амінами і нітрилами [1-2], проте досліджень координаційної поведінки стосовно купруму(I) для лігандів, які містять одночасно обидві функціональні групи – амініонітрилів, практично не проводились. Ще важливішим об'єктом для кристалічної інженерії координаційних сполук є потенційно полідентатні молекули *N*-алільних похідних амініонітрильних сполук. Тому цікаво було дослідити поведінку вище згаданих лігандів щодо галогенідів Cu(I).

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу [3], виходячи з етанольних розчинів CuX₂ (X= Cl, Br), мідних електродів та відповідного органічного ліганду, отримано комплекси Cu(I) у вигляді монокристалів та проведено їх рентгеноструктурний аналіз (таблиця):

N	Склад	ПГ	Параметри елементарної комірки			V, Å ³	Z	Тип коор-ції
			a, Å / α, °	b, Å / β, °	c, Å / γ, °			
I	[(C ₃ H ₅ NHC ₂ H ₄ CN)CuCl]	P2 ₁ /c	11.125(4)	8.769(4) 90.94(4)	8.570(4)	835.9(6)	4	π,σ
II	[(C ₃ H ₅ NH ₂ C ₂ H ₄ CN)Cu ₂ Cl ₃]	P 1̄	6.256(4) 90.90(1)	7.598(6) 92.83(1)	11.125(8) 94.34(1)	526.6(7)	2	π,σ
III	[(C ₃ H ₅) ₂ NHC ₂ H ₄ CN)CuCl ₂]	P2 ₁ /c	11.656(4)	6.992(4) 100.89(4)	14.681(5)	1174.9(9)	4	π
IV	[(C ₃ H ₅) ₂ NHC ₂ H ₄ CN)CuBr ₂]	P2 ₁ /c	11.845(4)	7.282(4) 100.37(4)	14.855(5)	1260.4(9)	4	π
V	[(C ₁₀ H ₁₈ N ₄) ₂ Cu ₂ Cl ₄]	P2 ₁ /c	7.499(5)	16.270(1) 111.82(1)	7.478(9)	847.0(2)	4	σ,σ

У структурі комплексу **I** з *N*-аліламінопропаннітрилом атоми металу знаходяться в тригонально-пірамідальному оточенні з C=S зв'язком алільної групи однієї молекули ліганду, амінного атома N іншої молекули та двох атомів хлору. Завдяки містковим функціям атомів Cl та ліганду утворюються полімерні фрагменти складу {(C₃H₅NH₂C₂H₄CN)₂Cu₂Cl₂}_n розташовані вздовж [001]. У сполуці **II** один атом металу координує C=S зв'язок алільної групи та три атоми хлору, інший атом Cu(I) – атом нітрогену нітрильної групи онісової форми *N*-аліламінопропаннітрилу та три атоми хлору. Місткова функція атомів Cl та бідентатний характер похідного амінопропаннітрилу спричинює виникнення полімерних фрагментів {(C₃H₅NH₂C₂H₄CN)Cu₂Cl₃}_n, розташованих вздовж осі *c*.

В ізоструктурних галогенідних комплексах з онісовою формою 3-(диаліламіно)пропаннітрилу **III** та **IV** у координуванні з атомом металу бере участь лише одна алільна група молекули ліганду. Таким чином до координаційного оточення атому Cu(I) входять три атоми Cl та C=S зв'язок алільної групи ліганду. Місткова функція одного з атомів галогену веде до утворення полімерних ланцюгів складу {(C₃H₅)₂NHC₂H₄CN)CuHal₂}_n.

У свою чергу в комплексі Cu(I) з *N,N'*-дипропаннітриліпіперазинієм – **V** – атом металу координує атом N нітрильної групи ліганду та три атоми хлору. Містковий характер органічного катіону та два місткових атоми хлору спричиняють утворення полімерних зигзагів складу {(C₁₀H₁₈N₄)₂Cu₂Cl₄}_n. Незважаючи на протонований характер амінного нітрогену, ціаногрупи катіону *N,N'*-дипропаннітриліпіперазинію у структурі **V** координуються з Cu(I), на відміну від комплексів **III** і **IV**, де нітрильні атоми N є інертні по відношенню до атома металу. Отже, природа радикалу в амініонітрилах впливає на координаційну поведінку його функціональних груп.

1. Миськів М. Г., Олійник В. В. // Коорд. хімія. – 1995. – Т. 21, № 4. – С. 290.

2. Qiong Ye, Xi-Sen Wang, Hong Zhao, Ren-Gen Xion // Chem.Soc.Rev. – 2005. – V. 34, P. 208.

3. Михалічко Б.М., Миськів М.Г. Патент Україна. №25459А // Б. – 1998. – №6. – С. 3.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II) ТА НІКЕЛЮ(II) НА ОСНОВІ

1*H*-ПІРАЗОЛЬНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ АЗОМЕТИНОВОГО ТИПУ

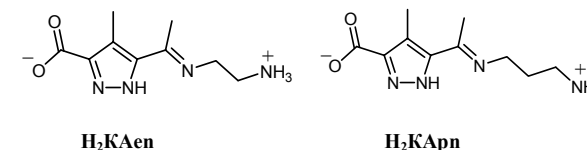
Малінін С. О.,¹ Пенкова Л. В.,¹ Павленко В. О.,¹ Фрицький І. О.¹

¹ Хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул.Володимирська 64, Київ 01601, Україна, malinachem@mail.ru

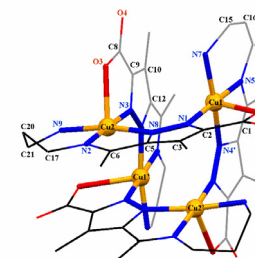
Ліганді системи на основі піразолу вивчаються на протязом багатьох років, але і на сьогоднішній день залишаються перспективними системами для синтезу поліядерних комплексів, які інтенсивно вивчаються у біоорганічній хімії (модельні системи ферментів), каталізі, магнетохімії (молекулярні магнетики) та супрамолекулярній хімії.

Головною метою нашої роботи було дослідження комплексоутворення асиметричних піразолів з солями Cu(II) та Ni(II), а також розробка методик синтезу координаційних сполук та вивчення фізико-хімічних властивостей одержаних сполук методами ІЧ спектроскопії, UV-vis спектроскопії, ESI мас-спектрометрії та методом вимірювання магнітної сприйнятливості на магнетометрі SQUID.

Нові піразольні ліганди були синтезовані конденсацією 5-ацетил-4-метил-1*H*-піразол-3-карбонОВОЇ кислоти з первинними аліфатичними амінами. Ліганди **H₂KAen** та **H₂KApn** не розчиняються у воді, ацетоні, метанолі, етанолі, ДМСО і ДМФА як при кімнатній температурі, так і при нагріванні, проте розчинність сильно зростає при додаванні луку або кислоти, що є характерним для сполук біполярного типу.



При взаємодії лігандів з іонами Cu(II) та Ni(II) **H₂KAen**, **H₂KApy** та **H₂KApn** з іонами міді(II) формують супрамолекулярні тетраядерні комплекси топології [2 Ч 2] молекулярних решіток: [Cu₄(**KApn**)₄·2NaClO₄·2MeOH], [Cu₄(**KAen**)₄·2MeOH·2H₂O·ДМФА], а з іонами нікелю(II) лише моноядерні координаційні сполуки.



Будова [Cu₄(**KApn**)₄·2NaClO₄·2MeOH (атоми водню опущені для чіткості).

Крім того було виявлено в результаті взаємодії солей нікелю(II) та міді(II) з лігандами веде до утворення з хорошими виходами біядерних комплексних сполук на основі відкритоланцюгового ліганду, що утворюється в процесі реакції. Також був ізольований один моноядерний нікелевий комплекс на основі естерифікованої похідної **H₂KAen**.

За даними дослідження криомагнетохімічної поведінки поліядерних комплексів шляхом вимірювання магнітної сприйнятливості в інтервалі температур 1,7 - 300 К, виявлено, що в усіх сполуках міді(II) реалізується антиферомагнітний обмін між іонами металів, що обумовлено передачею обмінної взаємодії за механізмом надобміну через π-орбітальні системи місткових піразольних груп.

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ (IV) И НЕКОТОРЫХ s-(d)-МЕТАЛЛОВ С ТРИГИДРОКСОГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙМарцино Е.Э.^{*}, Сейфуллина И.И.^{*}, Песарогло А.Г.^{**}, Громова М. И.^{*}^{*}Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,

ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65082, e-mail: lborn@ukr.net

^{**}Одесский государственный аграрный университет, ул. Канатная, 99, г. Одесса, 65039

Ранее нами были получены и всесторонне охарактеризованы разнолигандные и гетерометаллические комплексы германия с лимонной, яблочной и винной кислотами [1]. Установлено, что ряд из них проявляют церебропротекторную, притивошемическую и антиоксидантную активность при низкой токсичности [2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе путем постадийного синтеза получены гетерометаллические тригидрооксиглутаратогерманаты, отличающиеся по составу: Mg^{2+} (Ca^{2+} , Ba^{2+}) : Ge : лиганд = 2:1:2 (комплексы I-III) и Mn^{2+} (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) : Ge : лиганд = 3:1:2 (комплексы IV-IX). Подтверждена их индивидуальность, определены свойства и строение методами элементного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, термогравиметрии, СДО и ИК-спектроскопии.

Координационные соединения I-IX мало отличались по термической устойчивости. Удаление воды в газовую фазу происходило в широком интервале температур, в одну или две стадии, что сопровождалось эндотермическими эффектами. При дальнейшем повышении температуры происходила окислительная термодеструкция, горение с большой убылью массы и формирование конечных продуктов распада.

Для отнесения полос поглощения в ИК-спектрах комплексов был использован накопленный массив экспериментальных данных, полученных в результате ИК-спектроскопического исследования большого числа родственных гидроксокислотных комплексов германия, в том числе структурно охарактеризованных. В результате анализа ИК-спектров I-IX обнаружена аналогия в числе и значениях частот колебаний функциональных группировок ($\nu(C=O)$, $\nu_{as}(COO^-)$, $\nu_s(COO^-)$, $\nu(C-O)$), ответственных за образование связей в комплексах, а также отсутствие узкой полосы валентных колебаний гидроксогруппы $\nu(OH)$ в области 3600 см^{-1} и появление полосы валентных колебаний $\nu(Ge-O)$. Это позволило заключить, что в I-IX реализуется одинаковый координационный узел германия.

Анализ спектров диффузного отражения поликристаллических образцов комплексов кобальта и никеля позволяет считать весьма вероятной реализацию для них октаэдрической структуры. В СДО VI обнаружено две полосы с максимумами 19230 и 8771 см^{-1} , отнесенные соответственно к переходам ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ и ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ гексакоординированного катиона кобальта. СДО VII имеет вид, характерный для соединений катиона Ni^{2+} с октаэдрической конфигурацией координационного узла: в нем наблюдается три интенсивные полосы, соответствующие переходам ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (8547 см^{-1}), ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (14925 см^{-1}) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ 25000 см^{-1} .

С привлечением данных РСА комплексов VII и VIII [3] установлено, что октаэдрический полиэдр германия в I-IX формируется за счет связей с кислородами депротонированных гидроксогрупп без участия карбоксильных, которые связываются с другими металлами: образуются трехядерные незаряженные внутрикомплексные соединения I-III и двухионные электролиты IV-IX, состоящие из гексааквакатиона d-металла и трехядерного комплексного аниона с различной формой лиганда $HThgl^{4+}$ (I-III) и $Thgl^{5-}$ (IV-IX), выполняющего пентадентатную тетра(хелатно)- μ_3 -мостиковую роль, связывая центральным атом германия с двумя другими атомами металла. Такое строение отличает I-IX от ранее изученных гидроксокислотных комплексов Ge (IV) [1].

Таким образом, гетероядерные комплексы германия (IV) на основе тригидрооксиглутаровой кислоты представляют собой однотипные супрамолекулярные ансамбли с большим количеством как координированной, так и кристаллизационной воды: $[MGe_2(H_2O)_6(\mu-HThgl)_2Ge] \cdot 4H_2O$ (I), $[Ca_2(H_2O)_6(\mu-HThgl)_2Ge] \cdot 3H_2O$ (II), $[Ba_2(H_2O)_6(\mu-HThgl)_2Ge] \cdot 3H_2O$ (III), $[M(H_2O)_6][Ge(\mu-Thgl)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 2H_2O$ (M = Mn (IV), Fe (V), Co (VI), Ni (VII), Cu (VIII), Zn (IX)).

1. Сейфуллина И.И., Марцино Е.Э., Песарогло А.Г. и др. // Укр. хим. журнал. 2009. Т.75, №1. С.3-8.
2. Пат. № 20555 України, (19)UA, (51) МПК (2006), А61К 35/30. Лук'ячук В.Д., Сейфуллина И.И., Висоцький А.А., Марцино О.Е., Песарогло О.Г. - Оpubл. бюл. №1. 15.01.2007.
3. Марцино Е.Э., Песарогло А.Г., Сейфуллина И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т.56. (в печати).

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПЕРВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИТРАТО(ТАРТРАТО)ГЕРМАНАТНЫХ КИСЛОТМарцино Е.Э.^{*}, Чебаненко Е.А.^{*}, Сейфуллина И.И.^{*}, Миначева Л.Х.^{**}, Сергиенко В.С.^{**}^{*}Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,

65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, e-mail: lborn@ukr.net

^{**}Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

Факт существования в водных растворах достаточно устойчивых комплексов германия с лимонной (H_3Cit) и винной кислотами (H_4Tart) был доказан достаточно давно, однако выделить их в твердом состоянии до сих пор не удавалось. В последние годы на их основе были получены комплексы с внешнесферными лигандами, а также гетерометаллические.

Используя замену водной среды на 85%-ную уксусную кислоту как фактор управления процессом комплексобразования, осуществлен направленный синтез комплексных цитрато(тарtrato)германатных кислот.

В качестве исходных веществ были взяты тетрахлорид германия ($GeCl_4$) и лимонная (винная) кислоты. В 50 мл 85%-ной уксусной кислоты растворяли навески H_3Cit (0,02 моль) либо H_4Tart (0,01 моль), затем к указанным растворам добавляли $GeCl_4$ в мольных соотношениях $GeCl_4 : H_3Cit = 1:2$ и $GeCl_4 : H_4Tart = 1:1$ и грели при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут. Полученные прозрачные растворы выдерживали в течение 5 суток до образования осадков. Из выпавших осадков были отобраны монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа: $[H_5O_2][Ge(H_2Cit)(H_2_5Cit)(OH)_2] \cdot 2CH_3COOH \cdot 2H_2O$ (I) и $[Ge_2(\mu-Tart)(\mu-H_2Tart)(OH)_2(H_2O)_2]$ (II). Комплексы идентифицированы совокупностью физико-химических методов исследования: элементного, рентгенофазового анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

Соединение I построено из centrosymmetric димерных комплексных анионов $[Ge_2(H_2Cit)(H_2_5Cit)(OH)_2]^-$, катионов диоксония $[H_5O_2]^+$, молекул уксусной кислоты и воды. В кристаллографически независимом анионе, имеющем состав $[Ge(H_2Cit)(H_2_5Cit)(OH)]^{0.5-}$, присутствуют два несколько различающихся по составу цитратных лиганда. Один из них - H_2Cit^{2-} содержит полностью депротонированную карбоксильную группу в ацетатной α -ветви. Во втором лиганде $H_2_5Cit^{1.5-}$ в α -ветви аналогичная группа полупротонирована, т. е. протон при карбоксильном атоме кислорода является общим для двух мономерных анионов. Координационный полиэдр атома Ge – тригональная бипирамида. Ее основание образовано двумя атомами кислорода депротонированных спиртовых групп двух лигандов и атомом кислорода концевой гидроксильной группы. Координационное число Ge дополняется до 5 атомом кислорода гидроксильной группы.

Структурными единицами кристалла II являются две кристаллографически независимые димерные молекулы $[Ge_2(\mu-Tart)(\mu-H_2Tart)(OH)_2(H_2O)_2]$ (A и B) и кристаллизационные молекулы воды. В каждой из комплексных молекул A и B, имеющих практически одинаковое строение, два атома германия связаны хелатно-мостиковыми лигандами винной кислоты. Один из лигандов $Tart^{4-}$ в каждой из молекул A и B полностью депротонирован и связан с атомами Ge(IV) двумя карбоксильными и двумя спиртовыми атомами кислорода. Во втором мостиковом лиганде винной кислоты $Tart^{2-}$ депротонированы только спиртовые гидроксильные группы, также связанные с атомами германия в димере. Две карбоксильные группы в $Tart^{2-}$ связаны с германием через карбонильные атомы кислорода. В отличие от комплекса I в соединении II, координационный полиэдр атомов Ge(1) и Ge(3) в A и B представляет собой искаженный октаэдр, образованный атомами кислорода концевых гидроксильных групп и молекулами воды. Атомы Ge(2) и Ge(4) в A и B характеризуются тригонально-бипирамидальной (ТБ) координацией с карбоксильным и карбонильным атомами кислорода лигандов $Tart^{4-}$ и $Tart^{2-}$ в аксиальных позициях.

Полученные нами структуры комплексных кислот отличаются от структур комплексных анионов полученных ранее из водных растворов [1, 2].

1. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура тетрагидратадиантипирилметаний бис(μ -тарtrato) дигидроксо-дигерманата (IV) $(HDam)_2[Ge_2(\mu-Tart)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ / Е. Э. Марцино, И. И. Сейфуллина, Л. Х. Миначева, А. Г. Песарогло, В. С. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 11 – С. 1814-1822.
2. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(HNic)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$ / И. И. Сейфуллина, А. Г. Песарогло, Л. Х. Миначева, Е. Э. Марцино, В. С. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 12. – С. 2010-2017.

Complexes of synthetic high-molecular substance with different low-molecular substance have unique combination of properties: precursors and catalyst at the delicate organic and biochemical synthesis, sensor materials, electrolytes for chemical source of current, higher selective analytical forms, - perspective polyfunctional materials.

Ratios in triple metal polymeric complexes: anionic dye – polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_n=3,6 \cdot 10^5$) – metal ion had been researched proceeding from relation “composition-property”. Specificity of polyvinylpyrrolidone structure conditions availability of carboxylic groups which arise at the opening of pyrrolidone cycle. That set conditions for complex formation with transfer of charge and hydration ionization. Polyvinylpyrrolidone macromolecule is deployed spiral which have substituents from the outside.

There are many competitive processes in the water – polyelectrolyte solutions at the presence of organic reagents (OR) and metal ions (Me). Products of this reaction relocate between water and water – polyelectrolyte phases. Polyelectrolyte may be not only media, but as straight player of process. Polyvinylpyrrolidone macromolecule is cavity in which occur concentration of reagents and products of reactions.

Apparent enhancement of triple metal-polymeric complex stability owing to passage in small volume of water – polyelectrolyte phase (factor of “concentration”) of analytical reaction participants: phenylfluoron – polyvinylpyrrolidone –Me had been surveyed, (stability constant, K_{stab}): $Me=Cu^{2+}$ ($3,6 \cdot 10^{40}$); Sn^{2+} ($3,6 \cdot 10^{39}$); UO_2^{2+} ($2,3 \cdot 10^{42}$). Hydrolysis of metal ions had been suppressed by additional of polyvinylpyrrolidone, that had been searched out on the basis of different forms metal ions account of concentration, part of non-hydrolysis ions, %: Cu^{2+} - 88; Sn^{2+} - 97; UO_2^{2+} - 84. Degree of hydrolysis had been decreased owing to changeable of water structure near metal ions and organic reagent. Stability constant of triple metal-polymeric complex is increase on account of supplemental effects particularly numerous supramolecular interactions between hydrophobic fragments of polyelectrolyte chains.

Ratio of components in triple metal-polymeric complexes organic reagent – polyvinylpyrrolidone – metal ion had been established by spectrophotometric titration. Organic reagents: phenylfluoron (PhF), brompyrogallol red (BR), stilbalzo (SB), magnezon (MG); metal ions: Cu(II), Sn(II), Co(II), Bi(III), Mo(VI), U(VI); as titrants used: aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone higher-molecular mass ($M_n=3,6 \cdot 10^5$); preliminarily obtained binary complexes $\{Me - OR\}_k$ (“premetallized dyes” in foreign literature); standard solution of salt of applicable metal ion.

Ratio of components in triple metal-polymeric complexes depend on polyvinylpyrrolidone concentration and matrix nature (aqueous solution of polymer, binary complexes $\{Me - OR\}_k$ or associates $\{OR \cdot PVP\}_{as}$). Increasing of number of binary complexes which bounded with polymeric chain of polyvinylpyrrolidone ($M_{n\text{PVP}}=3,6 \cdot 10^5$) from 1 to 5 had been observed for the systems on the basis of trioxifluorones and azo dyes, for instance: $3 \cdot \{Cu - PhF_2\}_k \cdot PVP$; $5 \cdot \{Sn - PhF_2\}_k \cdot PVP$; $3 \cdot \{Cu - SB_3\}_k \cdot PVP$; $2 \cdot \{Co - MG_2\}_k \cdot PVP$, matrix had been polyvinylpyrrolidone. Process of metal ion layering had been occurred in case of preliminarily obtained matrix of associate $\{OR \cdot PVP\}_{as}$, for example: $\{PhF_4 \cdot PVP\}_{as} - U_7$; $\{PhF_4 \cdot PVP_1\}_{as} - Sn_{10}$; $\{BR_2 \cdot PVP\}_{as} - Mo_3$; $\{BR_5 \cdot PVP\}_{as} - U_6$; $\{MG_2 \cdot PVP\}_{as} - Co_4$. Triple metal-polymeric complexes: organic reagent – polyvinylpyrrolidone – metal ion and associates $\{OR \cdot PVP\}_{as}$ (or binary complexes) exist simultaneously in solution at the condition - excess of organic reagent, for example: $\{Mo \cdot BR_2\}_k - PVP_{0,5} + 1,35 \cdot \{BR_3 \cdot PVP_2\}_{as}$ for brompyrogallol red and $\{SB_3 \cdot PVP\}_{as} - Cu + 0,85 \cdot \{Cu - SB\}_k$ for stilbazo. Equally triple metal – polymeric complexes had been formed complexes with different ratio metal ion: organic reagent, for instance: $\{MG_2 \cdot PVP\}_{as} - Co$; $\{MG_2 \cdot PVP\}_{as} - Co_2$; $\{MG_2 \cdot PVP\}_{as} - Co_3$ that is explain by formation of polynucleus complexes.

Останнім часом спостерігається тенденція зростання попиту на рідкісноземельні елементи, а, отже, зростають і обсяги їх виробництва. Це пов'язано перш за все з широким застосуванням РЗЕ в таких галузях промисловості як металургія, електроніка та електрооптика, біомедицина, нафтопереробна галузь та ін. Рідкісноземельні елементи використовують для виробництва промислової кераміки, постійних магнітів, лазерів, акумуляторних елементів живлення з довгим строком експлуатації для електромобілів тощо [1,2]. В навколишнє середовище, зокрема, у природні води, рідкісноземельні елементи можуть потрапляти в райони залягання порід рідкісних земель в результаті їх реакції з водою, а також разом з промисловими стічними водами. Одним із основних методів вилучення іонів металів з води є сорбційний метод. Для вилучення іонів рідкісноземельних металів в ролі сорбентів застосовуються часто поруваті кремнеземи. Проте ефективність їх відносно невисока. Для покращення сорбційних властивостей в кремнеземні матеріали вводять кисень-, азот- або сірководмісні функціональні групи [3]. Перспективними для застосування у сорбційних технологіях розділення і вилучення іонів РЗЕ є поруваті кремнеземи, функціоналізовані залишками фосфонових кислот. Поверхневий шар таких сорбційних матеріалів дозволяє зв'язувати іони рідкісноземельних металів у стійкі комплексні сполуки [4].

Мета цієї роботи – вивчити і порівняти сорбційну здатність синтезованих нами раніше полісілоксанових та місткових полісілєсквіоксанових сорбентів, функціоналізованих залишками фосфонових кислот, щодо іонів рідкісноземельних елементів (на прикладі диспрозій(III)), встановити склад комплексів на поверхні сорбенту і визначити константи їх утворення.

Для розрахунку pK_a фосфонових кислот, закріплених на поверхні ксерогелів та мезопоруватих кремнеземів, використали результати рН-метричного титрування синтезованих зразків. Встановлено, що полісілєсквіоксанові ксерогелі з етиленовими (КЕМ) та феніленовими містками (КФМ), функціоналізовані фосфоновими групами, характеризуються нижчою кислотністю, ніж мезопоруваті кремнеземи (МК).

Вивчення кінетики показало, що на місткових ксерогелях з неупорядкованою структурою (внаслідок хаотичної упаковки глобул) сорбція Dy^{3+} суттєво гальмується дифузійними процесами. Оптимальними сорбційними властивостями (кінетика сорбції та ССС) щодо диспрозій(III) характеризується МК, що має добре впорядковану структуру і відносно низьку поверхневу концентрацію функціональних груп.

Із застосуванням моделі хімічних реакцій [5] встановлено склад поверхневих комплексів Dy^{3+} з функціональними групами кремнеземів і розраховано константи їх утворення. Можливість утворення на поверхні зразків КЕМ та КФМ багатолігандних комплексів ML_4 , на відміну від зразку МК, де утворюються комплекси ML_2 та в меншій мірі ML_3 , зумовлена, вочевидь, більш високою поверхневою концентрацією фосфонових груп у випадку зразків КФМ та КЕМ.

Робота виконувалась в рамках проектів ДФФД України з БРФФД та ДЦНТІ «Нанотехнології та наноматеріали», проект № 6.22.5.42.

1.Редкоземельные элементы. Технология и применение / под ред. Ф. Виллани.– М.: Металлургия (пер. с англ.), 1985.– 376 с.

2.Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы // М.: Металлургия, 1987. - 231с.

3.Лисичкин В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. - М.: Химия, 1996. - 248 с.

4.Дударко О.А., Гончарик В.П., Семений В.Я., Зуб Ю.Л. // Защита металлов.–2008.–Т. 44. № 2.– С. 207-212.

5. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения.– Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.

УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АЦИЛПИРАЗОЛОНАТОВ НЕОДИМА (III) И ИТТЕРБИЯ (III)Топилова З.М.*, Матийчук В.С.***, Потопнык М.А.***, Кириак А.В.*, Мешкова С.Б.*

*Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України

Львівська дорога, 86, 65080 Одеса, Україна; e-mail: s_meshkova@ukr.net

**Львівський національний університет ім. І. Франка

ул. Михаила Драгоманова, 5, Львов, Украина; e-mail: matichyk@mail.lviv.ua

Фотохимические и магнитные свойства комплексных соединений лантанидов (Ln) обусловили неослабевающий интерес к ним. За счет относительно большого радиуса Ln(III) образуют трис- и тетраакс- комплексы с разными классами органических соединений. В последние годы соединения Ln с ацилпиразолонами, присоединяющимися к иону комплексообразователя посредством хелатной бета-дикетонной группировки, используются в качестве излучающего материала для электрооптических преобразователей.

Целью настоящего исследования явилось изучение возможности усиления спектрально-люминесцентных свойств комплексов Nd(III) и Yb(III) с ацилпиразолонами.

Найдено, что с синтезированными лигандами ионы Nd(III) и Yb(III) образуют соединения, в которых соотношение компонентов Ln:Lig=1:1. Люминесценция комплексов как в водно-этанольном растворе (вода : этанол = 9,5 : 0,5), так и в твердом виде наблюдается в ИК-области спектра: для Nd(III) – в области 850-1090 нм с максимумами при 877, 898 (переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) и 1060 нм (переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), а для Yb(III) – в интервале 950-1000 нм, максимум при 980 нм, соответствующий переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$.

Значения энергии триплетных уровней всех лигандов находятся в интервале 20080 - 24810

см⁻¹. Это значительно выше энергии излучающих уровней неодима (E=11500 см⁻¹) и иттербия (E=10200 см⁻¹), что обеспечивает принципиальную возможность внутримолекулярного переноса энергии.

Данными РФА и ИК-спектроскопии подтверждено образование комплексов, в которых центральный ион координируется двумя атомами кислорода бета-дикетонного фрагмента. Введение в комплексы органических оснований по-разному влияет на интенсивность их люминесценции. Дополнительная координация ионами Nd(III) и Yb(III) вторых лигандов ТОФО и ТФФО приводит к возрастанию интенсивности излучения от 1,4-до 5,8 раза, в то время как введение 1,10-фенантролина и батофенантролина – к резкому ее снижению за счет образования соответствующих фенантролинов и батофенантролинов Nd(III) и Yb(III), что подтверждено спектрами поглощения.

Органические растворители приводят к значительному понижению интенсивности люминесценции ацилпиразолонов Nd(III) и Yb(III) за счет частичного разрушения комплексов.

РАЗВИТИЕ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРОКАРБОНА МЕТОДОМ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОГО ЛИГАНДАНетребя Е. Е., Федоренко А. М., Повстяной В. М.¹Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского, 95007, г. Симферополь, пр.Вернадского 4, evgtmu@gmail.com;²Херсонский национальный технический университет, 73027, г. Херсон, Бериславское шоссе24, povst@inbox.ru

Актуальность данного исследования заключается в развитии методов синтеза координационных соединений биометаллов с биологически активными органическими лигандами, а именно, спиросоединениями карбама - 4,4,10,10 - тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион (спирокарбон). Нами выявлено, что эти соединения более эффективно синтезируются методом растворимости малорастворимого лиганда в неводных

средах.

Изучение процессов взаимодействия типичных металлов- и переходных металлов-комплексообразователей с биологически активными гетероциклическими производными карбама имеют определённые как научные, так и практические значения.

Азотистые основания нуклеиновых кислот, ферменты, некоторые лекарственные средства также являются производными карбама, поэтому получение, изучение, исследование координационных соединений производных карбама может позволить объяснить с физико-химической точки зрения биохимические процессы, происходящие в организме растений и животных. Известно, что данные соединения обладают уникальными наборами терапевтических свойств, например, мебикар, альбикар – как нетоксичные транквилизаторы; антифунгицидными и антибактериологическими свойствами, высоким значением LD₅₀, что позволяет предполагать, что координационные соединения спирокарбона также должны обладать подобным набором свойств.

Доказано, что спирокарбон способен стабилизировать мембранные структуры эритроцитов, вследствие особенности своего структурного строения может блокировать (экранировать) заряженные группы на их поверхности или влиять на изменение конформационного состояния белково-липидной компоненты, то есть проявляет мембранотропность.

Нами проведены систематические исследования по разработке методов синтеза координационных соединений спирокарбона с s- и d-металлами, подбору и разработке физико-химических методов и их вариантов исследования. При этом были проведены исследования по выявлению оптимальных условий синтеза указанных соединений в неводных средах. Установлено, что лучшие показатели достигаются при выполнении синтеза с использованием метода растворимости малорастворимого лиганда. При установлении состава и констант устойчивости комплексов использован метод Относительной растворимости и его физико-химические варианты, разработанные А.М.Федоренко. В качестве физико-химических вариантов метода Относительной растворимости использованы: спектрофотометрический (A), денсиметрический (Δd), гравиметрический (Δm), рефрактометрический (Δn), интерференционный (ΔT), кондуктометрический (Δχ), титриметрический (ΔV), полярографический (Δi_d) и др.

При использовании метода растворимости малорастворимого лиганда нами было учтено влияние сольватного числа металла-комплексообразователя, что позволило синтезировать комплексные соединения и выделять их непосредственно из растворов в кристаллическом виде. Синтез комплексов выполнялся в такой последовательности: внесение в растворитель (ацетон) металла-комплексообразователя, который хорошо растворим в ацетоне с образованием гомогенного раствора, затем в этот раствор постепенно прибавляют плохо растворимый спирокарбон (s = 0,0003 моль/дм³) до полного насыщения. При контакте спирокарбона с раствором происходило его активное растворение. По истечении 5 – 10 мин. раствор начинал опалесцировать (это явление нами предварительно принимается, как образование жидкокристаллических веществ), через 15 – 20 мин. выпадали кристаллы комплексов, которые по целому ряду свойств существенно отличались от исходных веществ. Таким примером являются комплексные соединения иодида лития со спирокарбоном, которые очень устойчивы к солнечному свету и не являются гигроскопичными. Аналогичные свойства наблюдаются и в ряде других комплексных соединений. При анализе состава комплексных соединений с цинком, ниобием, литием, лантаном и др. установлено, что спирокарбон проявляет свойства бидентатного лиганда с координацией по кислороду.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИМИНОАЦЕТАТНЫХ И ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. акад. Палладина, 32/34, 03680, Киев-142; e-mail: kublan@ukr.net

Высокая каталитическая активность палладия, ценные физико-химические и функциональные свойства его покрытий делают их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности. Поэтому исследование кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время вызывает повышенный научный интерес.

В микроэлектронике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами ацидного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса или отдельных его стадий, что позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

Достижение существенных успехов при практическом использовании электролитов на основе комплексонов невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита, массопереносе, составе электрохимически активных комплексов, природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Комплексы палладия (II) с иминоацетатом (H₂ida) и гидроксидиминоацетатом (H₂heida) синтезировали из хлорида палладия (II) в растворах, содержащих избыток комплексона, при определенном значении pH. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов палладия (II). Установлено, что палладий (II) образует с исследуемыми комплексонами (H₂L) при pH 0–4 в зависимости от соотношения C_{ра²⁺ / C_{л²⁻} индивидуальные комплексоны состава [PdL] и [PdL₂]²⁻. Спектрофотометрическим и pH-потенциометрическим методами определены значения констант устойчивости комплексов [PdL] и [PdL₂]²⁻ в 1 моль·л⁻¹ растворе (Na, H)ClO₄ при 20 °С.}

Исходя из равновесий, протекающих в исследуемых электролитах, и их констант с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора. Получены данные об условиях образования, областях существования всего спектра комплексонов палладия (II). Установлено, что основными формами существования ионов палладия (II) и лиганда в иминоацетатном (pH 3.8) и гидроксидиминоацетатном (pH 2.0) электролитах, содержащих избыток свободного лиганда, являются комплексы [Pd(ida)₂]²⁻ и [Pd(heida)₂]²⁻ соответственно и протонированная форма лиганда HL⁻. Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из исследуемых электролитов, что согласуется с данными вольтамперметрических измерений.

Из вольтамперметрических измерений определены кинетические параметры (токи обмена, коэффициенты переноса, коэффициенты диффузии) электровосстановления бис-иминоацетатных и бис-гидроксидиминоацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде из электролитов, содержащих избыток свободного лиганда, при pH 3.8 и 2.0 соответственно. Скорость электродного процесса лимитируется смешанной кинетикой – реакцией перехода и диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода. В реакции перехода принимают участие комплексы [Pd(ida)₂]²⁻ и [Pd(heida)₂]²⁻ соответственно. Реальные энергии активации перехода бис-иминоацетатных и бис-гидроксидиминоацетатных комплексов палладия (II), определенные из температурных зависимостей токов обмена, равны 53.2 и 63.4 кДж/моль соответственно. Реальные энергии активации диффузии исследуемых комплексов палладия (II), определенные из зависимостей логарифмов предельных диффузионных токов стационарных E_j–кривых от обратной температуры, равны 20.1 и 22.5 кДж/моль соответственно. Экспериментально определен вклад энергии активации стадии перехода замедленного разряда и энергии активации диффузии исследуемых комплексов палладия (II) в реальную энергию активации электродного процесса, лимитируемого смешанной кинетикой.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЯДА d-МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ОКСИМАМИОболонецва О.А.¹, Орысык С.И.¹, Бонь В.В.¹, Орысык В.В.², Зборовский Ю.Л.², Вовк М.В.², Пехньо В.И.¹¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 03680, г. Киев-142, проспект Палладина 32/34, e-mail: orysyk@ionc.kiev.ua²Институт органической химии НАН Украины, 02660, г. Киев-94, ул. Мурманская, 5., e-mail: zborovsky@ioch.kiev.ua

Оксимы известны как эффективные комплексообразователи для ионов металлов. Нами синтезированы *син*- и *анти*-изомеры 2-(2-аминотиазол-4-ил)-2-гидроксиминоуксусной кислоты, содержащие оксимную, amino- и карбоксильную группы, и, в зависимости от условий синтеза и природы центрального иона металла, способных участвовать в формировании моно-, би- или полиядерных координационных соединений.

Для определения возможных форм образующихся комплексов изучено комплексообразование данных систем с ионами Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺ в кислых водных растворах. Методами изомольярных серий и кривой насыщения установлено образование нескольких комплексов при соотношении компонентов M:L=1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1. Рассчитаны константы нестойкости комплексов цинка методом Комаря (β_n=0.018·10⁻⁵ при M:L=1:1 и 0.029·10⁻⁹ при M:L=1:2, где L - *анти*-изомер; β_n=0.023·10⁻⁷ при M:L=1:1 и 0.0014·10⁻⁹ при M:L=1:2, где L - *син*-изомер), свидетельствующие о большей прочности комплексов, образующихся при соотношении M:L=1:2, по сравнению с таковыми при соотношении M:L=1:1, для обоих лигандов.

Структура комплексов Co²⁺, Ni²⁺ и Pd²⁺ с вышеуказанными лигандами определена методом РСА (рис.). В результате установлено, что *син*-изомер гидроксиминоуксусной кислоты координирован к иону Pd²⁺ в протонированной форме бидентатно-циклически атомами азота тиазольного кольца и оксимной группы. Два аниона хлора, координированные к иону палладия в *цис*-положении дополняют его плоско-квадратное окружение. *Анти*-изомер гидроксиминоуксусной кислоты в аналогичных условиях синтеза координирован к ионам Co²⁺ и Ni²⁺ бидентатно хелатным способом в бидепротонированной форме атомами азота и кислорода оксимной и карбоксильной группы, чем существенно отличается от *син*-изомера. Формирование слегка искаженных октаэдрических координационных полиэдров ионов металлов завершено дополнительно тремя координированными молекулами воды и монокоординированной сульфатной группой среды синтеза.

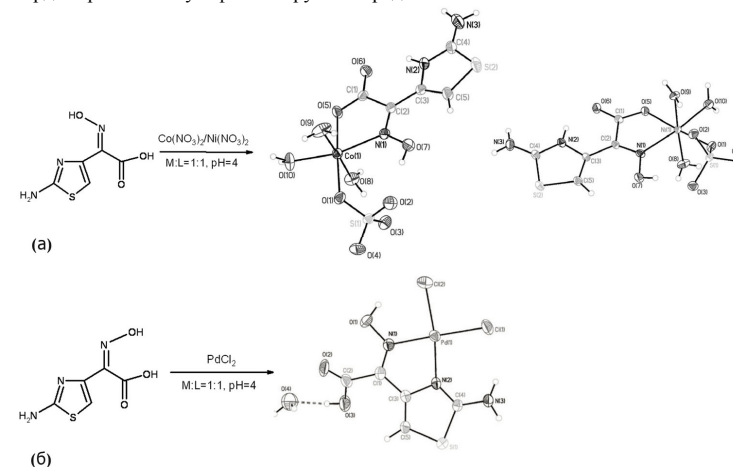


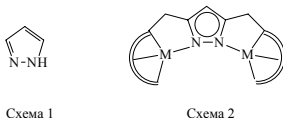
Рис. Комплексные соединения Co²⁺, Ni²⁺ с *анти*- (а), а также Pd²⁺ с *син*-изомером (б) 2-(2-аминотиазол-4-ил)-2-гидроксиминоуксусной кислоты

БАГАТОЯДЕРНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛУ У СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІЙ ХІМІЇ, БІОЕОРГАНІЧНОМУ МОДЕЛЮВАННІ ТА МОЛЕКУЛЯРНОМУ МАГНЕТИЗМІ

В.О.Павленко, І.О. Фрицький, С.А.Малінкін, Ю.М.Давиденко
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, Володимирівська 64, Pavlenko_yadim@univ.kiev.ua

Піразолвмісні сполуки - великий клас лігандів, які широко використовуються в різноманітних областях координаційної та супрамолекулярної хімії. Значення піразольних лігандів помітно зросло за останні півтора десятиліття в зв'язку з інтенсивним розвитком молекулярного магнетизму, біоорганічного моделювання та інженерії кристалів. У доповіді обговорюються основні області використання піразольних лігандів, особливості їх донорних властивостей, класифікація, особливості будови і властивості координаційних сполук, які вони утворюють.

Піразольний цикл (схема 1) надає широкі можливості для проведення функціоналізації різноманітних типів, а це дозволяє одержувати різноманітні ліганди різної дентатності, нуклеативності і топології розміщення донорних центрів. Відповідно до теоретичних оцінок, піразолі є σ -донорними лігандами з незначними π -надлишковими властивостями, які здатні до амбидентатності: виступати як монодентатні ліганди, координуючись через піридиновий атом нітрогену, а також як ди- або полідентатні ліганди, за умови присутності додаткових донорних груп, приєднаних до піразольного циклу. В цьому випадку (схема 2) місткова координація піразольного кільця супроводжується його депротонуванням з утворенням піразолат-аніона.

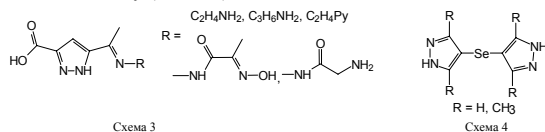


Відносна легкість одержання заміщених піразолів дозволила успішно реалізувати інкорпорування піразольних груп до складу різноманітних лігандів, що надало можливість для електронного і стеричного контролю цільових комплексів.

В доповіді представлені результати досліджень піразолатних комплексів, проведених авторами з 2005 року по теперішній час. Основні напрямки досліджень включають:

(а) синтез несиметричних 3,5-заміщених лігандів, що містять кабоксі- замісники в 5-му положенні та аміноалкіліміно- у 3-му, та одержання на їх основі поліядерних комплексів, які можна використати для біоорганічного моделювання гідролітичних ферментів, а також для одержання багатоядерних супрамолекулярних металокомплексів (схема 3);

(б) одержання і дослідження властивостей координаційних полімерів на основі лігандів біс(4-піразоліл)селенідного типу (схема 4);



в) синтез симетричних піразолатних лігандів с оксим- або гідроксамат-вмісними замісниками в 3 і 5 положеннях, одержання на їх основі біядерних комплексів, які можна застосовувати як структурні і функціональні моделі активних центрів біметалічних гідролаз та оксидоредуктаз, та розробка нових біоміметичних каталізаторів на їх основі;

(г) прямиї та електрoхімічний синтез координаційних сполук 3d-металів на основі піразолвмісних лігандів;

(д) вивчення магнітних властивостей синтезованих комплексів (а-г) та пошук можливих магнітно-структурних кореляцій.

В доповіді обговорюються перспективи розвитку хімії піразолвмісних лігандів, а також проблемні питання, що чекають на своє рішення, такі як: можливість використання піразолатних лігандів для стабілізації високих ступенів окиснення перехідних металів в комплексних сполуках; можливість одержання молекулярних феромагнетиків на основі багатоядерних піразолатних комплексів та деякі інші.

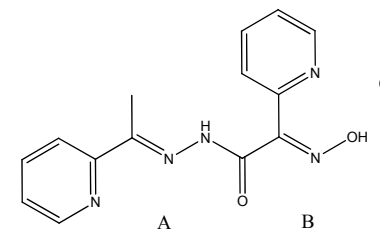
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ НОВОГО ПОЛІНУКЛЕАТИВНОГО ЛІГАНДУ ОКСИМНО-АЗОМЕТИНОВОГО ТИПУ

Плутенко М. О., Фрицький І. О., Малінкін С. О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирівська, 64
PlutenkoM@gmail.com

Останні роки позначені помітним зростанням інтересу дослідників до поліядерних координаційних сполук (ПКС). Різноманіття ПКС, способів їх одержання та властивостей зумовлює інтенсивне вивчення даних сполук в таких галузях як біоорганічна хімія, молекулярний магнетизм і молекулярна електроніка, каталіз та супрамолекулярна хімія. Важливе місце серед поліядерних металокомплексів займають магнітоактивні сполуки на основі полінуклеативних лігандів, які дозволяють отримувати молекулярні магнетики [1].

Поєднання в одній молекулі декількох донорних функцій, наприклад, азометинової та гідразонової, розширює координаційно-хімічні властивості лігандів та дозволяє отримувати нові поліядерні сполуки з наперед заданою будовою [2]. Проте для отримання супрамолекулярних агрегатів з менших блоків потрібна наявність вакантних місць в координаційній сфері металів або присутність некоординуючих донорних груп. В останньому випадку таку функцію може виконувати оксимна група, яка є ефективним місткуючим агентом.

В рамках даного підходу нами було синтезовано та спектрально охарактеризовано новий полінуклеативний ліганд **PyOP**, що містить в своєму складі 3 хелатуючі донорні вузли (див. схему). Хелатуючі вузли **A** та **B** лежать в одній площині і містять спільний донорний атом кисню. Подібне розташування донорних центрів ліганду дозволяє очікувати формування на його основі координаційних сполук з топологією "трьохлопатевого пропелелеру" або [2x2]-молекулярних ґраток, що містять атоми металів з вільними місцями в координаційній сфері [3]. В той же час, вакантні місця в координаційній сфері металів, а також наявність додаткового хелатуючого вузла **C**, роблять дані сполуки зручними блоками для отримання більш складних супрамолекулярних агрегатів. Таким чином ліганд **PyOP** є перспективним з точки зору отримання ПКС оригінальної топології.



Задачею першого етапу досліджень було отримання на основі **PyOP** поліядерних металокомплексів невеликої ядерності, що можуть слугувати конструкційними блоками для отримання більш складних ПКС. З цією метою синтезовано ряд сполук 3d-металів зі співвідношенням M:L=1:1. Їх склад та фізико-хімічні властивості досліджені за допомогою ІЧ, ЯМР та електронної спектроскопії. Стабільність поліядерних частинок у розчині була досліджена за допомогою ESI мас-спектрометрії. В мас-спектрах більшості синтезованих сполук були виявлені паттерни, що відповідають поліядерним часточкам. Співвідношення M:L в цих частинках переважно складає 1:1, а ядерність коливається від 2 до 4, в залежності від умов синтезу та природи металу.

На основі результатів даних досліджень було зроблено висновок про ймовірні способи координації ліганду та запропоновано ймовірні структурні мотиви синтезованих координаційних сполук.

[1] Kahn O., Molecular magnetism., New York: VCH, 1994., p.403.

[2] Thompson L.K., Waldmann O., Xu Z.Q., Polynuclear manganese grids and clusters - a magnetic perspective, Coord. Chem. Rev., 2005., 249, # 23., p.2677-2690.

[3] Мороз Ю. С., Координаційні сполуки 3d- металів з новими полідентатними оксимвмісними основами Шиффа, Дис. канд. хім. наук: 02.00.01., Київ, 2009, с.94-146.

ФОТОХІМІЯ КАРБОКСИЛАТНИХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНИХ РАСТВОРАХ: ИНТЕРМЕДИАТЫ И МЕХАНИЗМ

Поздняков И. П.^а, Глебов Е. М.^а, Гривин В. П.^а, Плюснин В. Ф.^а, Джанг Ч. В.^б, Фенг В.^б, Наншенг Д.^б.

^аИнститут химической кинетики и горения СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Институтская 3, Россия, pozdnyak@kinetics.nsc.ru

^бФакультет экологии, Университет г. Ухань, 430079, Ухань, Хубэй, КНР

Иницируемые солнечным светом фотохимические реакции Fe(III)-карбоксилатных комплексов влияют на многие железо-зависимые биогеохимические процессы и отвечают за фотохимическую продукцию CO и CO₂, поглощение кислорода и генерацию активных соединений кислорода (*OH, HO₂*, H₂O₂) в природных водах. Активные соединения кислорода (АСК) могут существенным образом влиять на химический состав и окислительную способность природных вод, в частности обеспечивая окисление соединений серы и азота в атмосфере.

Считается, что первичным фотопроцессом в фотохимии Fe(III)-карбоксилатных комплексов является перенос электрона с образованием RCOO* радикала и иона Fe(II). RCOO* радикал быстро декарбоксилируется и образующийся вторичный радикал реагирует с кислородом и исходным комплексом. Появившийся в реакции с кислородом супероксид-радикал в присутствии ионов Fe(II) и Fe(III) запускает реакцию Фентона, приводящую к появлению АСК. Однако, этот механизм до сих пор основан преимущественно на косвенных данных, полученных при изучении либо конечных продуктов фотолиза комплексов, либо продуктов взаимодействия предполагаемых радикалов с органическими ловушками.

В данной работе проведено исследование механизмов фотолиза целого ряда природных Fe(III)-карбоксилатных комплексов (с винной, пировиноградной, щавелевой, лимонной, молочной и глиоксалево-кислотами) с использованием методов стационарного и лазерного импульсного фотолиза с наносекундным и фемтосекундным временным разрешением. Последний метод позволяет получать информацию о природе короткоживущих промежуточных продуктов и кинетике их исчезновения и является перспективным в определении механизма фотохимических превращений карбоксилатных комплексов Fe(III). Основной целью работы являлось проверка предполагаемого литературного механизма и определение первичных интермедиатов.

Показано, что первичным фотохимическим процессом для карбоксилатных комплексов Fe(III) при возбуждении в полосу переноса заряда (ПЗЛМ) действительно является внутримолекулярный перенос электрона с лиганда на ион. Однако, для всех комплексов было показано, что образование Fe(II) и выход органического радикала в объем растворителя сразу после лазерного возбуждения является побочным фотопроцессом. Было обнаружено, что основным первичным интермедиатом является долгоживущий комплекс Fe(II) с органическим радикалом в координационной сфере (радикальный комплекс). Определены основные спектрально-кинетические параметры (спектры поглощения, квантовые выходы, константы скорости реакций) ряда радикальных комплексов (Рисунок 1). Показано, что основным каналом гибели радикальных комплексов является диссоциация на Fe(II) и соответствующий органический радикал. Таким образом, существующий в литературе механизм фотолиза Fe(III)-карбоксилатных комплексов нуждается в существенном уточнении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 09-03-00330, 11-03-00268) и Программой интеграционных проектов СО РАН 2009 – 2011 гг. (грант № 70).

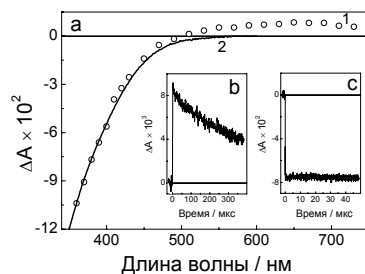


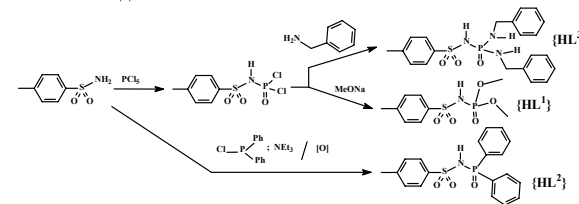
Рисунок 1. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) комплекса с глиоксалево-кислотой, [Fe^{III}ГК]²⁺ в H₂O. Fe(ClO₄)₃ - 5×10⁻⁴ М, ГК - 1.5×10⁻³ М, обескислороженные растворы, рН=3.0, кювета 1 см. Спектр промежуточного поглощения (а, точки), зарегистрированный через 0.05 мкс после лазерного импульса. Гладкой кривой показан инвертированный спектр поглощения комплекса [Fe^{III}ГК]²⁺. Кинетические кривые на 650 (b) и 380 (c) нм.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ЛІГАНДАМИ СУЛЬФАМІДНОГО ТИПУ

Пругула А.Ю., Крачко Т.В., Труш В.О., Гавришевська П., Амірханов В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, вул. Володимирська 64, 01601, Київ, kivi14@ukr.net

В останні десятиріччя значний інтерес викликають дослідження люмінесцентних властивостей комплексів лантаноїдів, що обумовлено можливістю їх практичного застосування. Наразі головним завданням координаційної хімії люмінофорів є створення ефективних лігандів-сенсорибілизаторів. Сполуки сульфамідного типу загальної формули RSO₂NHPO(R')₂ є бідентатно-хелатуючими (амполдентатними) лігандами і завдяки наявності як мінімум трьох донорних центрів вони потенційно можуть утворювати комплекси більшої ядерності (гомо- та гетероядерні) та більш складної топології, що є важливим при синтезі нових люмінесцентних сполук. Цим був обумовлений наш вибір в ролі лігандів N-фосфорильованих тозиламідів:



З даними лігандами було синтезовано комплексні сполуки складу Na[LnL₃]₄ (Ln = La³⁺ - Lu³⁺, (окрім Pm³⁺) та [LnL₃]₃ (Ln = Gd³⁺, Tb³⁺, Er³⁺, Lu³⁺). Одержані сполуки було досліджено методами ІЧ, ЯМР, електронної спектроскопії, а для комплексів европію зроблено РСТА та отримано спектри люмінесценції та збудження люмінесценції. Характер штарківського розщеплення в спектрах люмінесценції (рис. 1) свідчить про високосиметричне оточення оптичного центру. На підставі даних ІЧ спектральних досліджень було зроблено віднесення вібронних компонентів в спектрах збудження люмінесценції (табл. 1 та рис. 2), що підтвердило координацію ацидолиганду. Уширення смуг в спектрах збудження люмінесценції може бути пояснено механізмом збудження люмінесценції европію, який полягає в ефективному переносі енергії на іон европію через хелатуючі органічні ліганди, що виступають у ролі "антен".

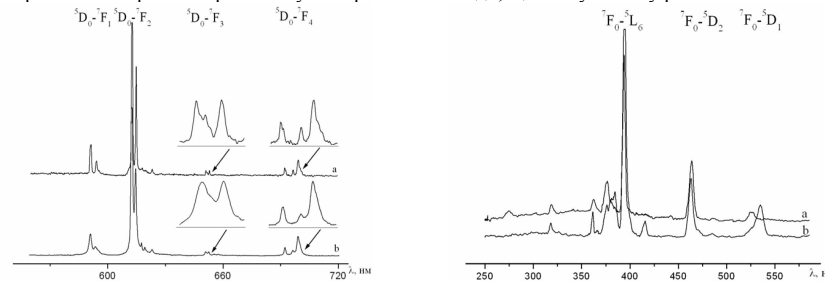


Рисунок 1 - Спектри люмінесценції комплексу Na[Eu(L³)₄] при 77 К (а) та 300 К (б)

Рисунок 2 - Спектри збудження люмінесценції комплексу Na[Eu(L³)₄] при 77 К (а) та 300 К (б)

Перехід	Енергія, см ⁻¹	Δν, см ⁻¹	Віднесення
7F ₀ - ⁵ D ₂	22466	915	ν(PNC)
	22674	1124	ν _s (SO ₂)
	22777	1228	ν(PO)
	22935	1384	ν _{as} (SO ₂)
	23074	1523	ν(PN)

В последние годы в связи со становлением бионеорганической химии особенное развитие получили исследования, посвященные направленному синтезу биологически активных координационных соединений и созданию фармакологических препаратов на их основе [1].

Значительно расширился перечень и разнообразие изучаемых в качестве лигандов гидразонных систем – оснований Шиффа не только с полифункциональными альдегидами, но и кетокислотами, проявляющими свойства кетонов и карбоновых кислот [2].

В этом плане особый интерес представляют продукты конденсации двух биологически активных составляющих: гидразидов пиридинкарбоновых кислот с пировиноградной кислотой, которая является важнейшим промежуточным продуктом связывающих превращения углеводов, белков и липидов.

Гидразоны (H₂Lpv) получены реакцией конденсации пировиноградной кислоты с соответствующими гидразидами и идентифицированы по $t_{пл}$ (215°C, 222°C для β-, γ-пиридиноилгидразонов соответственно) и ИК спектрам: 3420 см⁻¹ – ν(NH), 1767 см⁻¹ – ν(C=O), 1693 см⁻¹ – [ν(C=O), амид I], 1550 см⁻¹ – [δ(NH) + ν(CN), амид II], 1600 см⁻¹ – δ(Py), 1269 см⁻¹ – [ν(CN) + δ(NH), амид III].

Изучено влияние анионов (Cl⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻) солей Co(II), Ni(II), Cu(II) на комплексообразование указанных жизненно важных металлов с β-, γ- пиридиноилгидразонами пировиноградной кислоты в метаноле. Разработаны методики и впервые синтезированы 14 новых координационных соединений:

– с хлоридами Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺: [NiCl(HNpv)(H₂O)₂] (I), [NiCl(Hpv)(H₂O)₂] (II), [CoCl(HNpv)(H₂O)₂] (III), [CoCl(Hpv)(H₂O)₂] (IV), [CuCl(HNpv)]·H₂O (V), [CuCl(Hpv)]·H₂O (VI);

– с ацетатами и нитратами Co²⁺, Ni²⁺: [Ni(HNpv)₂]·2CH₃OH (VII), [Ni(Hpv)₂]·2CH₃OH (VIII), [Co(HNpv)₂]·CH₃OH (IX), [Co(Hpv)₂]·CH₃OH (X);

– с ацетатом и нитратом Cu²⁺: [Cu(CH₃COO)(HNpv)] (XI), [Cu(CH₃COO)(Hpv)] (XII), [Cu(NO₃)(HNpv)₂] (XIII), [Cu(NO₃)(Hpv)₂] (XIV).

Таким образом, было установлено, что на состав образующихся комплексов оказывает влияние как катион, так и анион исходной соли.

Комплексы I – XIV охарактеризованы совокупностью методов элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, СДО, измерения магнитной восприимчивости. Предложены схемы их строения. Установлено:

- во всех комплексах независимо от их состава и гидразона реализуется одинаковая монодепротонированная кетонная форма HLpv с координацией через азотинитрогенный атом азота и кислороды карбонильной и карбоксилатной групп без участия азота пиридина;

- координационный полиэдр Co(II) и Ni(II) представляет собой октаэдр как в бисхелатных так и эквимолярных комплексах. Насыщение координационного числа до шести в первых происходит за счёт тридентатно-циклической координации двух ионов HLpv, а во вторых – одного, а также связей с хлоридным ионом и двумя молекулами воды;

- в отличие от комплексов кобальта и никеля, медные (VI, XIII), независимо от аниона соли, сохраняют постоянный состав, мономерное псевдотетраэдрическое строение, что подтверждено результатами их исследования методами Фарадея и EXAFS-спектроскопии.

1. Самусь К.М., Цапков В.И., Бурденко Т.А., Бурачева С.А., Тонгай М.М., Сохан Ш.И.

Синтез и противомикробная активность координационных соединений 3d-элементов с бензоилгидразоном салицилового альдегида // Проблемы фармакологии. – 1990. – № 3 – С.41-45.

2. Sayed E.El., Iskander M.F. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. III. The reaction of aroyl hydrazones with Ni(II) and Cu(II) salts // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1971. – Vol.33, № 2. – P.435-443.

Ранее [1] нами установлено, что широко используемый в текстильной и пищевой промышленности в качестве красителя (E122) 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармазин – КАН), является редокс-реагентом для Cr(VI), Mn(VII), Hg(II), Ce(IV) и ряда других металлов в их высших степенях окисления. При взаимодействии указанных ионов с КАН реакции комплексообразования предшествует стадия взаимного окисления-восстановления, сопровождающаяся восстановлением соответствующего иона металла и окислением молекул КАН. Показано, что в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары металла-комплексообразователя реакция комплексообразования сопровождается батохромным или гипсохромным сдвигом в электронном спектре относительно основной полосы поглощения исходного азокрасителя ($\lambda_{\max} = 530$ нм).

В данной работе изучены, оптимизированы и определены основные параметры, характеризующие реакции окисления-восстановления и комплексообразования ванадия (V) с КАН в водных и водно-органических растворах, а также стехиометрия и физико-химические свойства продуктов такого взаимодействия.

Установлено, что при исследовании водных растворов указанных реагентов в области концентраций $10^{-2} \div 10^{-3}$ моль/л при разных соотношениях исходных компонентов наблюдается изменение окраски реакционной смеси с гипсохромным сдвигом основной полосы в УФ-область спектра ($\lambda_{\max} = 365$ нм) с последующим нарушением гомогенности раствора. Для стабилизации продукта взаимодействия и сохранения гомогенности химической системы в реакционную смесь вносили определенные объемы растворителей различных классов. Найдено, что водно-этанольная среда (об.отн. 4:1) не только полностью стабилизирует комплексное соединение (КС), но и сохраняются химико-спектральные характеристики исследуемой системы. Из данных спектрофотометрических исследований установлена стехиометрия продуктов взаимодействия V(III):КАН = 1:3; рассчитаны молярный коэффициент светопоглощения ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$ при $\lambda_{\max} = 365$ нм), а также константа устойчивости образующегося комплекса ($K_{уст} \approx 10^9$). Экстракционно-фотометрически определен заряд новообразованного КС (6⁻), который, несомненно, связан с наличием шести внешнесферных сульфогрупп исходных молекул КАН.

На основании полученной информации составлены соответствующие уравнения реакции, с учетом электронно-ионного баланса, адекватно описывающие протекающие процессы в изучаемой редокс-системе, а также предполагаемое строение образованного КС.

Учитывая химико-спектральные характеристики, а также высокую устойчивость и стехиометричность полученного комплекса в водно-этанольной среде при комнатной температуре, данное КС может быть использовано в качестве аналитической формы для дальнейшей разработки высокоселективных спектрофотометрических методик определения ванадия (V) в объектах различного природного происхождения.

[1] - Чеботарев А. Н., Ефимова И. С., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М. Особенности комплексообразования ионов ртути(II), хрома(VI), марганца(VII) и церия(IV) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 // XXIII междунар. чугаевская конф. по координац. химии.: тез. докл. – 4-7 сентября 2007. Одесса, 2007 – С. 247 - 248.

**ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАВОЛЬФРАМОНИКЕЛАТЫ (+2) ЛАНТАНИДОВ,
Ln₄[Ni(OH)₆W₆O₁₈]₃·nH₂O (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Lu)**Радио С. В.¹, Гумерова Н. И.¹, Баумер В. Н.²¹ Донецкий национальный университет, 83001, Донецк, ул. Университетская, 24, химический факультет, кафедра неорганической химии, radiovs@rambler.ru² НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, 61001, Харьков, проспект Ленина, 60

В работе представлены итоги изучения образования гетерополигексавольфрамоникелат-аниона $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ структуры Андерсона в растворе системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{\text{Ni}} = 0.00167 \text{ моль/л}) - \text{Na}_2\text{WO}_4(\text{C}_{\text{W}} = 0.01 \text{ моль/л}) - \text{HNO}_3(\text{NaOH}) - \text{H}_2\text{O}$ в области кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.5-2.5$ при ионной силе $I(\text{KNO}_3) = 0.10 \text{ моль/л}$. Методом математического моделирования (CLINP 2.1, quasi-Newton) показано, что в указанной системе происходит образование изополивольфрамат-анионов $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$, $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ и гетерополианионов $\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}^{4-}$ и $\text{HNi}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}^{3-}$.

Проведены синтез и характеристика структуры и свойств гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, в котором атомы Ni имеют октаэдрическую координацию из шести OH-групп и находятся в центре гетерополианиона (рис. 1).

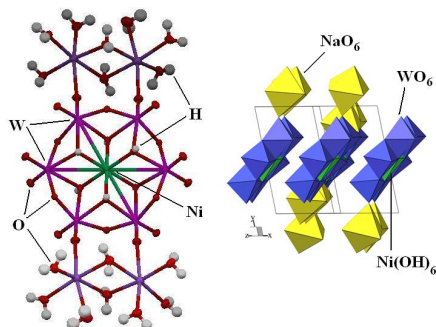


Рисунок 1. Строение основной структурной единицы и кристаллическая упаковка в $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Результаты моделирования использованы для разработки условий синтеза гетерополигексавольфрамоникелатов (+2) лантанидов $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Lu) из растворов $\text{Ln}^{3+} - \text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $Z = 1.00$. Синтез солей проводили как по прямой реакции смешиванием стехиометрических количеств $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, Na_2WO_4 и HNO_3 при $Z = 1.00$, так и по обменной реакции из предварительно синтезированного гетерополианиона $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. ИК-спектры всех полученных солей имеют характерный вид ИК-спектров соединений с гетерополианионом структуры Андерсона (рис 2).

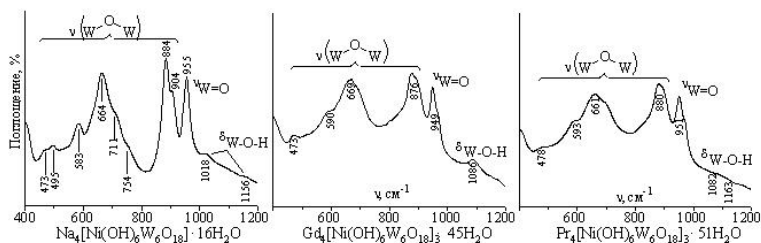


Рисунок 2. ИК-спектры синтезированных гетерополиоксидов.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДИРЕНИЯ(III) С
ЦИСТЕИНОМ**

Рандаревич М.С., Штеменко А.В.

Украинский государственный химико-технологический университет, 49005, г. Днепрпетровск, пр.Гагарина, 8, тел/факс (0562) 47-33-16

e-mail: ashtemenko@yahoo.com

Координационные соединения дирения(III) являются интересным объектом исследования так как рений один из немногих элементов, который способен образовывать мультиплетную связь металл-металл. К тому же кластерные соединения дирения(III) могут быть использованы в медицинской практике, т. к. они обладают антиканцерогенными, антигемолитическими и антирадикальными свойствами.

Перспективным представляется синтез новых комплексов дирения(III) с природными лигандами, присутствующими в организме и включенными в процессы обмена веществ. Примером таких лигандов являются аминокислоты – составные части белковых молекул. Интерес к аминокислотам в качестве лигандов обусловлен не только их биологической ролью, но и разнообразием типов соединений с этими полифункциональными лигандами.

Нами разработан метод синтеза комплексного соединения дирения(III) с цистеином. Схема синтеза приведена на рис.1

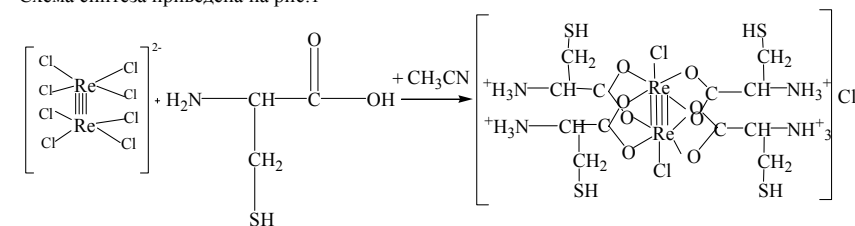


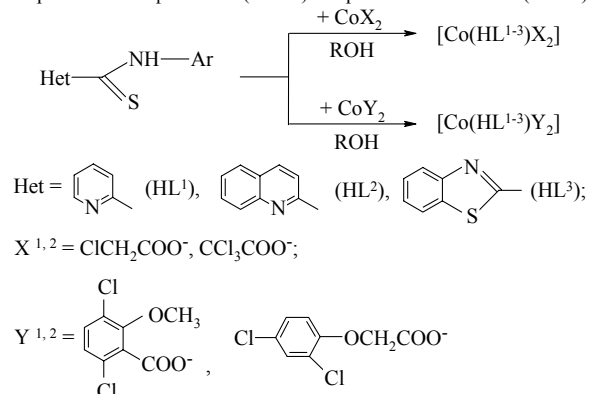
Рис.1 Схема синтеза $[\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SNH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$

Данное соединения представляет собой осадок темно-красного цвета, который неограниченно растворяется в воде и минеральных кислотах, ограниченно в полярных органических растворителях. В неполярных растворителях – не растворим. В водных растворах гидролизует в течении 3 ч.

Методами электронной и ИК-спектроскопии, а также методом измерения электрической проводимости изучены свойства, строение и состав этого соединения. Показано, что в его состав входит биядерный координирующий центр Re_2^{6+} с четвертной связью рений-рений и в экваториальных положениях находятся мостиковые группы, состоящие из протонированных остатков цистеина.

Ранський А. П., Діденко Н. О., Євсєєва М. В.
 Вінницький національний технічний університет,
 Хмельницьке шосе 95, 21021 Вінниця, Україна
 e-mail: ranskiy@mail.ru

Раніше нами було досліджене комплексоутворення солей кобальту(II) з деякими гетероциклічними тіоамідами [1 – 3]. В продовженні цих робіт нами проведена реакція ариламідів гетаріл-2-тіокарбонної кислоти (HL^{1-3}) з солями кобальту(II) на основі галогенвмісних карбонових аліфатичних ($HX^{1,2}$) та ароматичних кислот ($HY^{1,2}$) за схемою:



Синтезовані комплексні сполуки кобальту(II) подібного складу активно досліджувались раніше як біокомплекси із заданою специфічною активністю [4], а також як протизносні і антифрикційні присадки до індустриальних олив і мастильних композицій [5, 6]. Останні в залежності від природи координаційних сполук CoL₂, Co(HL)X₂, Co(HL)₂X₂ та лігандного оточення центрального атома MS₂N₂, MS₃, MN₂O₂ (M²⁺ = Cu, Co, Ni, Zn) проявляють в складі індустриальних олив (І-20, І-40, І-50, І-20А, ІГП-114) диференційовані протизносні, протизадірні, протикорозійні та антиокислювальні властивості. При цьому в парах тертя «бронза – сталь» реалізувався ефект вибіркового переносу, який фіксували візуально та ваговим методом [7, 8].

Комплексоутворення проводили в безводному спиртовому середовищі (СН₃ОН, і-С₃Н₇ОН) додаванням до розчину тіоамідного ліганда спиртового розчину солей кобальту(II). Комплексні сполуки [Co(HL)¹⁻³X₂] та [Co(HL)¹⁻³Y₂] виділяли із реакційної маси фільтруванням та багатократним промиванням спиртом на фільтрі Шотта. Склад синтезованих комплексних сполук встановлювали елементним аналізом, а структуру – порівнянням ІЧ-спектрів тіоамідних лігандів (HL¹⁻³), (HX^{1,2}), (HY^{1,2}) з ІЧ-спектрами кінцевих метал-хелатів.

1. Ранський А. П. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами. Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. – Днепропетровск, 2003. – 327 с.
2. Ранський А. П., Євсєєва М. В. Синтез, будова і реакції комплексоутворення ароматичних і гетероциклічних тіоамідів. – Вінниця, ВНТУ, 2009. – 127 с.
3. Панасюк А. Г., Ранський А. П. / Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 3. – С. 38 – 40.
4. Акбаров А. Б., Харитонов Ю. Я. / ДАН СССР. – 1990. – Т. 310, № 1. – С. 103 – 106.
5. Ранський А. П., Бовькин Б. А., Коляда В. И. / Координац. химия. – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 717 – 721.
6. Ранський А. П., Панасюк А. Г. / Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 5. – С. 47 – 50.
7. Ранський А. П., Панасюк А. Г., Митрохин А. А. / Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 4. – С. 36 – 41.
8. Ранський А. П., Панасюк А. Г. / Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. – С. 139 – 141.

Роговцов А. А., Железнова Л. И., Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А.
 Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины
 rogovtsov044@rambler.ru

Развитие современных высоких технологий базируется на использовании новых функциональных материалов. Большой интерес специалистов различного профиля существует к магнитным материалам, которые используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п. Получить магнитные наноматериалы можно из химических соединений путем направленного изменения их состава с последующей остановкой (теми или иными методами) роста новой фазы на стадии наноразмеров.

Это требует разработки новых прекурсоров. Наш выбор был остановлен на комплексах формиатов железа Fe(II), Fe(III) и их аддуктов с гидразином. Эти координационные соединения являются мало исследованными, которые могут быть использованы как прекурсоры для CVD- технологий (PE MOCVD, “спрей-пиролиз”).

Проведен синтез соединений Fe(COOH)₃·3H₂O, Fe(COO)₂·2H₂O, Fe(COO)₂(N₂H₂)₂. Для комплексов были записаны их термические и спектроскопические (инфракрасные спектры и электронные спектры поглощения) характеристики. Термограммы комплексов приведены на рис. 1. Показано, что исследуемые формиатные комплексы в области температур 270°C - 300°C претерпевают термическое разложение до оксида железа(III).

Анализируя ЭСП и ИК-спектры пришли к выводу, что исследуемые комплексы имеют квазиоктаэдрическое строение и отвечают симметрии D_{4h}.

Синтезированные комплексы были использованы для получения магнитной пленки на кварцевых и кремниевых подложках. Нанесенные на подложку соединения подвергались отжигу при температуре 450°C. Покрытие было исследовано с помощью электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN.

Анализ распределения частиц по размеру (рис.2) показывает, что наиболее часто встречаются частицы – хаотически сросшихся нанокристаллов с размером порядка 300–500 нм. Эти частицы представляют собой агрегаты НС кристаллической морфологии, образованные соединением в одну кристаллическую структуру нескольких сфероидов.

Показана возможность использования формиатов железа в качестве прекурсоров при получении магнитных пленок оксида железа на кварцевых и кремниевых подложках.

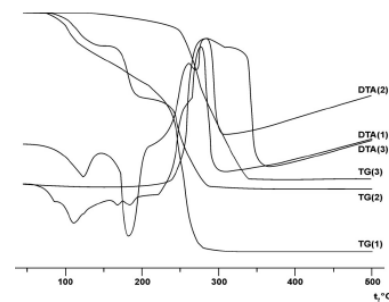


Рис.1. Термограммы комплексов: 1- Fe(COO)₂·2H₂O 2-Fe(COOH)₃·3H₂O, 3- Fe(COO)₂(N₂H₂)₂.

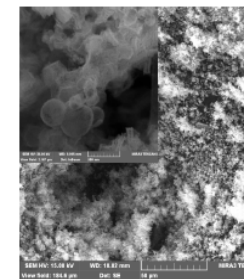


Рис.2. Пленка оксида железа полученная из комплекса Fe(COO)₂(N₂H₂)₂.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ КАДМІЙДИНІТРАТУ ІЗ 3-МЕТОКСИБЕНЗГІДРАЗИДОМ

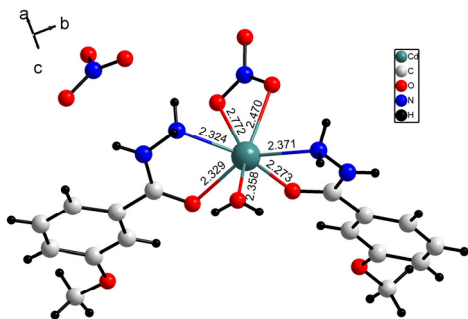
Роман Л.Ю., Чундак С.Ю., Дашкевич М.^{*}, Марійчук Р.Т.

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000, м. Ужгород, Україна
 *Інститут низьких температур та структурних досліджень, м. Вроцлав, Польща
 e-mail: lukachinec@ukr.net

Кристалічну структуру комплексу аква(нітрато- k^2O,O')біс(3-метоксібензгідрозид- k^2N^2,O)кадмій(II) нітрату ($[Cd(G3-OCH_3BK)_2NO_3H_2O]NO_3$) встановлено на основі рентгеноструктурного аналізу (РСА) з використанням дифрактометра Kuma KM-4. Кристали білого кольору одержано кристалізацією гарячого спиртового розчину продуктів взаємодії еквімолярної кількості Кадмійдинітрату ($Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) та гідрозиду 3-метоксібензенової кислоти (ГЗ-ОСН₃БК). На основі результатів хімічного аналізу встановлено, що склад одержаної комплексної сполуки відповідає брутто формулі $C_{16}H_{22}CdN_6O_{11}$ ($M=586.8$). Температура плавлення рівна 428 К.

Встановлено, що $[Cd(G3-OCH_3BK)_2NO_3H_2O]NO_3$ кристалізується у триклінній сингонії, просторова група $P\bar{1}$ (N2), параметри елементарної комірки $a = 8.1229(9)$ Å, $b = 9.4331(8)$ Å, $c = 14.8130(13)$ Å, $\alpha = 79.35(1)^\circ$, $\beta = 84.62(1)^\circ$, $\gamma = 80.55(1)^\circ$, $V = 1097.98(203)$ Å³, $Z = 2$.

Кристалічна структура досліджуваної комплексної сполуки складається із комплексного катіону $[Cd(G3-OCH_3BK)_2NO_3H_2O]^+$ та нітрат-іону (див. Рис). В утворенні стійкої комплексної сполуки беруть участь дві молекули ГЗ-ОСН₃БК, які зв'язані із Cd^{2+} за допомогою атомів Оксигену карбонільних груп та атомів Нітрогену гідрозидних фрагментів. Також центральний йон зв'язаний із атомом Оксигену мінеральної нітрато-групи та атомом Оксигену води, яка також входить у внутрішню координаційну сферу комплексу. На це вказують відповідні довжини зв'язків: $Cd(1)-O(W1)$ становить 2.3581 Å, $Cd(1)-O(11A) - 2.2728$ Å, $Cd(1)-O(11B) - 2.3293$ Å, $Cd(1)-N(12A) - 2.3712$ Å, $Cd(1)-N(12B) - 2.3245$ Å, $Cd(1)-O(3) - 2.4693$ Å.

Рис. Кристалічна структура $[Cd(G3-OCH_3BK)_2NO_3H_2O]NO_3$.

Слід відмітити, що нітро-група бензгідрозиду не утворює з центральним йоном ніяких зв'язків. Молекула досліджуваного комплексу має форму викривленого октаедра.

Як видно з результатів методу РСА 3-метоксібензгідрозид у реакції комплексоутворення виступає у якості бідентатного ліганду, утворюючи катіонні комплекси.

СИНТЕЗ І СПЕКТРАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) І ПАЛЛАДІЯ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОМОЧЕВИНЫ

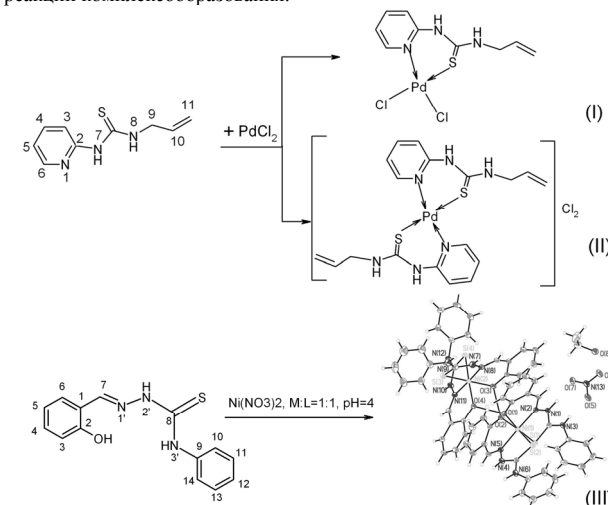
Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Бонь В.В., Орысык В.В.^{*} Пехню В.И.

Інститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 03680, г. Киев-142, проспект Палладина 32/34, e-mail: orysyk@ionc.kiev.ua

*Інститут органічної хімії НАН України, 02660, г. Киев-94, ул. Мурманская, 5.

Функционально замещенные производные тиомочевинны представляют интерес в качестве потенциальных препаратов и полидентатных лигандов, способных к хелатообразованию. Наличие в них нескольких стерически благоприятно размещенных электронодонорных нуклеофильных центров, и электронная конфигурация металл-комплексобразователя, определяют возможность формирования разных по строению моно- и биядерных комплексов.

Синтезированы и исследованы методами ЭСП, ИК и ЯМР ¹H, ¹³C-спектроскопии новые координационные соединения Pd(II) и Ni(II) с 1-аллил-3-пиридин-2-ил-тиомочевинной и 2-(2-гидроксипенилиден)-N-фенилгидразинкарботиоамидом состава $[Pd(C_9H_{11}N_3S)Cl_2]$ (I), $[Pd(C_9H_{11}N_3S)_2]Cl_2$ (II), $[Ni_2(C_{14}H_{12}N_2OS)_4]NO_3$ (III). Определены оптимальные условия протекания реакций комплексообразования.

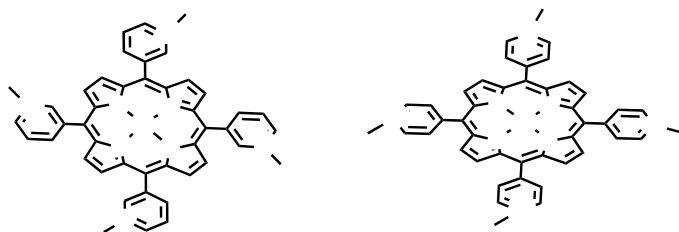


Рассчитаны константы нестойкости ($K_{нi}=0.018 \cdot 10^{-9}$; $0.029 \cdot 10^{-9}$) и молярные коэффициенты светопоглощения ($\epsilon=0.98 \cdot 10^5$ и $2.3 \cdot 10^5$) комплексов (I), (II). В ЭСП комплексов наблюдается смещение полос поглощения ППЗ ($\pi \rightarrow \pi^*$ Py) и $n \rightarrow \pi^*$ ($C=N_{Py}$), ($C=S$) на $450-470$ cm^{-1} в более высокочастотную область, обусловленное координацией АПТМ к иону металла, в результате чего возникают ППЗЛМ ($C=N_{Py} \rightarrow Pd/C=N \rightarrow Ni$, $n \rightarrow \pi^*$ ($C=S$)) и ($S \rightarrow Pd$)/($S \rightarrow Ni$). Установлено, что наиболее чувствительными к комплексообразованию являются резонирующие в магнитном поле протоны пиридинового и фенольного ядра в положении 6,4,3, а также NH тиоуреатной группы, входящего в состав металлоцикла.

Структура комплекса (III) определена методом РСА. Кристаллографически независимая часть содержит 2 молекулы комплекса, связанные водородными связями $O2-H_2O \dots O3$ и $O4-H_4O \dots O1$, формирующих димерную структуру с образованием 8-членного макроцикла $Ni1/O2/H_2O/O3/Ni2/O4/H_4O/O1$. Атомы никеля формируют искаженное октаэдрическое окружение $NiO_2N_2S_2$ с образованием сопряженных 5- и 6-членных хелатных металлоциклов. Молекулы лиганда координированы в тионной форме, при этом только две из них в монодепротонированном виде. Две оставшиеся молекулы лиганда координированы без депротонирования фенольной группы. Заряд комплекса компенсирован двумя нитрат-ионами.

Благодаря своим специфическим спектрально-люминесцентным свойствам порфирины находят широкое применение в аналитической химии, биомедицинских исследованиях в качестве эффективных сенсоров. При этом особый интерес представляет изучение модифицированных водорастворимых порфиринов. Введение металлов в полость порфиринов приводит к значительным изменениям их свойств. Актуальными являются исследования влияния природы металлов, а также структуры порфиринов на изменение спектрально-люминесцентных характеристик. Среди совокупности полезных свойств порфиринов металлов следует особо выделить спектральные характеристики комплексов итербия с порфиринами, которые являются перспективными 4f-люминесцентными зондами в ближней ИК области спектра, позволяющими, например, диагностировать злокачественные новообразования.

В работе изучены спектрально-люминесцентные свойства мезо-тетра(N-метил-3-пиридил)-порфирина, мезо-тетра(N-метил-4-пиридил)порфирина (рис.) и их комплексов с d-(Ni, Cu, Zn) и f-(Yb, Lu) металлами. В комплексах лантанидов в качестве экстралиганда использован ацетилацетонат. В порфиринах d-металлов, имеющих близкие по значению ионные радиусы (0.78-0.83Å), четко проявляются ковалентные взаимодействия между макроциклом и d-орбиталями. Низкорасположенный возбужденный уровень ионов итербия и специфические 4f-люминесцентные характеристики в ИК-области спектра являются определяющими факторами при выборе его для дальнейших исследований. Для интерпретации спектрально-люминесцентных свойств необходимо располагать значениями энергий S₁- и T₁-состояний, которые возможно получить, анализируя спектры молекулярной флуоресценции, фосфоресценции порфиринов лютеция.

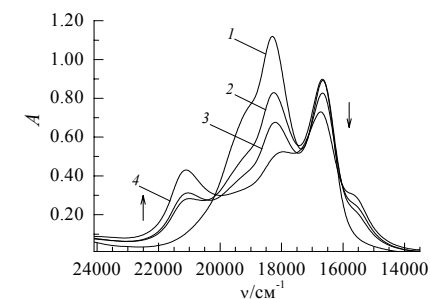


Спектры поглощения рассмотренных порфиринов аналогичны друг другу и относятся к этоно-типу. При комплексообразовании с d- и f-металлами в спектрах поглощения наблюдается bathochromное смещение полосы Soret, а также наличие только двух Q-полос, что свидетельствует о повышении симметрии тетрапиррольного макроцикла. Изменения спектров поглощения металлопорфиринов отображают геометрическую структуру координационного центра: чем больше bathochromное смещение первой Q-полосы, тем больший выход иона металла из плоскости порфирина (в случае комплекса с Zn²⁺) и гипсохромный сдвиг для ионов, которые входят в полость.

Влияние природы d-металла также существенно проявляется в спектрах молекулярной флуоресценции, фосфоресценции, изменения которых вызваны различием в заполнении d- и f-оболочек катионов. Установлено, что интенсивная флуоресценция и фосфоресценция наблюдается только в случае ионов с заполненными оболочками (Zn²⁺ и Lu³⁺).

В порфиринах итербия при возбуждении в максимуме полосы Soret (425-430 нм) реализуется 4f-люминесценция в ближней ИК-области спектра (λ_{макс}=980-982 нм), квантовый выход которой составляет 1.84×10⁻³ и 1.79×10⁻³ для TM3PyP и TM4PyP соответственно.

Взаимодействия в водных растворах объемистых (многоатомных) противоионов, приводящие к образованию ионных пар — ассоциатов, — детально изучаются в последнее время. Установлено, что при определенных условиях ассоциат, имеющий в своем составе интенсивно окрашенный ион органического красителя, может существенно изменять светопоглощение водного раствора [1–4]. Накопление экспериментальных данных о равновесных, термодинамических, спектральных проявлениях подобных взаимодействий способствует развитию теории межмолекулярных взаимодействий. В этом плане представляют интерес системы «металлокомплексный анион + катионный краситель», содержащие ферроцианидные анионы [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, которые изучаются как стандартные электрохимические редокс-системы и используются для косвенного определения электродинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов и разделения на составляющие (кулоновские, ван-дер-ваальсовы и т.д.) сложных межионных взаимодействий.



Светопоглощение в системе

«K₄[Fe(CN)₆] + ПНЦ».

Содержание, моль/л: ПНЦ: 1...4 – 1,9·10⁻⁵; K₄[Fe(CN)₆]: 1 – 0; 2 – 4,0·10⁻⁶; 3 – 1,2·10⁻⁵; 4 – 4,0·10⁻⁵. рН 6,9. Раствор сравнения – вода. Длина поглощающего слоя – 1 см.

Нами оценены (условия расчетов: вакуум, метод РМ6, пакет «МОРАС-2007») энергетические состояния как индивидуальных ионов, так и соединений Ct⁺ с An⁻ различного стехиометрического состава. Исходя из значений энтальпии образования (ΔH^о_{обр}) для Ct⁺, [Fe(CN)₆]³⁻ и [Fe(CN)₆]⁴⁻ (908, 1410 и 2182 кДж/моль, соответственно), определена разность между алгебраической суммой ΣΔH^о_{обр} (nCt⁺, An⁻) компонентов (ΔH^о_{обр/сумм}) и величиной ΔH^о_{обр} ассоциатов. Как следует из представленных в таблице данных,

Энергетические характеристики ассоциатов состава nCt⁺·An⁻.

Состав ассоциатов	ΔH ^о _{обр} , кДж/моль	ΔH ^о _{обр/сумм} - ΔH ^о _{обр} , кДж/моль	Состав ассоциатов	ΔH ^о _{обр} , кДж/моль	ΔH ^о _{обр/сумм} - ΔH ^о _{обр} , кДж/моль
[Fe(CN) ₆] ³⁻			[Fe(CN) ₆] ⁴⁻		
2Ct ⁺ ·[Fe(CN) ₆] ³⁻	2583	643	2Ct ⁺ ·[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1816	2182
3Ct ⁺ ·[Fe(CN) ₆] ³⁻	2350	1784	3Ct ⁺ ·[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	2531	2375

образование ионных ассоциатов более предпочтительно у аниона [Fe(CN)₆]⁴⁻ по сравнению с [Fe(CN)₆]³⁻. (размах варьирования величины ΔH^о_{обр} составляет 4–7 кДж/моль). Близкое сходство геометрического строения (правильный октаэдр) и химического состава позволяет объяснить различия в значениях ΔH^о_{обр} ассоциатов ионов [Fe(CN)₆]⁴⁻ и [Fe(CN)₆]³⁻ различным проявлением кулоновских составляющих межионных взаимодействий.

1. Е.А. Самойлов, *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2010, **53**, 20.
2. В.И. Ларин, Е.А. Самойлов, С.А. Шаповалов, *Вісник Харків. нац. ун-ту. Хімія*, 2010, **19(42)**, 101.
3. С.А. Шаповалов, Я.С. Киселёва, *Изв. Академии наук. Сер. химич.*, 2010, № 7, 1287.
4. С.А. Шаповалов, *Журн. общ. химии*, 2010, **80**, 783.

ЦІАНІДНІ КОМПЛЕКСИ ВОЛЬФРАМУ

Семенюшин Д. І., Типіло І. В.

Національний Університет „Львівська політехніка”, вул. С.Бандери 12, 79013 Львів, Україна;
e-mail: semenyshyn@pohynet.lviv.ua

Координаційні ціаніди *d*-металів знаходять широке практичне застосування, як ефективні активаторами окисно-відновної полімеризації ненасичених вуглеводнів, каталізатори синтезу аміаку, магнітні матеріали, інгібітори корозії, перетворювачі сонячної енергії. Вольфрам займає особливе місце серед елементів шостої групи, так як здатний утворювати ціаноконплеси з різними ступенями окиснення від 0 до 5 і координаційними числами від 4 до 8. Найповніше досліджено координаційні ціаніди вольфраму складу: $K_4[W(CN)_4]$, $K_4[W(CN)_6]$, $K_4[WO(CN)_4]$, $K_3[W(OH)(CN)_4]$, $K_2[W(CN)_5]$, $K_2[W(CN)_6]$, $M_4^I[W(CN)_8] \cdot nH_2O$, де $M^I = H, Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs, Ag, Tl$, $M_2^{II}[W(CN)_8] \cdot nH_2O$, де $M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, [Cd(NH_3)_2]^{2+}, [Zn(NH_3)_2]^{2+}, HK_3[W(CN)_8], NH_4K_3[W(CN)_8], K_4[WO_2(CN)_4] \cdot nH_2O, Ln_4[(W(CN)_8)_3] \cdot nH_2O$, де $Ln = Ce-Lu$ (крім Pr), $LnH[W(CN)_8] \cdot nH_2O$ ($Ln = Y, La-Lu$, крім Pr, Pm, $n = 4-6$), $KLn[W(CN)_8] \cdot nH_2O$, де $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Lu, K_2[W(CN)_7], M_2^I[W(CN)_8] \cdot nH_2O$, де $M^I = H, Na, K, Cs, (n-Bu_4N)^+$ та деякі інші.

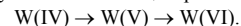
Синтези конплесів є складними, проходять через ряд проміжних стадій пов'язаних з відновленням або окисненням вольфраму. Склад конплесів залежить від природи зовнішньосферних катіонів, співвідношення реагуючих речовин, рН- розчинів, розчинності одержуваних сполук, чистоти вихідних речовин. Склад ціанідних конплесів вольфраму встановлено за результатами елементного аналізу і лише в останні роки його підтверджено рентгеноструктурними дослідженнями.

В ІЧ-спектрах конплесів смуги в ділянці 2000–2250 cm^{-1} відносять до валентних коливань зв'язків $C \equiv N$, а низькочастотні – до валентних коливань зв'язків $W-C$ (480–600 cm^{-1}) і деформаційних коливань $W-C \equiv N$ (400–480 cm^{-1}). Молекули кристалізаційної води дають дві смуги поглинання $\nu_3(OH)$, $\nu_{as}(OH)$ при 3400–3600 cm^{-1} та $\delta(OH)$ при 1600–1640 cm^{-1} . Встановлено, що положення $\nu(CN)$ залежить від: електронегативності центрального атома; його ступеня окиснення, координаційного числа та природи зовнішньосферних катіонів. Величина $\nu(CN)$ для ціаноконплесів збільшується із збільшенням ступеня окиснення металу-конплесоутворювача, а підвищення координаційного числа металу в свою чергу викликає зменшення $\nu(CN)$. Амбідентатність ціанід-йона проявляється в існуванні місткових ціанідних сполук, як однорідних, так і гетерометалічних. Термічний розклад конплесів в інертній атмосфері проходить в кілька стадій, які піддаються теоретичній інтерпретації.

Досліджено кристалічні структури ціанідних конплесів вольфраму з *s*-, *d*-, *f*-елементами у зовнішній сфері. Встановлено, що поліедр $[W(CN)_8]$ може мати різну форму: додекаедра або тетрагональної антипризми.

Ціанідні конплеси вольфраму відповідають вимогам, що ставляться до активаторів окисно-відновної полімеризації. Вони вирізняються високими відновними властивостями і, крім того, кінцевий окисний стан атома-конплесоутворювача вольфраму є стійким і незворотнім, що перешкоджає розвиткові процесів старіння полімерів. Молекулярну масу одержаних полімерів визначали вискозиметричним методом. Дослідження швидкості та глибини полімеризації стиролу здійснювали із застосуванням емульгатора Е-30. Концентрації ініціатора становили 0,97·10⁻² моль/л олеофази. Концентрації активаторів октаціановольфраматів(IV) РЗМ для всіх зразків становили 0,1г на об'єм дилатометра (67 мл). Концентрації активаторів для всіх дослідів були виражені в моль/літр.

Октаціановольфрамат(IV) РЗЕ є ефективними активаторами окисно-відновної полімеризації стиролу. Глибина полімеризації в середньому становила 78 %. Активація реакції полімеризації відбувається за рахунок окиснення центрального атома за схемою:



Октаціановольфрамат(IV) РЗЕ забезпечують високі швидкості полімеризації до 4,5·10⁻³ моль/л·с та молекулярні маси 6,45·10⁵±7,73·10⁵ полістиролу. Це пояснюється застосуванням малих концентрацій активаторів (0,68·10⁻³±0,85·10⁻³ моль/л), які забезпечують зародження порівняно невеликого числа центрів ініціювання та понижений обрив полімерного ланцюга.

Перевагою октаціановольфраматів(IV) РЗЕ як активаторів окисно-відновної полімеризації ненасичених вуглеводнів є їхня нечутливість до домішок, забезпечувана ними висока швидкість і глибина полімеризації та, в порівнянні з промисловими активаторами, у 2–2,5 рази більша молекулярна маса полімерів.

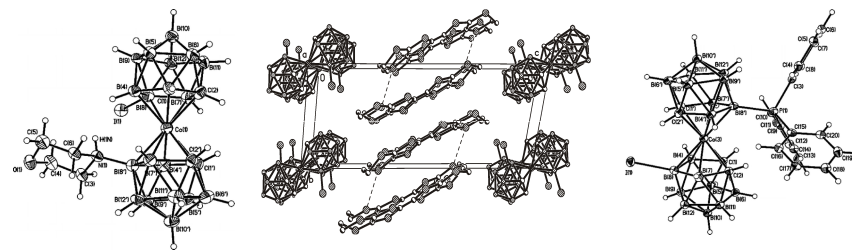
БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА КАК ПЛАТФОРМА

ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

Сиваев И.Б., Косенко И.Д., Шмалько А.В., Лобанова И.А., Брегадзе В.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова, Российская Академия Наук
Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д.28, sivaev@ineos.ac.ru

Бис(дикарболлид)ные комплексы металлов подгруппы железа $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ ($M = Fe, Co, Ni$) ввиду своей высокой устойчивости и практически безграничной возможности модификации карборанового лиганда путем направленного введения в него различных заместителей [1,2] представляют собой перспективный класс соединений для создания на их основе новых веществ и материалов, обладающих уникальными и практически важными свойствами.



В докладе будут представлены последние достижения в химии бис(дикарболлид) кобальта $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, включая активацию малых молекул [3-4], синтез бор-содержащих аналогов биологически активных соединений [5-7], получение новых полупроводниковых материалов [8-12] и другие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (10-03-00698 и 10-03-91331).

Литература

1. I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**, 64, 783-805.
2. В.И.Брегадзе, С.В.Тимофеев, И.Б.Сиваев, И.А.Лобанова, *Успехи химии.*, **2004**, 73, 470-491.
3. A.A.Semioshkin, I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, *Dalton Trans.*, **2008**, 977-992.
4. V.I.Bregadze, I.D.Kosenko, I.A.Lobanova, Z.A.Starikova, I.A.Godovikov, I.B.Sivaev, *Organometallics*, **2010**, 29, 5366-5372.
5. I.B.Sivaev, Z.A.Starikova, S.Sjöberg, V.I.Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 1-8.
6. V.I.Bregadze, A.A.Semioshkin, J.N.Las'kova, M.Ya.Berzina, I.A.Lobanova, I.B.Sivaev, M.A.Grin, R.A. Titeev, D.I.Brittal, O.V.Ulybina, A.V.Chestnova, A.A. Ignatova, A.V.Feofanov, A.F.Mironov, *Appl. Organomet. Chem.*, **2009**, 23, 370-374.
7. И.А.Лобанова, М.Я.Берзина, И.Б.Сиваев, П.В.Петровский, В.И. Брегадзе, *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.*, **2010**, 2246-2251.
8. O.N.Kazheva, A.N.Chekhlov, G.G.Alexandrov, L.I.Buravov, A.V.Kravchenko, V.A.Starodub, I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, O.A.Dyachenko, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 4225-4233.
9. O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, A.V.Kravchenko, V.A.Starodub, I.B.Sivaev, I.A.Lobanova, V.I.Bregadze, L.I.Buravov, O.A.Dyachenko, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 5033-5043.
10. O.Kazheva, G.Alexandrov, A.Kravchenko, V.Starodub, I.Lobanova, I.Sivaev, V.Bregadze, L.Buravov, O.Dyachenko, *Solid State Sci.*, **2008**, 10, 1734-1739.
11. O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, A.V.Kravchenko, V.A.Starodub, I.A.Lobanova, I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, L.V.Titov, L.I.Buravov, O.A.Dyachenko, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2336-2342.
12. O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, A.V.Kravchenko, I.D.Kosenko, I.A.Lobanova, I.B.Sivaev, O.A.Filippov, E.S.Shubina, V.I.Bregadze, V.A.Starodub, L.V.Titov, L.I.Buravov, O.A.Dyachenko, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 444-450.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ С ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦИИ 2-АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ-5

Скороход Л. С.¹, Сейфуллина И. И.¹, Власенко В. Г.², Минин В. В.³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; email: lborn@ukr.net

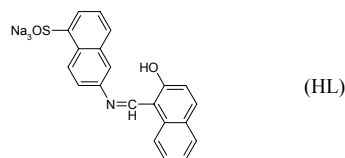
²НИИ физики Южного федерального университета, пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, Москва, 119991ГСП-1, Россия

В ходе исследований комплексообразования 3d-металлов с основаниями Шиффа использовано два способа синтеза соответствующих координационных соединений:

- с предварительным получением лигандов;
- темплатной конденсацией в системах MCl_2 – аммонийная соль 2-аминонафталинсульфонокислоты-5-2-гидрокси-1-нафталальдегид.

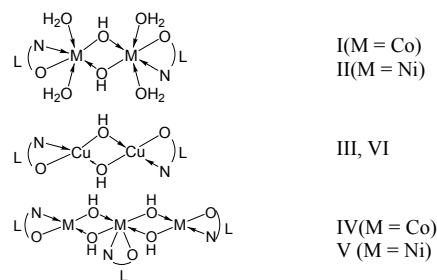
По первому варианту вначале синтезировано основание Шиффа – продукт конденсации натриевой соли 2-аминонафталинсульфонокислоты-5 и 2-гидрокси-1-нафталальдегида:



Взаимодействием HL с MCl_2 ($M = Co, Ni, Cu$) в этаноле получены комплексы I–III.

По второму варианту в водно-спиртовой среде синтезированы координационные соединения IV – VI. Индивидуальность и чистота I–VI подтверждены данными рентгенофазового анализа. Определена термическая устойчивость I–VI: ~250 °C (I – III), ~295 °C (IV – V), ~275 °C (VI).

Независимо от метода синтеза в I – VI по данным ИК-спектроскопии реализуется бидентатная координация лиганда с участием донорных атомов азота азометина и кислорода депротонированной гидроксогруппы альдегидного фрагмента. Заниженные значения эффективных магнитных моментов, а также данных EXAFS-спектроскопии указывают на биядерное строение I–III, VI. В качестве мостиков, соединяющих два M^{2+} выступают гидроксогруппы, наличие которых доказано появлением в ИК-спектрах I–VI характерных для них полосы деформационных колебаний при ~955 cm^{-1} . Метод синтеза не оказал влияния на состав и строение комплексов Cu(II): образуются соединения III, VI с плоскостным окружением каждого иона Cu^{2+} , что согласуется с данными ЭПР и EXAFS-спектроскопии. Комплексы I, II, синтезированные первым способом (каждый ион M^{2+} в октаэдрическом окружении, насыщение координационного числа до шести) отличаются от IV, V. Последние – трехядерные, что подтверждено данными EXAFS-спектроскопии. Для полученных соединений I–VI предложены схемы строения:



РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫЕ Ln(III) – Al(III) И Ln(III) – Bi(III) КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛТРИАМИН-N,N,N',N',N''-ПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Смола С.С., Коровин А.Ю.

Физико-химический институт им. А.В. Бозатского НАН Украины, Любодорфская дорога 86, 65080 Одесса, Украина
e-mail: lanthachem@ukr.net

Гетероядерные комплексы лантанидов представляют достаточно большой интерес благодаря разнообразию структур, а также специфическим магнитным, каталитическим и спектроскопическим свойствам. Очевидно, что природа металлов в гетероядерных комплексах является ключевым фактором, определяющим практически все их свойства. Действительно, наличие в составе таких комплексов разных по природе металлоцентров определяет возможность проявления эффективной люминесценции ионов лантанидов. И управлять этой люминесценцией можно, в частности, изменяя как f-, так и другой металл в соответствующей паре. Кроме того, свойства комплексов зависят от строения и состава органического лиганда, его способности к хелатообразованию. Одними из наиболее интересных в этой связи представляются высокодентатные карбоксилсодержащие комплексоны. Политопный характер лигандов-комплексон, в частности, диэтилтриамина-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислоты (H_5dtpa), открывает перспективы для получения большого количества комплексов, во внутреннюю координационную сферу которых входят одновременно два разных металла и больше. Следует отметить также, что практически полное отсутствие работ по гетероядерным f-p-комплексам определяет начальный уровень исследований данного класса соединений. В этой связи изучение процессов комплексообразования в парах f-p-металлов, установление факторов, которые влияют на спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов, является своевременной и актуальной задачей неорганической химии.

В работе проведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств лантанид-алюминий- и висмутсодержащих соединений на основе диэтилтриаминапентауксусной кислоты, синтезированных двумя методами – блоковым (рис.) и “самосборки”.

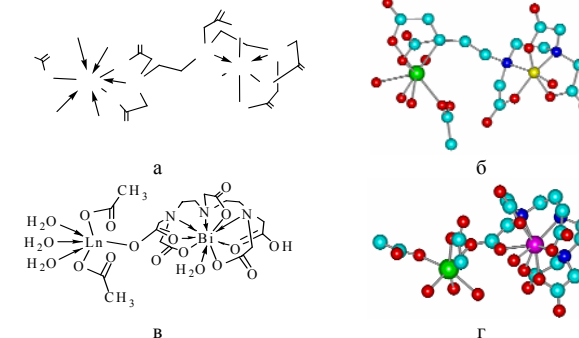


Рис. Схематичные формулы и оптимизированные пространственные структуры Ln(III) – Al(III) (а, б) и Ln(III) – Bi(III) (в, г) диэтилтриаминапентаацетатов, синтезированных блоковым методом.

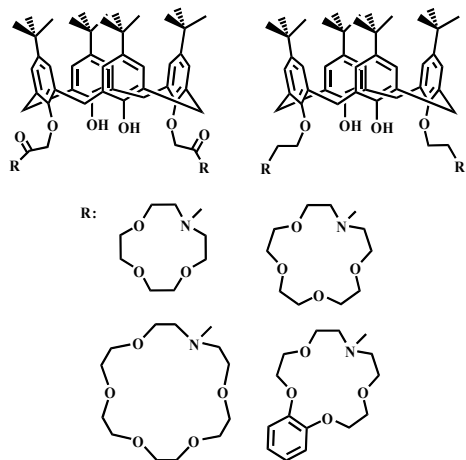
Определено, что синтезированные методом “самосборки” Ln(III) – Al(III) комплексы не являются гетероядерными, а для полученных блоковым способом гетероядерных соединений установлено, что в них по сравнению с моноядерными происходит увеличение сил осцилляторов и квантовых выходов 4f-люминесценции. Установлены особенности строения гетероядерных Ln(III) – Bi(III) диэтилтриаминапентаацетатов в зависимости от методов синтеза. Показано, что при “блоковом” синтезе происходит образование с сохранением структуры исходного комплексного висмутсодержащего аниона. Обнаружено, что при использовании метода “самосборки” образуются соединения, в которых лиганд выполняет мостиковую функцию, равноправно координируя ионы металлов. Проанализированы характеристики 4f-люминесценции и сделаны выводы относительно факторов, влияющих на ее интенсивность.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ f-s-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Снурникова О.В., Лукьяненко А.П., Алексеева Е.А., Русакова Н.В.
Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України,
Львотдорфська дорога 86, Одеса 65080, Україна
e-mail: lanthachem@ukr.net

Комплексные соединения лантанидов могут использоваться в качестве 4f-люминесцентных зондов в химических, биологических и медицинских исследованиях. Комплексообразованию лантанидов с макроциклическими лигандами, в частности, с каликс[4]аренами, уделяется все большее внимание в значительной степени вследствие их уникальной структуры и комплексообразующей способности. На основе данных макроциклов возможно образование рецепторов и супрамолекулярных ансамблей. В результате функционализации каликс[4]аренов фрагментами макроциклических соединений можно также получить лиганды, в структуре которых присутствуют несколько координационных центров. Таким образом, гетерометалльные комплексы на их основе могут являться основой новых материалов, обладающих полезными свойствами.

В работе описаны методы получения гетерометалльных комплексов на основе азакраун-каликс[4]аренов (рис.), в которых ионы лантанидов координированы с донорными атомами нижнего обода каликс[4]арена, а s-металлы (Na, K, Rb, Cs) – с азакраун-эфирными фрагментами. Определены состав, устойчивость, люминесцентные характеристики комплексов с лантанидами, люминесцирующими в видимой (Eu, Tb) и ИК-области спектра (Yb).



Для всех растворов каликс[4]аренов в ацетонитриле при 295K наблюдается молекулярная люминесценция в области 400-480 нм. Положения синглетных уровней аминных производных смещены в длинноволновую область ($\Delta\lambda = 200-1000 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с амидными аналогами. Это способствует увеличению энергии S_1 -состояния на $300-600 \text{ см}^{-1}$, аналогичным образом изменяется энергия T_1 -состояния. Регистрацию спектров фосфоресценции, определяющих ниже T_1 -состояние лиганда, проводили при охлаждении образцов до 77K с использованием временного разрешения. Широкие полосы фосфоресценции лигандов находятся в области 470-530 нм, при этом энергия нижних возбужденных уровней уменьшается с 21190 до 19080 см^{-1} .

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что внутримолекулярный перенос энергии возбуждения от органической части молекулы комплекса на резонансные уровни ионов Eu^{3+} (17300 см^{-1}), Tb^{3+} (20500 см^{-1}) и Yb^{3+} (10300 см^{-1}) возможен для всех рассмотренных каликс[4]аренов-лигандов, T-уровни которых расположены выше возбужденных уровней лантанидов.

Установлено, что насыщение координационных мест краун-эфирных фрагментов ионами s-металлов приводит к увеличению интенсивности 4f-люминесценции в 1.8-3.5 раза для комплексов с данными лигандами.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГАЛОГЕНОКАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III) ТРАНС-КОНФИГУРАЦИИ

Третьяк С.Ю., Штеменко А.В.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, пр.Гагарина,8, e-mail: shtemenko@ukr.net

Основной структурной единицей галогенокарбоксилатов дирения(III) является биядерный координирующий центр Re_2^{6+} , содержащей активную δ -компоненту с незначительной энергией $\delta \rightarrow \delta^*$ расщепления. Такое строение является одной из главных причин наличия широкого спектра биологической активности таких соединений и способность проявлять одновременно антигемолитические и антирадикальные свойства при общей минимальной токсичности. Высокая реакционная способность свободных радикалов приводит в физиологических условиях к ускорению процессов окисления, разрушающих молекулярную основу клетки, и вызывает в результате многочисленные патологические состояния. В связи с этим исследование взаимодействия синтезированных нами кластерных соединений рения(III) со свободными радикалами весьма актуально.

Определение антирадикальной активности комплексов дирения(III) оценивалось по их способности подавлять свободные радикалы в модельной системе. В качестве модели использовали транс-тетрахлорид- μ -карбоксилатами дирения(III) - ДФПГ-радикал.

Дифенилпикрилгидразильный (ДФПГ-) радикал (рис. 1) относится к классу гидразильных радикалов, в кристаллическом виде устойчив в течении нескольких лет.

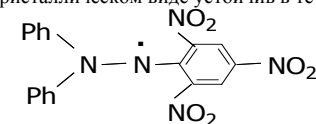


Рис. 1. Дифенилпикрилгидразильный радикал

Изучено взаимодействие ДФПГ-радикала с транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ (где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$) (рис. 2) при мольном соотношении 2 к 1 методом спектрофотометрии. В качестве растворителя использовали 1,2-дихлорэтан, поскольку он не обладает донорными свойствами, что исключает взаимодействие растворителя со свободным радикалом.

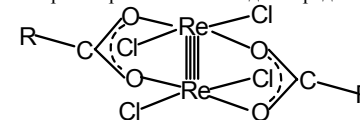


Рис. 2. Строение транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$
(где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$)

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в результате прохождения процесса происходит уменьшение максимума поглощения при 520 нм, который характеризует ДФПГ-радикал, а со временем и его полное исчезновение. Таким образом, полученные данные подтверждают, что в результате реакции радикал полностью разрушается. Кроме того, после разрушения радикала максимум поглощения комплекса рения остается, что подтверждает сохранение четверной связи рений-рений после прохождения процесса, и позволяет комплексам рения в дальнейшем участвовать в таких реакциях. Таким образом, ряд экспериментальных данных полученных нами позволяет сделать вывод, что комплексы рения могут выступать как вещества обладающие антирадикальными свойствами многоазового действия.

СИНТЕЗ, СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА КРЕМНЕЗЕМАХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)

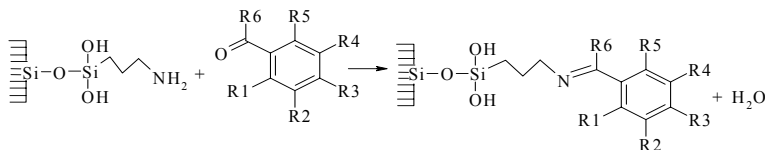
¹Ракитская Т.Л., ¹Труба А.С., ²Голуб А.А., ¹Раскола Л.А.

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
Украина, 65026, Одесса, ул. Дворянская, 2. e-mail: truba@onu.edu.ua

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка
Украина, 01033, Киев, ул. Владимирская, 60

Состав и способ закрепления на поверхности кремнезёмов комплексов кобальта(II) существенно влияет на их каталитическую активность в различных редокс-реакциях.

В работе представлены результаты синтеза и идентификации состава комплексов общей формулы $\text{CoL}_2/\overline{\text{Si}}$ (**A**), $\text{CoCl}_2\cdot\text{ГМТА}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (ГМТА – гексаметилентетрамин) (**B**), и $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ (**C**), которые тестированы в реакции разложения озона. Методом последовательной поверхностной сборки на аэросиле А-300 ($\overline{\text{Si}}$) синтезированы лиганды L1-L6, отличающиеся природой заместителей



L1 = R1 – OH; R2, R3, R4, R5, R6 – H; **L2** = R1 – OH; R2, R3, R4, R6 – H; R5 – Br; **L3** = R1 – OH; R2, R5, R6 – H; R3+R4 – (-CH=CH-CH=CH-); **L4** = R1 – OH; R2 – OCH₃; R3, R4, R5, R6 – H; **L5** = R1 – OH; R2, R4 – Cl; R3, R5 – H, R6 – CH₃; **L6** = R1, R4, R5, R6 – H; R2 – OCH₃; R3 – OH.

и образующие комплексы типа **A**. В случае L1-L5 формируются хелатные комплексы кобальта(II) с координационным узлом N_2O_2 ; лиганд L6 координируется с кобальтом(II) только через азотиную группу и образуется комплекс октаэдрической конфигурации.

Закрепленные на силикагеле (KCMГ) комплексы типа **B** и **C** получены методом импрегнирования. Связь кобальта(II) с функциональной OH-группой осуществляется посредством водородных связей и комплекс легко десорбируется с поверхности носителя водой.

Комплексы **A**, **B** и **C** проявляют каталитические свойства в реакции разложения озона.

Расчеты показали, что стехиометрический коэффициент $n_{\text{Co}} = \frac{Q_{\text{оп}}(\text{O}_3)}{Q_{\text{Co}}}$ ($Q_{\text{оп}}$ – количество

моль O_3 , вступившего в реакцию; Q_{Co} – количество моль кобальта(II), взятого для реакции), определяется составом комплексов и убывает в ряду: $\text{CoCl}_2\cdot\text{ГМТА}\cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (168) >> $\text{CoL}_2/\overline{\text{Si}}$ (9÷26 в ряду L1→L6) \approx $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ (10). Комплексы типа **B** обеспечивают истинно каталитическое разложение озона с постоянной степенью превращения (~60 %) в стационарном режиме. Необратимая потеря каталитической активности комплексов $\text{CoL}_2/\overline{\text{Si}}$ обусловлена окислением оснований Шиффа озоном и образующимися в ходе реакции OH-радикалами. Из-за быстрого перехода Co^{2+} в $\text{Co}(\text{OH})^{2+}$ и медленной обратной стадии число каталитических циклов для комплексов $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ также ограничено. Однако после прекращения подачи озono-воздушной смеси катализатор регенерируется и восстанавливает свою активность.

С помощью уравнения Гаммета проанализировано влияние заместителей в ряду изоструктурных комплексов $\text{CoL}_2/\overline{\text{Si}}$ (L1 – L5) на константу скорости разложения озона. Установлено изменение знака реакционной константы ρ с отрицательного на положительный при переходе от заместителя 5-Br (L2) к заместителю 3,5-Cl (L5), что указывает на смену механизма реакции разложения озона.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С КАЛИКС[4]АРЕНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

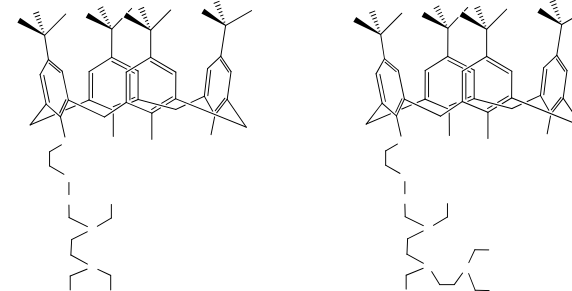
Фадеев Е.Н.¹, Снурникова О.В.², Семеншин Н.Н.²

¹Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
ул. Дворянская 2, 65026 Одесса, Украина,

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Льостдорфская дорога 86, 65080 Одесса, Украина
e-mail: lanthachem@ukr.net

Изучение комплексных соединений лантанидов с каликс[*n*]аренами является одним из наиболее перспективных направлений современной координационной и супрамолекулярной химии. Эти соединения способны выступать в качестве "строительных" блоков для супрамолекулярных ансамблей, таких как каликс-порфириновые ионные ассоциаты, каликс-краун-эфир, различные димеры и дендримеры на основе каликсаренов, комплексные соединения с нейтральными молекулами, системы для селективного распознавания компонентов биологически активных веществ (аминокислот, рибонуклеиновых кислот) и т.д. Способность каликсаренов к широкой функционализации по нижнему и верхнему ободу даёт возможность закрепления их на твёрдых носителях. Это обуславливает перспективы применения данных соединений в таких областях, как материаловедение (люминесцентные покрытия, материалы для лазеров, оптико-волоконных линий передач), медицина (контрастные агенты), аналитическая и биоаналитическая химия (различные люминесцентные сенсоры и маркеры), при образовании фермент-подобных систем и мембран. Введение по нижнему краю каликсарена азотсодержащих групп посредством модификации амидо- и аминогрупп открывает путь к получению серии азотсодержащих рецепторов, обладающих различной связывающей способностью по отношению к катионам металлов. Поэтому изучение свойств таких соединений является актуальным и перспективным.

Аминопикарбоновые кислоты – одни из наиболее широко используемых хелатирующих агентов вследствие высокой стабильности их комплексов с металлами. Однако до сих пор практически не изучены соединения, сочетающие в себе их комплексообразующую способность со строением и фотофизическими свойствами каликсаренов, которые выступают в роли фотоантенны. В данной работе проведено изучение спектрально-люминесцентных свойств *n*-трет-бутилкаликс[4]аренов, модифицированных по нижнему ободу фрагментами аминопикарбоновых кислот (ЭДТА, ДТПА) (рис.), и их лантанидсодержащих комплексов.



Проведен синтез моно и биядерных комплексов ионов лантанидов на основе полученных каликс[4]аренов. Изучено влияние типа фрагментов аминопикарбоновых кислот на люминесценцию ионов лантанидов. Проанализировано влияние удаления последнего от каликсаренового макроцикла при координации его с фрагментами кислот в сравнении с комплексами исходных аминопроизводных, в которых связывание происходит непосредственно с фенольными атомами кислорода. Особое внимание уделено фотофизическим свойствам лигандов, что необходимо для понимания влияния их структуры на факторы, определяющие 4f-люминесцентные свойства данных комплексов. Установлено, что 4f-люминесценция наблюдается не только в видимой (Tb^{3+}), но и в инфракрасной области (Yb^{3+}) спектра.

**СПРЯМОВАНИЙ СИНТЕЗ, БУДОВА, СПЕКТРАЛЬНІ, МАГНІТНІ ТА ТЕРМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ХЛОРИДУ КУПРУМУ(II)
З АМІДАМИ ДИТІОКАРБАМІНОВИХ КИСЛОТ**

Хитрич Г. М.¹, Сейфулліна І. Й.¹, Зуб В. Я.²

¹Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: galina_khitrich@ukr.net

²Київський національний університет ім. Т. Г. Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, вул. Володимирська, 62а, м. Київ, 01601, Україна, e-mail: zubvera@univ.kiev.ua

Отриманий ряд амідів дитіокарбамінових кислот – тіокарбамоїлсульфенамідів (L): (CH₃)₂NC(S)SN(CH₃)₂ (L₁); RR'NC(S)SN(CH₂)₅, де R = R' = CH₃ (L₂), C₂H₅ (L₃) та R,R' = (CH₂)₂O(CH₂)₂ (L₄); (C₂H₅)₂NC(S)SN(-CH₂CH₂)₂NS(S)CN(C₂H₅)₂ (L₅). Молекулярний дизайн L₁-L₄ планували за принципом: однаковий центральний фрагмент >NC(S)SN< в їх молекулах та різні за природою, будовою та наявністю додаткових донорних центрів замісники у атомів нітрогену. Особливість молекули L₅ – два просторово розділених фрагменти >NC(S)SN<, відтак, на його основі міг бути одержаний біядерний комплекс. В теорії, саме такий підхід мав виявити вплив окремих функціональних груп в молекулах L на спосіб їх координації, склад, будову та властивості кінцевих продуктів. Усі L були ідентифіковані сукупністю фізико-хімічних методів дослідження (мас-спектрометрії, ІЧ-, УФ- та ¹H ЯМР-спектроскопії), а структури L₂ і L₄ визначені методом РСА.

Синтез всіх координаційних сполук проводили за кімнатної температури взаємодією зневодненого CuCl₂ та насичених розчинів L в диетиловому ефірі, враховуючи розчинність вихідних L і продуктів реакції для забезпечення максимальної чистоти та виходу комплексів у вигляді осадів. З урахуванням останнього також були підібрані молні співвідношення реагуючих компонентів. Для синтезу сполук I-III використовували CuCl₂ (розчин в метанолі) і L₁, L₂ або L₃ (1 : 1); IV – CuCl₂ (розчин в ацетоні) і L₄ (1 : 1); V – CuCl₂ (розчин в ацетоні) і L₅ (2 : 1); VI, VII – CuCl₂ (розчин в ацетоні) і L₂ або L₃ (1 : 10). Утворені осадки промивали диетиловим ефіром і висушували на повітрі.

За даними елементного аналізу були отримані сполуки складу: [Cu(L)Cl₂] (I-IV), [Cu₂(L)Cl₄] (V) і [Cu(L₂)Cl₂] (VI, VII). Утворення бісхелатів VI, VII обумовлено меншими стеричними труднощами залучення до координаційної сфери купруму(II) двох молекул відповідних лігандів. Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів L і I-VII з використанням концепції тіоамідних смуг показав, що найбільші зміни відбуваються зі смугами 1 та 4: 1 (ν_{C-N}) зміщується до високочастотної області на ~15-100 см⁻¹ (~1470 см⁻¹ в L), 4 (ν_{C-S}) – до низькочастотної області на ~5-40 см⁻¹ (~980 см⁻¹ в L), що вказує на участь тіонного атому сульфуру в координації. Виміри молярної магнітної сприйнятливості I-VII за кімнатної температури показали, що величини їх μ_{эфф.} наближуються до «чистоспінного» значення (1.73 М.Б.) для йонів купруму(II), що містять один неспарений електрон, незалежно від геометрії оточення. Сполуки I-IV – неелектроліти, в той час, як V і VII – трьохйонні електроліти. ЕСП L містять смугу низької інтенсивності при ~350 нм, що пов'язана з переходом одного з двох неподілених електронів, локалізованих на тіонному атомі сульфуру, у збуджений стан на антиз'язуючу π-орбіталь. Відсутність цієї смуги в ЕСП синтезованих сполук вказує на участь в координації тіонного атому сульфуру, що корелює з даними ІЧ-спектроскопії. ЕСП комплексів також містять смуги, які відносяться до d → d-електронних переходів. Виходячи зі значень їх λ_{макс.}, параметр розщеплення кристалічним полем лігандів незначно збільшується в ряду VI = VII < II < IV < III < I. Смуги переносу заряду низької інтенсивності при ~325-401 нм відповідають переходам електронів з p-орбіталей лігандів на d-орбіталь атому купруму(II). Смуги високої інтенсивності при ~275 і ~235 нм викликані, відповідно, n → σ*-переходами в групі N-C=S та π → π*-переходами електронів зі зв'язуючої орбіталі основного стану на орбіталь з більш високою енергією в групі S-C=S. Параметри спектрів ЕПР рідких і заморожених розчинів I-VII являються характерними для комплексів купруму(II) з сірковмісними лігандами, а СТС поганого дозволу від ядра атому купруму(II) та відсутність додаткової СТС від ядра атому нітрогену вказують на тетраедричне викривлення одержаних сполук. Термогравіметрично встановлено, що I-VII перевершують вихідні амідні дитіокарбамінових кислот за термічною стійкістю, а їх термоліз відбувається багатостадійно.

На основі сукупності отриманих експериментальних даних, координаційного числа купруму(II), що дорівнює чотирьом, а також більшої енергетичної вигідності утворення п'ятичленних циклів встановлено, що, незалежно від складу, в усіх синтезованих сполуках реалізується однотипна бідентатна координація лігандів через тіонні атоми сульфуру та сульфенамідні атоми нітрогену. Можна констатувати, що одержана фізико-хімічна характеристика координаційних сполук купруму(II) з тіокарбамоїлсульфенамідами дозволить виявити перспективні області їх застосування.

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДИТІОКАРБАМАТОВ
КОБАЛЬТА(II) И КОБАЛЬТА(III)**

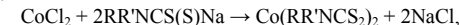
Хитрич Н. В., Сейфулліна И. И.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65026, Украина, e-mail: khitrich@ukr.net

Комплексообразующие свойства производных дитіокарбамовой кислоты RR'NCS(S)H связаны с наличием в их молекулах функциональных групп атомов тионной и тиольной серы, обладающих донорными свойствами. Это обуславливает возможность образования наряду с достаточно прочных π-связей за счет вакантных d-орбиталей серы, в том числе и дативных с ионами металлов. В связи с этим дитіокарбамат-анионы могут являться σ-, π-донорами, а также π-акцепторами в зависимости от энергии и симметрии внешних орбиталей иона металл-комплексообразователя. Высокая степень делокализации π-МО как занятой, так и вакантной определяет необычную способность этих лигандов стабилизировать комплексы в различных окислительных состояниях переходных металлов. Кобальт в дитіокарбаматных комплексах может находиться в состоянии окисления II, III и IV. При взаимодействии солей кобальта(II) с дитіокарбаматами обычно образуются соединения кобальта(III). Кобальт(II) окисляется до кобальта(III) даже при проведении реакции в инертной атмосфере или в атмосфере водорода. Скорость автоокисления зависит от строения лигандов. При использовании заместителей большого размера устойчивость дитіокарбаматов кобальта(II) повышается.

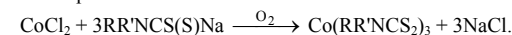
До настоящего времени отсутствует информация о влиянии реакционной среды на образование дитіокарбаматов кобальта в различных степенях окисления.

Нами осуществлен синтез дитіокарбаматов кобальта(II) взаимодействием водных растворов CoCl₂ и дитіокарбаматов натрия в стехиометрическом соотношении 1:2 при комнатной температуре:



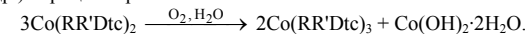
где R = R' = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, C₆H₅CH₂; R,R' = (CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₆O(CH₂)₂.

Дитіокарбаматы кобальта(III) были получены взаимодействием растворов CoCl₂ и дитіокарбаматов натрия в органических растворителях (метаноле, этаноле, ацетоне или ацетонитриле) при стехиометрическом соотношении 1:3:



Дитіокарбаматы кобальта(III) были также синтезированы взаимодействием CoCl₂, CS₂ и соответствующего амина в органических растворителях.

Дитіокарбаматы кобальта(II) устойчивы при хранении в твердом виде, однако они легко окисляются до кобальта(III) при растворении в органических растворителях (хлороформе, ацетоне, бензоле и др.). Процесс протекает количественно в соответствии со схемой:



Полученные соединения идентифицированы данными элементного и рентгенофазового анализов, масс-спектрометрии, ИК- и электронной спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии.

ИК-спектры дитіокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III) подобны. Тіоамидная полоса I с основным вкладом ν(C-N) наблюдается при 1480-1515 см⁻¹, т.е. занимает промежуточное значение между ν(C=N) (1640-1690 см⁻¹) и ν(C-N) (1250-1350 см⁻¹). Наличие одной полосы в области 960-1015 см⁻¹ (тіоамидная полоса IV с основным вкладом ν(C=S)) свидетельствует о бидентатной координации дитіокарбаматных лигандов в синтезированных комплексах. Валентные колебания связи Co-S проявляются при ~360 см⁻¹.

Измеренные по методу Гуи эффективные магнитные моменты дитіокарбаматов кобальта(II) при комнатной температуре лежат в пределах 1,8-2,8 μ_B, что указывает на низкоспिनное состояние кобальта(II) (S = 1/2) в этих комплексах. Дитіокарбаматы кобальта(III) диамагнитны.

На основании магнитных и спектроскопических данных дитіокарбаматам кобальта(II) соответствует плоско-квадратное строение, а дитіокарбаматам кобальта(III) – октаэдрическое.

Термическое разложение всех синтезированных комплексов протекает в несколько стадий с образованием в качестве промежуточного продукта CoS, который при нагревании до 480-580 °C окисляется до CoSO₄. При температуре выше 750 °C CoSO₄ разлагается до Co₃O₄, который при нагревании выше 900 °C разлагается до CoO.

Таким образом, установлено, что независимо от заместителей у атомов азота в воде образуются дитіокарбаматы кобальта(II), а в органических растворителях – кобальта(III).

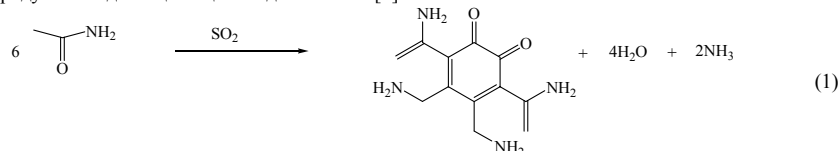
Хома Р.Е.^{1,2}

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
 Химический факультет, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082
 email: rek@onu.edu.ua, r_khoma@farlep.net

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
 Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, Одесса
 ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082; email: eksvar@ukr.net

Известны примеры трансформации органических лигандов, в частности, содержащие амидные и тиамидные группы, в результате кислотно-каталитического действия различных реагентов [1]. В данном сообщении обсуждаются результаты изучения превращений амидных, тиамидных и аминных лигандов (L) в системах “SO₂ – L – H₂O”

Установлено, что взаимодействие в растворах “SO₂ – H₃CC(O)NH₂ – H₂O” приводит к циклическому о-хиноидному соединению, которое формально можно рассматривать в качестве продукта конденсации ацетамида по схеме [2]:



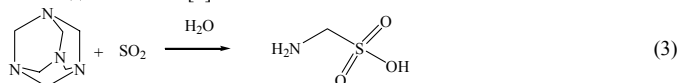
Продукт (I) охарактеризован данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрологии. В ходе превращения (1) зафиксировано также образование уксусной кислоты, что может быть вызвано гидролизом ацетамида в присутствии SO₂.

Иная схема взаимодействия реализуется в аналогичных условиях синтеза при использовании тиацетамида [3]. В результате редокс-превращений в реакционной системе “SO₂ – CH₃C(S)NH₂ – H₂O – O₂” образуется моногидрат сульфата метиламмония [CH₃NH₃]⁺[OSO₂NH₂]⁻·H₂O и элементарная сера:



Синтезированное соединение охарактеризовано методами ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрологии. Схема (2) – новый путь к производным сульфаминовой кислоты, не требующий использования агрессивных реагентов типа олеума и ClSO₂OH.

Методами элементного анализа, масс-, ИК-, КР-спектроскопии и РФА идентифицировано соединение H₂NCH₂SO₃H (аминометансульфоновая кислота), впервые выделенное в качестве продукта трансформации лиганда в системе “оксид серы (IV) – гексаметилентетрамин – вода” по схеме [4]:



Обсуждаются спектральные характеристики полученных продуктов и синтетические возможности изученных химических превращений лигандов.

Список литературы

1. Общая органическая химия: В 6 т. / Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса: Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – Т.4. – 727 с; Т.5. – С. 656.
2. Хома Р.Е., Мазепа А.В., Шестака А.А., и др. // Журн. общ. химии. – 2009, Т. 79, № 6. – С. 1048-1049.
3. Хома Р.Е., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О. и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1939-1941.
4. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В. и др. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод // Журн. общ. химии. – 2011.

КАТАЛИТИЧНА АКТИВНІСТЬ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II) НА ОСНОВІ 3,5-БІЗАМІЩЕНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ У РЕАКЦІЯХ ОКСИДЕННЯ КАТЕХОЛІВ

Хоменко Д.М.¹, Одарич І.А.², Дорошук Р.О.¹, Қалібабчук В.О.², Фрицький І.О.¹, Лампека Р.Д.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
 01601, Київ, вул. Володимирська, 64

² Національний медичний університет імені О.О.Богомольця
 Київ 01601, бул. Шевченка 13;

E-mail: dkhomenko@ukr.net, odarich_irina@ukr.net

Катехолоксидаза – мідьмісний фермент, що каталізує процеси окиснення катехолів до відповідних о-хінонів, які є високоактивними сполуками і швидко зазнають автополімеризації з утворенням забарвлених поліфенольних пігментів (меланіни). Високий інтерес дослідників у моделюванні біадерного мідного активного центру катехолоксидази та інших мідьмісних протеїнів (гемоціаніну та тирозинази) пояснюється тим, що, незважаючи на велику кількість описаних в літературі модельних комплексів, механізм дії цих природних катализаторів досі залишається незрозумілим.

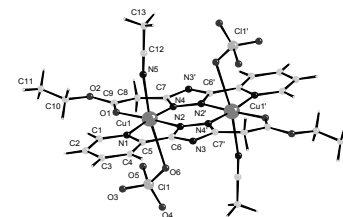


Рис. 1. Молекулярна будова комплексу Cu(L)₂(ClO₄)₂·2CH₃CN

В якості лігандів для створення функціональних моделей активного центру катехолоксидази нами було обрано 3-заміщені 5-(2-піридил)-1,2,4-триазоли. Такий вибір зумовлений декількома факторами, зокрема значною схильністю міді утворювати біадерні комплекси з містковими азотвмісними лігандами та можливістю варіювати замісники в 3-му положенні триазолу, що дозволяє здійснювати контроль відстані мідь-мідь в цільових комплексах. При хроматографічному дослідженні з мас-спектрометричним детектуванням систем мідь-етилловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолоцтлової кислоти (HL) нами було показано, що в залежності від співвідношення вихідних реагентів та протийону в системі утворюються як моно- так і біадерні комплекси. Виявилось, що максимальна кількість біадерного комплексу утворюється при використанні нітрату або перхлорату міді та двократного надлишку ліганда. Виділені комплекси були досліджені за допомогою ЕПР, ІЧ- та електронної спектроскопії. Молекулярна будова комплексу Cu(L)₂(ClO₄)₂·2CH₃CN наведена на рис. 1.

Дослідження каталітичної дії синтезованих комплексів в реакціях окиснення катехолів проводилось з використанням модельного субстрату 3,5-ді-трет-бутилкатехолу в розчині вода/ДМСО, насиченому киснем. Контроль перебігу реакції окиснення 3,5-дитретбутилкатехолу проводився спектрофотометрично при λ_{max} = 418 нм, що відповідає максимуму поглинання продукту окиснення. Визначення залежності каталітичної активності від рН середовища показало, що найбільша каталітична активність для отриманих комплексів спостерігається при рН=8.

Температурна залежність швидкості реакції окиснення субстрату вивчалась у буферному середовищі при рН=8 в температурному діапазоні 295-300 К. Розраховані за рівняннями Арреніуса, величини енергії активації є близькими до повідомлених раніше в літературі для подібних систем. Дослідження залежності швидкості каталітичної реакції окиснення від концентрації субстрату при сталій концентрації комплексів показало, що каталітична активність не описується в рамках класичної моделі Міхаеліса-Ментена.

В ході дослідження каталітичної реакції окиснення 3,5-дитретбутилкатехолу за допомогою ЕПР спектроскопії вдалося зафіксувати сигнали, що відповідають семіхінон-радикалам, виходячи з чого можна запропонувати механізм каталітичного окиснення 3,5-дитретбутилкатехолу киснем повітря при якому каталітичний цикл починається з анаеробного одноелектронного окиснення катехолу біадерним комплексом Cu(I)/Cu(II) з утворенням комплексу Cu(I)/Cu(II).

Розробка комплексу методик гібридного та комбінованого визначення благородних металів (БМ) у разі сумісної присутності обумовлює пошук способів їх «хімічної диференціації» при визначенні різними методами аналізу. В цьому аспекті є актуальним дослідження реакцій взаємодії іонів БМ в різних ступенях окиснення з похідними димеркаптопіроно (ДТ) та визначення хіміко-аналітичних властивостей комплексів, що утворюються. Дані сульфурвмісні органічні реагенти зарекомендували себе, як чутливі та селективні аналітичні реагенти, що є важливим для розділення БМ та кольорових металів. Приділено увагу особливостям комплексоутворення осмію(VI) та родію(III) з 3-метил- 2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M). Найбільш повно нами описано можливі ступінчасті комплексоутворення в системі осмію(VI) – H_2M , в процесі якого реалізуються різні молярні співвідношення металу до органічного ліганду. За результатами квантово-хімічних розрахунків отримано нові дані, що ілюструють будову H_2M та пояснюють його характерну особливість виступати як ліганд в комплексних сполуках з металами. Оцінено структуру та стійкість ряду метилтіопірондимеркаптив (МТД) Os(VI), утворення яких доведено експериментально. У водних розчинах різної кислотності Os(VI) може існувати у вигляді гідролізованих форм: OsO_2^{2+} , OsO_2OH^+ , $OsO_2(OH)_2$, $OsO_2(OH)_3^-$, $OsO_2(OH)_3^{2-}$ та ін. При pH 2–4 на першій стадії комплексоутворення з H_2M найбільш легко, на наш погляд, повинні утворюватись МТД з молярним співвідношенням Os(VI): H_2M = 1:1 із часток OsO_2OH^+ та NM^- . Не виключали і координацію OsO_2^{2+} до органічного ліганду з утворенням циклічного МТД Os(VI) (1:1). При цьому хелатированню повинно передувати депротонування молекули H_2M за зв'язком S–H з утворенням однозарядного органічного аніону NM^- . Серед ациклических МТД Os(VI) зі співвідношенням 1:1 можливі *орто*- та *пара*-ізомери, структури яких практично рівноцінні за енергією. В нейтральному та слабо лужному середовищі (до pH 8) в умовах повного депротонування ліганду можливе утворення циклічних біядерних МТД Os(VI) зі співвідношенням 2:2. Вони практично рівні за енергією в двох різних конформаціях – суперфаноподібній та схрещеній. Утворення МТД Os(VI) (1:2) при pH 2–4 може проходити в ході заміщення OH-груп в МТД Os(VI) (1:1) частинками ліганду NM^- . Встановлено, що найбільш стабільними серед МТД Os(VI) зі співвідношенням металу до органічного ліганду 1:2 є сполуки без координаційного зв'язку Осмію з Сульфуром γ -тіопіронового циклу, незважаючи на координаційну ненасиченість Осмію в них. Електронейтральні молекули МТД зі співвідношеннями 1:3 чи 1:4, можуть бути представлені як комплекси H_2M з Осмієм, що утворюються за рахунок ступінчастого комплексоутворення в процесі координації додаткової молекули H_2M до Осмію в МТД зі співвідношенням 1:2, а продукт складу $OsO_2(NM)_2 \cdot (H_2M)_2$ – до 1:3. Для МТД Os(VI) розглянуто практичний аспект кореляцій «структура-властивість».

Дослідження комплексоутворення родію(III) з H_2M показало, що в широкому діапазоні кислотності 2–4 M HCl (1–2 M H_2SO_4) – pH 4 утворюються інтенсивно забарвлені малорозчинні сполуки, а при pH ≥ 5 – розчинні. Встановлено, що в залежності від умов, утворення різнотипуних сполук обумовлено різною природою реакційноздатних форм металу та реагенту. Методами спектрофотометрії, потенціометрії та амперометрії визначено їх молярне співвідношення у комплексах, що утворюються. З'ясовано, що в ході реакції спочатку до Rh(III) координується одна частинка органічного ліганду (протягом 30–60 с), і лише через 40–60 хв в залежності від кислотності середовища досягається співвідношення 1:2. Підвищення температури не призвело до збільшення швидкості реакції, а навіть викликало руйнування більш координаційно насиченої сполуки. Крім того, встановлено, що збільшення молярного надлишку реагенту в реакційній суміші не сприяє стійкості комплексу зі співвідношенням Rh(III) до H_2M , що дорівнює 1:2.

Показано, що комплекси Rh(III) з H_2M можна застосовувати як нові аналітичні форми для визначення даного металу у присутності Os(VI) або Os(IV) різними методами аналізу. Крім того, з'ясовано, що особливості реакцій комплексоутворення йонів Осмію та Родію з H_2M можна використовувати для внутрішньогрупового сорбційного розділення БМ.

Синтез нових координаційних сполук, які завдяки наявності певних рецепторних груп придатні до використання як компонентів чутливих покриттів сенсорів, зокрема для селективного визначення ароматичних та аліфатичних вуглеводнів, є актуальною проблемою.

Нами було синтезовано координаційні сполуки (КС) з різними лігандами, що містять різні рецепторні групи на пари вуглеводнів: лише ароматичні (L= 2-, 3-, 4-фенілпіридини (2-PP, 3-PP, 4-PP)), або ароматичні та аліфатичні (L=4-(3-фенілпропілпіридин) (PPP), 4-фенілпропіламін (PPA) та 4-фенілбутиламін (PBA)), які різним чином розташовані в молекулах лігандів. Одержано КС складу MeL_nX_2 та $MeHL_nX_4$ (де Me=Co, Ni, Cu, Zn; n=2,4; X= Cl, Br, NO_3^- , Ac⁻).

Склад та будову синтезованих сполук в їх розчинах в MeOH, EtOH, $CHCl_3$, $EtCl_2$, ДМСО, ДМФА, толуолі досліджено з використанням методів електронної, ЕПР-, ЯМР-спектроскопії, а також мас-спектроскопії. Склад та будову одержаних КС в твердому стані досліджено з використанням методів термогравіметрії, електронної та ІЧ-спектроскопії, РФА, РСА. Методами SEM AFM досліджено морфологію поверхні монокристалічних та полікристалічних зразків КС.

Встановлено, що молекулярні кристалічні ґратки одержаних КС сформовані за рахунок слабких гідрофобної та стекинг- взаємодії, а йонні кристалічні ґратки КС - також за рахунок водневих зв'язків. Упаковка досить щільна, тому в ній відсутні порожнини та канали. Всі одержані КС Zn мають тетраедричну будову, Ni – правильну октаедричну, а КС Co з одними і тими ж лігандами мають як тетраедричну, так і октаедричну будову в залежності від умов синтезу. КС Cu проявляють більшу різноманітність координаційних поліедрів - правильна октаедрична будова (наприклад $CuBr_2PPP_4$), тип «ліхтарик» ($(Cu(PPP)(Ac)_2)_2$) та сильно сплюснений тетраедр ($CuHPPP_2Cl_4$).

В розчинах MeOH, EtOH, $CHCl_3$, $EtCl_2$ сполуки зберігають свою будову, а в розчинах ДМСО, ДМФА та ін. – дисоціюють, утворюючи сольватні комплекси з відповідними розчинниками. Для комплексів Co спостерігається наявність кількох форм комплексів в залежності від складу розчинника та температури, наприклад, в суміші EtOH- H_2O спостерігається поступовий перехід від $CoPPP_2X_2$ до $CoPPP_4X_2$ або $CoPPP_2(H_2O)_2X_2$, де X=Cl, Br⁻, через суміш цих форм.

Сполуки тетраедричної будови $Zn(PPP)_2Cl_2$, $Co(PPP)_4Cl_2$, $Zn(PPP)_2Br_2$ та $Co(PPP)_4Br_2$ є ізоструктурними (просторова група P 2₁/c). В бромідних комплексах кут між атомами Брому в порівнянні з атомами Хлору зменшується на 0.64° для комплексів Zn (з 120.11 до 119.47), проте збільшується кут між атомами Азоту на 1.99° (з 106.67 до 104.68), а для комплексів Co кут між атомами Брому в порівнянні з атомами Хлору зменшується на 1.82° (з 118.68° до 116.86°), причому кут між атомами Нітрогену залишається незмінним (108.41). Для цих КС зменшення кута Br-Me-Br в порівнянні з Cl-Me-Cl можна пояснити збільшенням відстаней Me-Br та Br-Br ($d(Cl-Cl) = 3.86 \text{ \AA}$, $d(Br-Br) = 4.071 \text{ \AA}$, $d(Co-Cl) = 2.24 \text{ \AA}$, $d(Co-Br) = 2.38 \text{ \AA}$).

Сполуки $Co(PPP)_4Cl_2$, $Co(PPP)_4Br_2$, $Ni(PPP)_4Cl_2$, $Ni(PPP)_4Br_2$, $Cu(PPP)_4Br_2$ ізоструктурні (прост. гр. P-1) і мають правильну октаедричну будову, зв'язки Me-Br (2.62 Å) трохи видовжені в порівнянні з Me-Cl (2.24 Å). Сполука $Co(PPP)_4(NO_3)_2$ має викривлену октаедричну будову (аксіальні атоми Оксигену утворюють між собою кут 168°). Сполуки з йонною кристалічною ґраткою $Cu(HPPP)_2Cl_4$ та $ZnCl_2(4-HPP)_2$ утворені за рахунок йонного зв'язку $NH^+ - MeCl_4^-$ та водневого зв'язку між протоном піридинового Нітрогену та атомом Хлору. Комплекс $ZnCl_2(4-HPP)_2$ має тетраедричну будову (прост. гр. C 2/c) (кути 106.37-113.96°), а комплекс $CuHPPP_2Cl_4$ - сильно сплюсненого тетраедру (прост. гр. A b a 2) (кути 96.87° -138.01°). Довжини водневих зв'язків у КС Cu та Zn (N–H...Cl) становлять 0.86-2.36...3.135 Å та 0.86-2.60...3.290 Å відповідно. Кристалічна ґратка сполуки $Zn(PPP)_2Cl_2$ стабілізована за рахунок стекинг взаємодії між фенільним кільцем однієї молекули комплексу і піридиноним кільцем іншого, кут між площинами кілець – 3.55°, відстань між кільцями – 3.90 Å.

Сполуки $CoCl_2(3-PP)_4$ та $NiCl_2(3-PP)_4$, як і КС аналогічного складу з PPP мають правильну октаедричну будову, але за рахунок відсутності гнучкого пропільного містка вони мають іншу прост. групу (C 2/c). Завдяки цьому ж у КС з 3-PP, на відміну від КС з PPP, відсутня стекинг взаємодія між ароматичними кільцями фенілпіридину. Сполука $ZnCl_2(3-PP)_2$ має тетраедричну будову (прост. гр. P2₁/c), але елементарна комірка її кристалів сильно відрізняється від комірки комплексу $ZnCl_2(PPP)_2$. Тут, як і у випадку КС Co та Ni, також відсутня стекинг взаємодія.

Ґрунтуючись на одержаних результатах відпрацьовано процедури формування чутливих покриттів сенсорів на пари вуглеводнів. Показано, що будова КС суттєво впливає на основні сенсорні характеристики чутливих покриттів, одержаних з використанням цих КС.

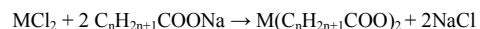
**СИНТЕЗ МЕТАЛОФТАЛОЦІАНОВІВ КОМПЛЕКСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ
КАРБОКСИЛАТНИХ СОЛЕЙ У ЯКОСТІ РОЗЧИННИКІВ ТА ДОНОРІВ МЕТАЛІВ**

Черній В. Я., Третьякова І. М., Волков С.В.

 Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, пр. Палладіна
32/34, Київ, 03680, Україна, v.chernii@gmail.com

Фталоціанінові металокомплекси інтенсивно досліджують завдяки їх практичному використанню в різних областях науки і техніки від електроніки до медицини, що обумовлює пошук нових ефективних методів їх синтезу. Раніше нами було розроблено методи синтезу РСМ, які запобігали хлорування макроциклу [1,2]

В даній роботі запропоновано новий метод синтезу фталоціанінових комплексів d-металів (РСМ), в якому карбоксилати d-металів (Cu, Co, Ni, Zn) використовувались одночасно у якості прекурсорів та легкоотпих розчинників. Довголанцюгові карбоксилати d-металів отримували шляхом реакції обміну між відповідними розчинними у воді карбоксилатами лужних металів та, наприклад, хлоридами d-металів згідно реакції:



Вихід реакцій синтезу карбоксилатів d-металів становить 95-98%, температури топлення знаходяться в межах 95-210°C.

Реакції між о-фталодинітрилом або його похідними та карбоксилатами d-металів проводили у повітряній атмосфері при температурі 150-250°C протягом 5-20 хвилин, співвідношення динітрил:сіль металу варіювали у межах від 4:1 до 1:1(схема). Після проведення синтезу реакційну суміш обробляли соляною кислотою та екстрагували домішки киплячим спиртом. Вихід РСМ комплексів складав від 18% (для каприлату міді) до 82% (для каприлату нікелю).

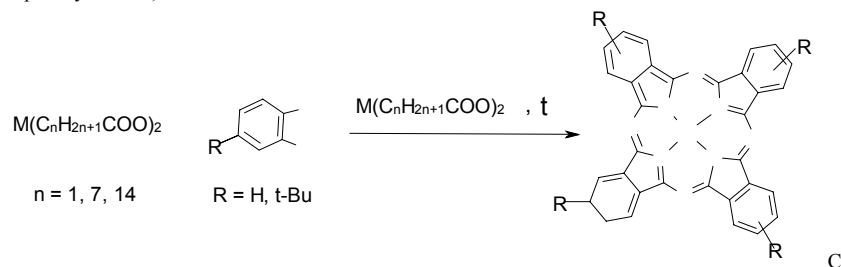


схема синтезу фталоціанінових комплексів d-металів.

Встановлено, що зі збільшенням довжини ланцюга карбоксилату, вихід кінцевих продуктів збільшується, а починаючи з $(C_7H_{15}COO)_2M$ і вище, дана реакція придатна для одержання РСМ комплексів з високими виходами фталоціанінів кобальту, нікелю та цинку. Проте, у синтезі фталоціаніну міді самий високий вихід спостерігався у випадку використання ацетату міді. Перевагами цієї реакції є доступність вихідних речовин, можливість отримання фталоціанінатів металів у м'яких умовах в гомогенному середовищі, висока чистота кінцевого продукту, виключення розчинників із технологічних процесів та швидкий час перебігу реакції. Такий спосіб не супроводжується побічними реакціями вихідних речовин з розчинником при високій температурі, не приводить до утворення мінерних хлорованих фталоціанінів, а також не призводить до утворення речовин, шкідливих для людини.

1. Пат. 38908А, 7 С07D487/22, С07F19/00. Волков С.В., Черній В.Я., Томачинська Л.А. Метод синтезу металофталоціанінів з ординітрилів та кислот Льюїсу. – Публ. 15.05.2001, Бюл. №4.

2. Томачинская Л.А., Черній В.Я., Волков С.В. Синтез фталоціанінових дихлоридних комплексів титана, цирконія та гафнія. // Ж. неорг. химии –2002.-Т.47, №3.– С.254-257.

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(II)
З ТІОКАРБАМОІСУЛЬФЕНАМІДАМИ У РОЗКЛАДІ ПЕРОКСИДУ ГІДРОГЕНУ**

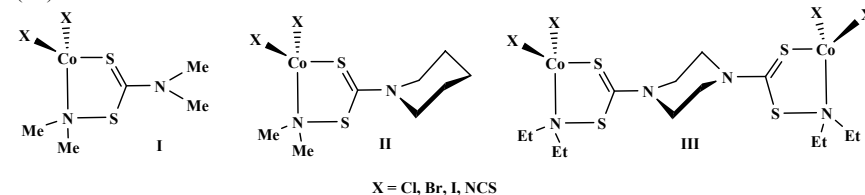
Хіхічін Д.Г., Коцеруба В.А., Левченко О.О., Хитрич Г.Н. *, Сейфулліна І.Й. *, Камалов Г.Л.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, 65080 Одеса,

Люстдорфська дорога, 86, E-mail: kamalov@te.net.ua

*Одеський національний університет ім. І.І.Мечнікова, Одеса, Дворянська, 2.

В доповіді представлено синтез та наведено докази будови комплексів Со(II) з тіокарбамоїсульфенамідами – похідними диметиламіну (I), піперидину (II) та 1,4-піперазину (III).



X = Cl, Br, I, NCS

Обговорюються особливості кінетики розкладу H_2O_2 у присутності комплексів I-III, залежно від умов реакції, складу і будови органічного ліганду та природи ацідо-лігандів X.

Виявлено, наприклад, що в порівнянних умовах вплив лігандів X на швидкість реакції суттєво залежить від оточення одного з третинних атомів нітрогену у тіокарбамоїсульфенамідному ліганді. Так, у присутності комплексів I-III швидкість реакції змінюється, відповідно, наступним чином: $I > Br > Cl > NCS$, $I > Cl > Br > NCS$ та $Cl > Br > I > NCS$. Однак, дуже важливим фактором, при цьому, є співвідношення початкових концентрацій субстрату та каталізатору $[H_2O_2]_0/[Cat]_0$. Так, у випадку комплексів III, при $[H_2O_2]_0/[Cat]_0 = 5$, каталітична активність змінюється наступним чином:

$$I > Cl > Br \approx NCS.$$

Часткові порядки реакції (n_{Cat}) та ($n_{H_2O_2}$) також дуже „чутливі” до складу вивчених комплексів та співвідношення $[H_2O_2]_0/[Cat]_0$ і змінюються в інтервалі від $(0,5 \pm 0,1)$ до $(1,0 \pm 0,2)$, що вказує на складний характер механізму активації H_2O_2 в координаційній сфері комплексів I-III.

Ми не виключаємо, що однією з причин відмінностей вказаних „реакційних серій” може бути зміна діелектричних та сольватуючих властивостей відповідних водяних розчинів (які визначаються відношенням $[H_2O_2]_0/[Cat]_0$), при тому, що реальний (єдиний) механізм розкладу H_2O_2 у присутності комплексів I-III залишається переважним (див. [1]).

Виявлено, що вклади ентропійної та ентальпійної складових у вільну енергію активації, як правило, порівнянні, але у випадках найбільш активних комплексів домінує ($\approx 80\%$) ентальпійний фактор. Ізокінетичні співвідношення (ІКС, [1]), що виявлені між параметрами активації, наочно демонструють наявність „компенсаційного ефекту” в усіх реакційних серіях. Разом з тим, враховуючи що величини ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger містять великі експериментальні помилки та залежать один від одного через засіб їх визначення [1], ми виявили, що у даному випадку ІКС надійно проявляється й в координатах Екенера: $\text{Log}k_{T_2} - \text{Log}k_{T_1} (T_2 > T_1)$.

Керуючись відомим для розкладу H_2O_2 , що каталізується комплексами перехідних металів, циклом Габера-Вейса, ключову роль в якому відіграють процеси $(M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)+} + HO^- + HO^\bullet)$, що подібні реакції Фентона, в доповіді обговорюються можливі схеми механізмів активації H_2O_2 комплексами I-III.

На основі отриманих результатів та виявлених ІКС зроблено спробу оцінити за допомогою рівняння Едвардса [2] ($\text{Lg}k = \text{Lg}k_0 + \alpha E_p + \beta N$, де $E_p = (E^0 + 2,6)$ - окисний потенціал ліганду X⁻, а $N = (pK_a + 1,74)$ - основність кон'югованої основи кислоти (HX) вплив на каталітичну активність комплексів I-III природи ацідо-лігандів X⁻, яка обумовлює як електронну щільність металоостову, так й „сприяння” утворенню Н-зв'язку $Co-X \cdots H-O-O$ у передбачуваному перехідному стані. Виявлено, що величини параметрів α і β в суттєвій ступені обумовлені складом комплексів та співвідношенням $[H_2O_2]_0/[Cat]_0$. Більш того, величина параметра α змінюється не тільки по модулю, але й може змінювати знак на протилежний, тобто полярність зв'язку X-Co та основність ліганду X⁻ можуть „синхронно” або „асинхронно” впливати на швидкість розкладу пероксиду гідрогену.

1. Шмид Р., Сапунов В.Н. // Неформальна кінетика. – М.: Мир, 1985. – 263 с.

2. Дженкс В. // Катализ в химии и энзимологии. – М.: Мир, 1972. – 468 с.

Дана робота виконана в межах проекту № 21-10 конкурсу спільних наукових проектів Національної академії наук України та Російського фонду фундаментальних досліджень.

ТРОЙНЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ Cu (II), Bi(III), V(IV), ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИННЫЙ ХЛОРИДА И ТРИГИДРОКСИФЛУОРОНОВ

Чмиленко Т.С., Ключник Л.А., Чмиленко Ф.А.

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, 49010 г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72 analytcdnu@mail.ru

Композиции, включающие ионы металлов, полидентатные лиганды и водорастворимые катионные полимеры представляют интерес в плане создания новых полифункциональных материалов и систем. Получение тройных систем металл-полиэлектролит(ПЭ)-органический реагент(ОР) основано на способности полиэлектролитов к образованию устойчивых комплексов с переходными металлами и ионных ассоциатов с ОР. Для оптимизации условий получения таких систем исследованы процессы комплексообразования в системах металл-ПЭ-тригидроксифлуорон (металлы: Cu(II), Bi(III), V(IV); ПЭ: полигексаметиленгуанидинный хлорид (ПГМГ) с $M_r = 1 \cdot 10^4$; ОР: салицилфлуорон (СФ), о-нитрофенилфлуорон (о-НФФ)). Выяснено влияние четвертого компонента (поливиниловый спирт (ПВС) с $M_r = 1 \cdot 10^4$ и органического растворителя) на условия образования комплекса.

Соотношение компонентов комплекса Ме-ОР в воднополиэлектродитном растворе определяется их концентрацией, порядком смешивания, pH раствора. В водно-полиэлектродитной среде комплексообразование смещается в кислую область до 2 единиц pH, комплекс устойчив при значительном избытке металла. В присутствии ПЭ изменяется число координированных молекул лиганда. Методом тройных диаграмм установлено соотношение компонентов в тройных металлополимерных комплексах: - в системе СФ-Bi(III): [Bi(III)-СФ]₃-ПГМГ; [Bi(III)-СФ]₂-ПГМГ; [Bi(III)-СФ]-ПГМГ; [Bi(III)-СФ]₂-ПГМГ₇; - в системе СФ- V(IV): ПГМГ-СФ₃-V(IV); (ПГМГ)₂(СФ)₅(V(IV))₄; - в системе о-НФФ- Cu(II): ПГМГ-(о-НФФ)₄-Cu(II)₄, что дает основание предполагать как о последовательном наложении бинарного комплекса на полимерную цепь, так и их распределении между макромолекулами ПЭ. При увеличении избытка ОР в системе, наблюдается разрушение тройного комплекса с образованием ассоциата ПГМГ-ТОФ.

Для определения влияния четвертого компонента на процесс комплексообразования предварительно определена его способность к предорганизации красителя. При введении ПГМГ в раствор органического реагента равновесие ТОФ ↔ ТОФ¹⁻ смещается, в области pH 5-6 выход моноаниона ТОФ увеличивается до 70% и, соответственно, выход комплекса - в 2,5 раза. В водно-этанольных средах при увеличении концентрации этанола от 0,4 до 95,2% выход моноаниона красителя уменьшается до 5 раз, а выход комплекса не изменяется. Введение ПВС смещает равновесие в сторону образования молекулярной формы ТОФ, а его влияние на выход комплекса в качестве четвертого компонента неоднозначно. В области концентраций менее $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л выход комплекса увеличивается до 1,5 раза, при $C_{ПВС} > 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л наблюдается его разрушение, и в растворе присутствует молекулярная форма ТОФ. Наблюдаемый переход, вероятно, обусловлен образованием в растворе интерполимерного комплекса ПГМГ/ПВС.

Таблица 1. Спектрофотометрические характеристики бинарных комплексов металл-ТОФ и тройных металлополимерных систем (металл-ТОФ-ПГМГ).

Система	Соотношение компонентов	pH _{образования}	λ_{\max} , нм	$\epsilon, \cdot 10^{-4}$ (pH)
Cu(II)-о-НФФ	1:1	7,0-9,0	575	2,0 (5,5)
Cu(II)-о-НФФ-ПГМГ	1:4:4	5,0-9,0	590	5,7 (5,5)
Bi(III)-СФ	1:1	2,0-5,0	518	3,3 (2,5)
	1:2		540	5,0 (4,5)
Bi(III)-СФ-ПГМГ	1:2:2	1,5-9,0	526	3,75 (4,0)
	1:3:3		563	6,1 (5,2)
V(IV)-СФ	1:2	4,0-5,0	530	4,0 (4,5)
V(IV)-СФ-ПГМГ	1:3:1	2,0-10,0	550	4,9 (4,5)

Таким образом, тройные системы на основе металла-ПЭ-ТОФ обладают рядом специфических свойств, интересных с научной и практической точек зрения создания полифункциональных материалов.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИМАНТРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова ИОНХ РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31 schss@yandex.ru

Взаимодействием цимантренкарбоновой кислоты (CO)₃MnC₅H₄COOH (СумСООН) или ее калиевой соли с солями Cu(II) в спирте или воде с последующей обработкой лигандами L получены биядерные комплексы LCu(СумСОО)₂CuL (L= THF (I), Et₂O (II), PPh₃ (III) и СумСООН (IV)). Строение I, II и IV установлено методом РСА, причем во всех случаях остов построен по типу «китайских фонариков» с четырьмя карбоксилатными мостиками. При термораспаде в атмосфере аргона I и II сначала отщепляют лиганды L, затем одинаковым образом идет полное декарбоксилирование и лишь затем наблюдается декарбонилирование, причем отщепляются лишь 9 групп СО из 12. Наконец, после потери циклопентадиенильных лигандов, по данным РФА, наряду с металлической медью образуется фаза Mn_{1,3}Cu_{1,5}O₄, вероятно, за счет расщепления оставшихся СО.

Взаимодействием цимантренкарбоновой кислоты (CO)₃MnC₅H₄COOH (СумСООН) с пивалатами двухвалентных никеля или кобальта при кипячении в ТГФ с последующей экстракцией продукта эфиром или бензолом и обработкой трифенилфосфином получены биядерные комплексы LM(СумСОО)₄ML (M= Ni, L= PPh₃ (V); M= Co, L= PPh₃ (VI)), а при обработке бензольного экстракта промежуточного цимантренкарбоксилата кобальта 2,6-лутидином (L') образуется трехъядерный комплекс L'Co(СумСОО)₃Co(СумСОО)₃CoL' (VII). V антиферромагнитен, $\mu_{эф.}$ уменьшается от 3,7 до 0,9 μ_B в интервале 300 – 2 К. Строение V- VII установлено методом РСА. В V и VI остов построен по типу «китайских фонариков» с четырьмя карбоксилатными мостиками и аксиальными лигандами L (Ni-P 2,358(1) Å, Co-P 2,412(2) Å), причем отсутствуют связи М-М (Ni...Ni 2,7583(9) Å, Co...Co 2,808(2) Å). В VII только концевые атомы Со имеют по одному лиганду L' (Со-N 2,059(2) Å), атомы Со образуют линейную цепочку без связей М-М (Со...Со 3,346(1) Å), в которой каждый концевой атом Со связан с центральным атомом Со тремя карбоксилатными мостиками (Со_{центр}-О, в среднем, 2,164 Å, Со_{конц}-О, в среднем, 2,094 Å). При этом одна из трех карбоксилатных групп в качестве мостика использует только один атом кислорода карбоксилатной группы, тогда как второй связан только с концевым атомом Со (Со_{конц}-О, 2,094 и 2,389 Å), превращая такую карбоксилатную группу в хелатно-мостиковую.

Реакцией [(η^5 -C₆H₇)Fe(CO)₃]BF₄ с KI в ацетоне получены коричневые кристаллы комплекса (η^5 -C₆H₇)Fe(CO)₂I (VIII), который при обработке SnCl₂ в ТГФ дает оранжевые кристаллы комплекса (η^5 -C₆H₇)Fe(CO)₂SnCl₃ (IX). При дальнейшей реакции II с калиевой солью цимантренкарбоновой кислоты K₂CC₃H₄Mn(CO)₃ (K₂CCСум) в ТГФ образуются желтые кристаллы комплекса (η^5 -C₆H₇)Fe(CO)₂Sn(O₂CCСум)₃ (X). Строение VIII-X установлено методом РСА. Фрагмент (η^5 -C₆H₇)Fe(CO)₂ во всех трех комплексах остается практически неизменным. Связи Fe-I в VIII (2,6407(3) Å) и Fe-Sn в IX и X (2,4854(3) и 2,4787(4) Å, соответственно) заметно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов, вероятно, вследствие дополнительного дативного взаимодействия d-электронов железа с вакантными d-орбитальными ионами или олова.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМАХ “ОКСИД СЕРЫ (IV) – ЭТАНОЛАМИНЫ – ВОДА”Хома Р.Е.^{1,2}, Шестака А.А.¹, Короева Л.В.¹, Березовская Т.И.¹, Сорокоумов А.А.², Гельмбольдт В.О.^{1,3}¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини
Міністерства освіти та науки України та НАН України, Одеса
ул. Преображенская, 3, Одеса, Україна, 65082; email: eksvar@ukr.net²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,ул. Дворянская, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua, r_khoma@farlep.net³Одеський національний медичний університет,

Валіховський пер., 2, Одеса, Україна, 65082

Методами рН-, редокс- і кондуктометрії встановлено, що взаємодія оксиду сери (IV) з водними розчинами моноетаноламіна, N-метилмоноетаноламіна, диетаноламіна, триетаноламіна і N-метилдиетаноламіна (МЭА, ММЭА, ДЭА, ТЭА і МДЭА, відповідно) при 273 – 313 К супроводжується утворенням у розчинах сульфитів, гідросульфитів та піросульфитів відповідних етаноламонійних катіонів [1]. Для сульфитів зв'язок стійкості комплексів з величинами pK_a етаноламінів має симпатний характер, а температурою – антипатний. Виявлені залежності площини поверхні під участю диференціальної кривої рН-метричного титрування, лежачим між точкою відповідного максимуму і наступного мінімуму від константи комплексотворення дозволяють без проведення додаткових розрахунків з використанням даних рН-метричного титрування здійснювати якісну оцінку відносної стійкості “онієвих” сульфитів.

На модельній системі “ $SO_2 - HOCH_2CH_2NH_2 - H_2O$ ” ($C_{MЭА}^0 = 0,050 \div 0,20$ моль/л) показано, що криві рН-метричного титрування мають аналогічний характер (перший стрибок титрування, як і другий, лежать приблизно в одному діапазоні рН). У всьому досліджуваному концентраційному діапазоні спостерігається завершення процесу хемосорбції (кінець другого стрибка титрування) при співвідношенні $SO_2 : MЭА = n : m$ ($n = 1,1 \div 1,2$; $m = 1,0$) і рН $2,10 \div 2,40$. Встановлено залежність площини поверхні під участю диференціальної кривої, лежачим між точкою відповідного максимуму і наступного мінімуму, від концентрації МЭА [2].

Визначено парціальні тиски оксиду сери (IV) над розчином “ $SO_2 - HOCH_2CH_2NH_2 - H_2O$ ” при 273 – 313 К.

З систем “ $SO_2 - Am - H_2O$ ” ($Am = MЭА, ДЭА, ТЭА$ і $MДЭА$) виділено відповідні “онієві” гідросульфити, які охарактеризовано методами елементного аналізу, ІК- та КР-спектроскопії.

Показано принципову можливість використання нетканних волокнистих матеріалів (вискоза, поліпропілен, лавсан, капрон), імпрегнованих водними розчинами МЭА, в якості хемосорбентів оксиду сери (IV). Оцінено час захисного дії та динамічну активність отриманих матеріалів по SO_2 .

Отримані результати можуть бути корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від оксиду сери (IV), регенерації хемосорбентів та утилізації продуктів сорбції.

Список литературы

1. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксид сери (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. - № 5. – С. 86-89.

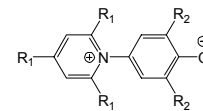
2. Хома Р.Е., Шестака О.О., Гельмбольдт В.О. Взаимодействие оксид сери (VI) с водными растворами моноетаноламина // Вісник ОНУ. – 2010. –Т.15, № 12. – С. 34-44.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛО-КОМПЛЕКСОВ С КРАСИТЕЛЯМИ РАЙХАРДТА В РАСТВОРЕ: АССОЦИАЦИЯ И ГАЛОХРОМИЯ

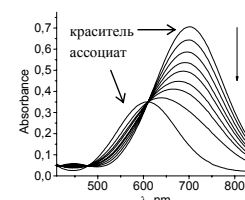
Шеховцов С.В., Мчедлов-Петросян Н.О.

Харьковский национальный университет имени В. Каразина, 61077, Харьков, Украина
sergey080179@mail.ru

В настоящей работе исследовано взаимодействие катионов щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов, в том числе лантаноидов, а также комплексов лантаноидов с дипивалоилметаном (трис(2,2,6,6-тетраметилпептан-3,5-дионом)) с сольватохромными красителями ряда пиридиний-N-фенолятов (1–5).



- 1: $R^1 = R^2 = H$,
- 2: $R^1 = H, R^2 = C_6H_5$,
- 3: $R^1 = H, R^2 = C(CH_3)_3$,
- 4: $R^1 = H, R^2 = Cl$,
- 5: $R^1 = R^2 = 4-C(CH_3)_3-C_6H_4$.



Эти соединения, получившие название красителей Райхардта, относятся к числу наиболее популярных в настоящее время сольватохромных индикаторов, причем соединение **2** обладает рекордно высокой сольватохромией. Полоса переноса заряда в спектре поглощения смещается от 453 нм в воде в ближнюю ИК область (около 850 нм) в инертных неполярных растворителях. Кроме того, эти соединения являются также рН-индикаторами, обратимо обесцвечиваясь при протонировании в растворах. Менее изучено и пока еще недостаточно понято взаимодействие этих высокополярных красителей с ионами металлов.

Исследование в ацетонитриле, ацетоне, ДМСО и бутаноле-1 проводилось при помощи спектрофотометрического метода. Ионы Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , La^{3+} и другие вносились в растворы главным образом в виде перхлоратов. Ряд опытов проведен в этилацетате, бензоле и в смесях бензола с ацетонитрилом. Во всех случаях наблюдался существенный гипсохромный сдвиг (от 50 до 200 нм) и снижение интенсивности полосы поглощения красителей вследствие ассоциации с катионами металлов. На рисунке представлены спектры поглощения красителя **3** в системе ацетонитрил- $NaClO_4$ ($C_{NaClO_4}^0 \cdot 100$ М). Спектральные изменения обратимы (в частности, первоначальная полоса поглощения восстанавливается при связывании иона Na^+ в прочный комплекс с криптандом 2.2.2).

Гипсохромный сдвиг тем значительнее, чем выше заряд катиона; в случае двух- и трехзарядных катионов полоса обычно смещается в УФ область; в этом случае действие ионов металлов – кислот Льюиса – напоминает протонирование красителей Н-кислотами, вызывающее обесцвечивание. В случае однозарядных катионов (Li^+ , Na^+) наряду с гипсохромным сдвигом систематически наблюдалось понижение её интенсивности во времени, причем спектр исходного красителя восстанавливался в результате добавления «супероснования» (DBU) или небольшого количества водной щелочи. Для объяснения данного эффекта была вначале выдвинута гипотеза о двух типах ионных пар: сольватно-разделенных и бесцветных контактных. Но дальнейшие исследования показали, что в обесцвечивании решающую роль играют следовые примеси воды, молекулы которой, ориентируясь между поляризуемым их ионом металла и фенолятным кислородом красителя, оказывают на последний воздействие, соизмеримое по силе с протонированием. Контрольные кинетические опыты с оксидом дейтерия подтверждают такое объяснение. Глубокое осушение растворителя и повышение рабочих концентраций красителя позволило нивелировать эффект обесцвечивания красителей и на основании гипсохромного сдвига полосы рассчитать константы ассоциации с однозарядными ионами металлов. Таким образом, галохромия в присутствии малых концентраций солей металлов в данном случае обусловлена стехиометрической ассоциацией «ион металла – биполярный краситель».

При взаимодействиях с ионами Ag^+ в катионофобном растворителе ацетонитриле в случае соединения **3** вслед за ассоциацией наблюдалось более глубокое изменение спектра красителя, вызванное, по всей видимости, окислением.

Впервые обнаружено, что не только катионы металлов, но и электронейтральные комплексы лантаноидов с дипивалоилметаном ассоциируют с красителями, вызывая аналогичные гипсохромные сдвиги в ацетонитриле, ДМСО, ацетоне, бензоле и CCl_4 . Найденные константы ассоциации отражают известный эффект «лантаноидного сжатия», а так же могут служить критерием кислотности (по Льюису) широко применяемых в ЯМР-спектроскопии «сдвигающих реагентов».

Авторы благодарны профессору Х. Райхардту (Марбургский университет) за предоставление препаратов красителей и полезное обсуждение результатов.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ОСТАТКИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

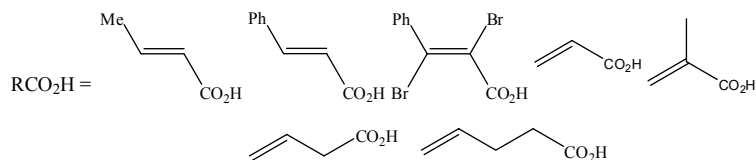
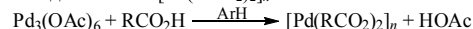
О.Н. Шишилов¹, К.Ю. Монахов², П.В. Анкудинова¹, И.А. Ефименко¹, Н.А. Минаева¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

²Гейдельбергский Университет, Германия, Гейдельберг. E-mail: oshishilov@gmail.com

В продолжение работ по изучению строения и реакционной способности карбоксилатных комплексов палладия был получен ряд соответствующих соединений, содержащих остатки α -, β - и γ -непредельных карбоновых кислот.

Взаимодействие ацетата палладия с α -, β - и γ -непредельными карбоновыми кислотами в среде неполярных ароматических растворителей приводит к образованию соответствующих бинарных карбоксилатов палладия состава $[Pd(RCO_2)_2]_n$:



Комплекс с кротоновой кислотой (*trans*-MeCH=CHCO₂H) был исследован ранее, при этом было показано, что его строение аналогично ацетату палладия, т.е. основу структуры составляет треугольный металлоостов с 6 карбоксилатными группами, попарно координированными по его сторонам. Это позволяет предположить аналогичное строение для всех остальных карбоксилатов непредельных карбоновых кислот. Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, а в случае 1-бутената и 1-пентената палладия – твердотельной ЯМР-спектроскопии. Результаты исследований подтверждают высказанное предположение о структуре комплексов.

Были изучены реакции новых карбоксилатов палладия с бипиридином и фенантролином. При этом в случае метакрилата палладия был получен и структурно охарактеризован комплекс, содержащий катион $Pd(Phen)_2^{2+}$ (рис. 1).

В реакции $Pd_4(\mu-CO)_4(\mu-OCOR)_2$ с непредельными карбоновыми кислотами были получены соединения состава $[Pd_2(\mu-CO)_2(\mu-OCOR)_2]_n$ (R = *trans*-CH=CHMe, *trans*-CH=CHPh, *trans*-CBr=CHPh, n = 2). Формальная степень окисления Pd в них, как и в исходном

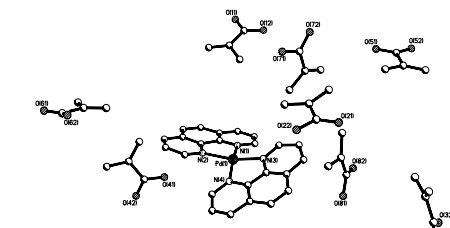


Рис. 1. Структура комплекса $Pd(phen)_2[R(CO_2)_2]_6RCO_2H$

соединении, равна (+1). Согласно данным ИК-спектроскопии все комплексы содержат мостиковые карбонильные и карбоксилатные группы. Таким образом, частица $[Pd_2(\mu-CO)_2(\mu-OCOR)_2]$ сохраняется как строительный блок для всех полученных соединений. Рентгеноструктурные данные, полученные при изучении сольвата $Pd_4(\mu-CO)_4(\mu-MeCH=CHCO_2)_4 \cdot C_6H_6$ показали, что кластер $Pd_4(\mu-CO)_4(\mu-MeCH=CHCO_2)_4$ имеет плоский (в пределах 0,08 Å) четырехчленный циклический металлоостов с парами мостиковых карбонильных и карбоксилатных лигандов, поочередно координированных по сторонам металлоцикла (рис. 2). Структура состоит из двух фрагментов $Pd_2(\mu-OOCR)_2$, чередующихся с двумя $Pd_2(\mu-CO)_2$ фрагментами.

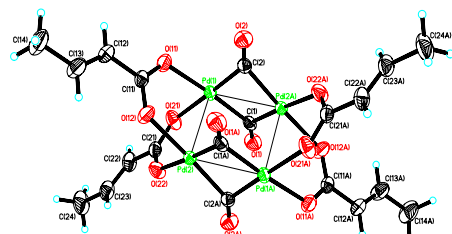


Рис. 2. Молекулярная структура $Pd_4(CO)_4(MeCH=CHCO_2)_4$

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (грант 11-03-01114-а)

ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ $SnCl_4$ С АРИЛГИДРАЗОНАМИ БЕНЗ-(*para*-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗ-)АЛЬДЕГИДОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Шматкова Н.В.¹, Сейфуллина И.И.¹, Старикова З.А.², Корлюков А.А.²

¹Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

²ИНЭОС РАН, Вавилова, 28, Москва, Россия

nshmatkova@ukr.net

Разработаны методики и впервые получены продукты комплексообразования $SnCl_4$ с 2-гидроксibenzoилгидразонами бензальдегида (2-ОН-НВb) и бензоил-(2-нафтоил-, 2-гидроксibenzoил-, 3-гидроксibenzoил-)гидразонами *para*-N,N-диметиламинобензальдегида (НВdb, НLdb, 2-ОН-НВdb и 3-ОН-НLdb) в ацетонитриле. По данным элементного анализа со всеми гидразонами (НL) образуются комплексы **I-V** с мольным соотношением Sn : НL : Сl = 1:1:4, которые по результатам измерения электропроводности в нитробензоле, являются неэлектролитами. Соединения **I-V** охарактеризованы ИК-спектроскопически и ЭСП, а **I** дополнительно методом ПМР. Выращены кристаллы **I**, **III**, **IV**, для которых проведен PCA. На основании полученных данных для **I-V** предложены следующие формулы: $SnCl_4(2-ОН-НВb)$ -1,5CH₃CN (**I**), $[SnCl_4(Bdb-H)]$ (**II**), $[SnCl_4(Ldb-H)]$ (**III**), $[SnCl_4(2-ОН-НВdb-H)]$ (**IV**), $[SnCl_4(3-ОН-НLdb-H)]$ (**V**).

Сравнительный анализ ИК-спектров **I** и **II-V** в области колебаний потенциальных донорных центров показал, что несмотря на одинаковое мольное соотношение Sn : лиганд в этих комплексах, они резко отличаются. В спектре **I** сохраняются полосы поглощения $\nu(OH)$ и смещаются в низкочастотную область $\nu(NH)$, $\nu(C=O)$, $\nu(CH=N)$ и $\delta(NH)$ (в спектре 2-ОН-НВb 3400-3360, 3180, 1636, 1618, 1560 см⁻¹ соответственно). В отличие от **I** в спектрах **II-V** отсутствуют частоты $\nu(NH)$ и $\delta(NH)$, а в области 1605-1672 см⁻¹ наблюдаются не три полосы $\nu(C=O)$, $\nu(CH=N)$ и $\delta(CH)$, а только две последние. Это можно объяснить тем, что в **I** реализуется координированная через атом кислорода амидная форма лиганда, а в **II-V** – имидная, что находит подтверждение в появлении в их ИК-спектрах новой полосы $\nu(Sn-O)$. Замыкание пятичленного металлоцикла, учитывая энергетическую выгодность хелатообразования, происходит с участием азотистого атома азота, на что указывает появление $\nu(Sn-N)$.

В результате сравнения электронных спектров **I-V** и соответствующих гидразонов была прослежена следующая закономерность: максимумы всех полос поглощения комплексов смещены в длинноволновую область, в том числе и обусловленных внутримолекулярным переносом заряда с $\pi \rightarrow \pi^*$ CH=N связи в области 300-400 нм. Следует отметить, что в случае комплексов **II-V** смещение достигает 60-65 нм, по сравнению с **I**, где оно составляет 42 нм. Такое отличие находится в соответствии с выводами, сделанными в результате ИК-спектроскопического исследования о реализации в **I** амидной формы гидразона, а в **II-V** имидной. Оно обусловлено таутомерным превращением хелатирующего координированного лиганда, которое обычно сопровождается увеличением длины сопряженной системы связей гидразогруппы (-CH=N-N=CH-).

Результаты спектральных методов были подтверждены PCA. В **I** лиганд координируется бидентатно в кетонной форме: длина связи C(1)-O(1) (1,264 Å) во фрагменте HN(2)-C(1)=O(1)→Sn практически равна стандартной $d(C=O)$ (с учётом длины связи в мочеине (1,265 Å), а $d(N(2)-C(1))$ (1,343 Å) несколько больше среднестатистической длины одинарной связи (C_{sp²}-N, 1,334 Å). В **III**, **IV** лиганды координируются также бидентатно, но в енольной форме, с некоторым вкладом кетонной: $d(C(1)-O(1))$ (1,304 Å (**III**) и 1,305 Å (**IV**)) занимают среднее положение между $d(C=O)$ и длинами связей в енолах C=C-OH (1,333 Å) и енольных эфирах (спиртах) C=C-O-Alk (1,354 Å). В то же время $d(N(2)-C(1))$ (1,324 Å – **III** и 1,323 Å – **IV**) более приближены к $d(C_{sp^3}-N)$, чем к $d(C_{sp^2}=N)$ (1,279 Å). Гидразоны в **III**, **IV** существуют в цвиттер-ионной форме с протонированным атомом азота N(3) диметиламиногруппы альдегидного фрагмента и отрицательно заряженным координационным узлом олова.

Таким образом в комплексах реализуется одинаковый октаэдрический координационный узел $SnCl_4O_N$, но с различной формой лиганда: с 2-ОН-НВb-амидная (**I**, O_{(C=O)-N(CH=N)-}координация), а с гидразонами *para*-N,N-диметиламинобензальдегида – имидная (**II-V**, O_{(C=O)-N(CH=N)-}координация).

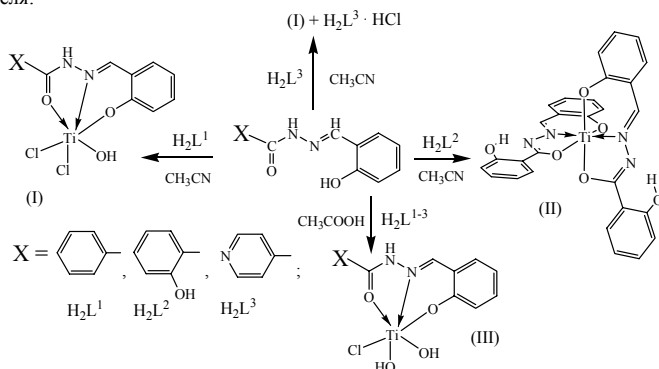
Анализ термограмм **I** и **II-V** показал, что характер термолитического разложения имеет общие черты, так и отличия. Термолитический процесс (**I**) начинается двумя эндотермическими эффектами десольватации 1,5 моль CH₃CN при температурах 100 и 150 °С. Деструкция **I-V** начинается десольватацией, однако для **I** удаление 4 моль HCl протекает в одну стадию при t=230-310 °С, а для **II-V** – в две и при более высоких температурах (280-310 и 320-405 °С).

Стенові доповіді. Хімія координаційних сполук
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ TiCl₄ – БЕНЗОИЛ-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ-, ИЗОНИКОТИНОИЛ-)ГИДРАЗОНЫ АРИЛАЛЬДЕГИДОВ – S (S = CH₃CN, CH₃COOH)

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

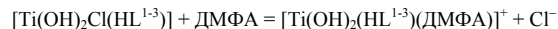
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,
 e-mail: nshmatkova@ukr.net

В продолжение изучения комплексообразующей способности кислот Льюиса (GeCl₄, SnCl₄) исследовано взаимодействие TiCl₄ с бензоил-(2-гидроксибензоил-, изоникотиноил)гидразами 2-гидроксибенз-(H₂L¹⁻³) и 2-гидрокси-1-нафталяльдегидов в ацетонитриле (ε=38,8) и уксусной кислоте (ε=6,1). Получен ряд новых координационных соединений типов **I-III**, состав и строение которых не зависит от альдегидного фрагмента в молекуле гидразона, а определяется гидразидным фрагментом (H₂L¹⁻³) и природой растворителя:



Установлено, что в ацетонитриле с бензоилгидразами образуются комплексы типа **I** [Ti(OH)Cl₂(HL¹)], неэлектролиты в нитробензоле и трехионные электролиты в ДМФА (за счёт вытеснения двух хлоридных ионов из внутренней координационной сферы). В случае изоникотиноилгидразонов комплексы **I** выделяются в смеси с гидрохлоридами гидразонов. Введение 2-гидроксигруппы в гидразидный фрагмент бензоилгидразонов приводит к изменению мольного соотношения Ti : лиганд от 1:1 до 1:2 и образованию комплексов типа **II** [Ti(L²)₂], которые являются неэлектролитами в ДМФА.

При замене ацетонитрила на уксусную кислоту происходит нивелирование влияния гидразидного фрагмента и образование комплексов одинакового типа **III** [Ti(OH)₂Cl(HL¹⁻³)], которые в растворе ДМФА подвергаются сольволизу, при этом значения молярной электропроводности растворов достигают значений, характерных для двухионных электролитов:



В зависимости от типа комплексов характер их термораспада меняется. Термолиз **I** начинается при 210–240 °С и связан с удалением двух молей HCl. Дегидрохлорированию комплексов **III** (–1HCl, t_{max}=260 °С) предшествует низкотемпературный эндоэффект (–H₂O, t_{max}=110 °С), при котором происходит изменение комплексообразующей формы титана: [Ti(OH)₂]²⁺ → [Ti=O]²⁺ + H₂O. В отличие от них комплексы **II** термически устойчивы вплоть до t=400–420 °С, а затем подвергаются деструкции и высокотемпературному выгоранию с образованием TiO₂.

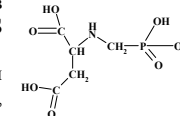
Методом ИК и ¹H ЯМР спектроскопии установлено, что в комплексах **I**, **III** реализуется O₂N,O-координация монодепротонированной формы лиганда, а дополнение КЧ титана до шести происходит как за счёт хлоридных ионов, так и гидроксогрупп (ν(OH_{Ti-OH}) = 3470–3482, δ(Ti–O–H) = 909–898 и ν(Ti–Cl) = 490–505 см⁻¹). Координация монодепротонированной формы гидразона в **I** меняется на дважды депротонированную при введении в орто-положение гидразидного фрагмента бензоилгидразонов гидроксогруппы. В комплексах **II** происходит O₂N,O-координация лигандов через азотинитрогенный атом азота и кислорода оксиазинной и оксигрупп, а введённая OH-группа остаётся вакантной.

Стенові доповіді. Хімія координаційних сполук
ОСОБЛИВОСТИ БУДОВИ КОМПЛЕКСІВ 3d МЕТАЛІВ В РОЗЧИНАХ ТА ТВЕРДОМУ СТАНІ З ФОСФОНОМЕТИЛАМІНОЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

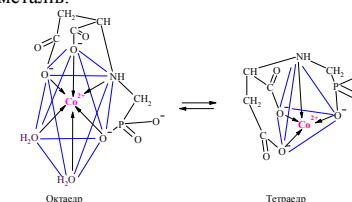
Шовкова Г. В., Трунова О. К., Гудима А. О., Макотрик Т. О.

Институт заальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
 03680, Київ-142, пр. Палладина, 32/34, , e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Протягом останніх десятиліть комплексони типу амінополікарбоксилатів і фосфонатів широко використовуються в техніці, промисловості, сільському господарстві та медицині. З більшістю металів періодичної системи вони утворюють координаційні сполуки різного складу, в тому числі, і поліядерні комплекси високої стійкості. Об'єднання в одній молекулі ліганду різних функціональних груп, які різняться за своєю хімічною природою (карбоксильних, фосфонових і аміногруп) може дозволити отримати нові сполуки з унікальними властивостями. Фосфонові кислоти з додатковими карбоксильними та аміногрупами є цікавим класом лігандів, оскільки мають велику координаційну ємність, що дозволяє отримати великий набір металокомплексів. Виходячи з вище сказаного, був синтезований новий амінокарбоксифосфоновий комплексон – фосфометиламіноянтарна кислота (H₄PMAS), який містить додаткову β-карбоксильну групу в порівнянні з молекулою найближчого аналогу PMAS фосфометилгліцину.



Синтез та властивості H₄PMAS описано у [1]. Дослідження процесів комплексоутворення H₄PMAS з 3d-металами (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) проводилось у розчинах в залежності від pH, концентрації та співвідношення компонентів. Аналіз даних ЕСП показав, що для всіх 3d-металів найбільш повно процес комплексоутворення відбувається при pH>3,5. В цих умовах утворюються моно- та депротоновані комплекси. Практично всі комплекси у розчинах мають будову викривленого октаедру, в екваторіальній площині якого знаходяться два хелатних цикли: 5-членний фосфогліциновий та 6-членний β-аланіновий. В аксіальній площині координаційного поліедру знаходиться 5-членний гліциновий цикл. Але для комплексів Co²⁺ при pH>8 відбувається перебудова координаційної поліедру октаедр-тетраедр, чого не спостерігається для комплексів інших 3d-металів:



Таким чином, не зважаючи на те, що H₄PMAS є потенціальним п'ятидентним лігандом, у комплексах з 3d-металами в розчинах вона проявляє дентатність 4, що обумовлено стеричною будовою молекули комплексону.

Зовсім інша будова спостерігається у кристалічних комплексах. З водних розчинів отримано комплекси складу NaM₁₂(PMAS)₆(OH)(H₂O)₁₇ (M= Co, Ni), які є першими прикладами 12-ядерних комплексів з фосфометиламіноянтарною кислотою з незвичайним центральним положенням іона натрію, який є центром симетрії молекули. Комплексон в досліджуваних сполуках знаходиться в депротонаній формі, є місткових лігандом і проявляє в описуваних комплексах максимальну дентатність. При цьому різні іони Co²⁺ (Ni²⁺) по різному координують ліганд. Один з іонів металу M(1) утворює хелатні металоцикли, спряжених по атому нітрогену. Координаційне оточення M(1) складається з трьох атомів оксигену фосфонові та двох COO-груп однієї молекули PMAS та доповнюється двома фосфонатними атомами оксигену двох сусідніх молекул ліганду. При цьому реалізуються два 5-членних та один 6-членний цикли, які мають конформацію напівкрісла та конверту відповідно. Метал M(2) шестикоординований атомами оксигену трьох сусідніх молекул PMAS та трьома молекулами води. Кристалічні комплекси утворюють трьохвимірну структуру з центральним одномірним каналом. Один іон натрію займає центральне положення, знаходячись у центрі 24-членного циклу.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Трунова О.К., Шовкова Г.В., Гудима А.О.// Укр.хим. журнал -2010. -Т.76. №8.- С.79 -

Шульгин В.Ф.^{*}, Конник О.В.^{*}, Абхаирова С.В.^{*}, Мешкова С.В.^{**}, Кискин М.А.^{***}, Еременко И.Л.^{***}

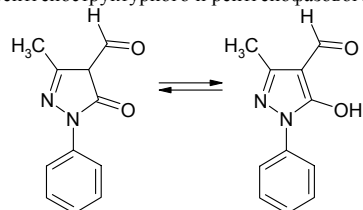
^{*}Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, 95007, Украина, Симферополь,

пр. академика Вернадского, 4, e-mail: vshul@crimea.edu; ^{**}Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса;

^{***}Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия

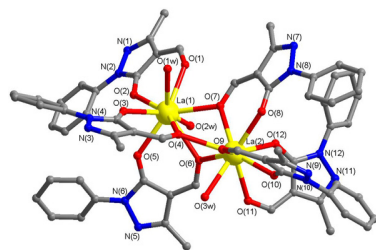
Интерес к координационным соединениям лантанидов с органическими лигандами вызван, в первую очередь, поиском новых высокоэффективных люминофоров [1, 2]. Особое внимание привлекают комплексы на основе 4-ацилпиразолов-5, проявляющие высокую фото- и электролюминесцентную активность [3].

В настоящем сообщении описаны синтез и результаты исследования комплексов катионов Ln(III) с 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразолоном-5 (HL) методами элементного и термического анализа, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии, а также рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.



$[Ln_2L_6 \cdot 3H_2O]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd)
 $[LnL_3 \cdot 2H_2O]$ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy)
 $[LnL_3 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O]$ (Ln = Gd, Yb)
 $[LnL_3 \cdot O=P(NMe_2)_3]$ и $[LnL_3 \cdot phen]$,
 $[Na(OH)_4][LnL_4]$ и $[NBu_4][LnL_4]$
 (Ln = Nd, Sm, Eu, Tb)

В ИК-спектрах исследуемых координационных соединений обнаружены две полосы $\nu(C=O)$ с максимумами поглощения в области 1640-1630 и 1325-1350 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям экзоциклической и эндоциклической карбонильной группы соответственно.



Кристаллическая и молекулярная структура комплекса $La_2L_6 \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3OH$ исследована методом прямого рентгеноструктурного анализа. Установлено, что катионы лантана расположены на расстоянии 4,222 Å друг от друга и связаны тремя мостиковыми пиразольными лигандами. Еще три депротонированных остатка 4-ацилпиразолона-5 занимают терминальное положение и координированы бидентатно. Три молекулы воды достраивают координационные полиэдры двух структурно неэквивалентных катионов лантана до одношапочной антипризмы (КЧ = 9).

Комплексы церия, празеодима и неодима изоструктурны комплексу лантана. Остальные координационные соединения имеют моноядерное строение, типичное для комплексов лантанидов с 4-ацилпиразолонами-5. Комплексы $[LnL_3 \cdot 2Solv]$ проявляют слабую люминесценцию за счет передачи энергии возбуждения на колебательные уровни молекул воды или этанола. Вытеснение растворителя из координационной сферы при образовании комплексов $[LnL_3 \cdot O=P(NMe_2)_3]$, $[LnL_3 \cdot phen]$, $[Na(OH)_4][LnL_4]$ или $[NBu_4][LnL_4]$ приводит к увеличению люминесцентной активности. Наиболее интенсивную люминесценцию проявляют комплексы тербия $[Na(OH)_4][TbL_4]$ и $[NBu_4][TbL_4]$ ($\lambda = 545 - 550$ нм).

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарева М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193.
2. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // Журнал неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 80.
3. Pettenari C., Marchetti F., Pettenari R. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. № 7. P. 1409.

Юрченко О.І., Черножук Т.В., Титова Н.П.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, пл. Свободи, 4, yurchenko@univer.kharkov.ua

Для забезпечення необхідних відтворюваності та точності аналізу потрібні стандартні зразки складу, що задовольняють сучасним комплексним вимогам (одні й ті самі зразки мають застосовуватися у твердому вигляді та у розчинах; слугувати для виготовлення градувальних зразків для різних методів аналізу; забезпечувати наближеність складу градувальних зразків складу об'єктів, що аналізуються). Цим визначається актуальність й дослідження вихідних речовин для виготовлення стандартних зразків.

Одним з перспективних класів таких речовин є комплекси іонів металів з органічними лігандами, що можуть використовуватися як єдині стандартні зразки у твердому та рідкому станах, у вигляді водяних та неводяних розчинів для низки методів аналізу.

На основі систематичного дослідження ацетилацетонатів Купруму, Ніколу та димедонату Меркурію (I) доведено, що вони відповідають усім вимогам, що висуваються до стандартних зразків складу. Значно поповнено дані про фізико-хімічні та аналітичні властивості β-дикетонатів металів.

Показано, що використані методики синтезу та очистки β-дикетонатів металів дозволяють отримати зразки вмістом основного компоненту не менше 99,99%. Вони мають високу молярну масу, що знижує систематичну похибку на стадії зважування та підвищує точність аналізу; прості способи й очистки, що дозволяє одержувати речовини відповідного формульного складу; β-дикетонати металів негігроскопічні, стабільні в твердому стані та в розведених розчинах; однорідні; відносна похибка визначення металів у зразках не перевищує 0,3%; вони мають достатню розчинність у воді та органічних розчинниках, що забезпечує можливість одержання вихідних розчинів високої концентрації; можуть забезпечити градування низки методів аналізу як в твердому стані, так і в розведених водяних та неводяних розчинах.

Виявлено переваги над раніше відомими аналогами β-дикетонатів металів як стандартних зразків складу для атомно-спектральних методів аналізу.

Показана можливість проводити градування у водяних та органічних середовищах, використовувати зразки у твердому стані та розчинах.

Розроблено нові методики визначення металів в об'єктах складного складу з використанням нових стандартних зразків складу на основі β-дикетонатів металів, атестованих як стандартні зразки підприємств.

Метали в природних об'єктах у більшості випадків знаходяться у вигляді комплексів з органічними лігандами. Склад неорганічних стандартних зразків складу суттєво відрізняється від складу розчинів, що аналізують. Ця відмінність може значно вплинути на результати визначення металів, тому доцільно замість неорганічних зразків використовувати комплекси іонів металів з органічними лігандами. Можна очікувати, що наближення умов стандартизації до умов визначення дозволить підвищити точність результатів аналізу. Органічні ліганди, що входять до складу β-дикетонатів металів не лише забезпечують стабільність розчинів металокомплексів, але й виступають як хімічні модифікатори аналітичного сигналу в атомно-спектральних методах аналізу.

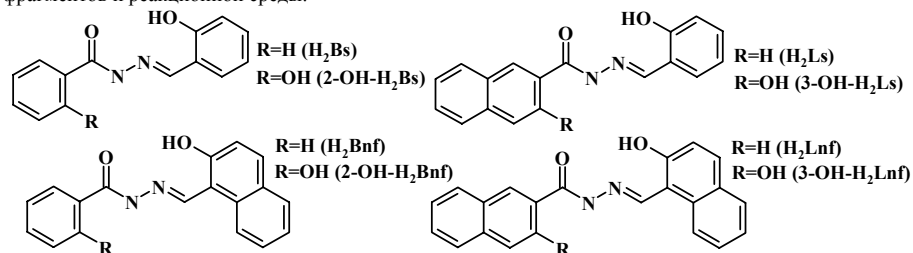
Уперше на основі β-дикетонатів металів виготовлено й атестовано стандартні зразки низки підприємств, призначені для градування аналітичних приладів і контролю правильності результатів аналізу.

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ SnCl₄ С АРИЛГИДРАЗОНАМИ 2-ГИДРОКСИБЕНЗ(-1-НАФТ)АЛЬДЕГИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Яловский Г.В., Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
65026, г.Одесса, ул. Дворянская, 2; lborn@ukr.net

Проводится систематическое исследование особенностей комплексообразования SnCl₄ с различными гидразонами (H₂L) в зависимости от состава их гидразидного и альдегидного фрагментов и реакционной среды.

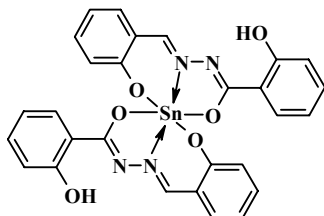


Синтез новых координационных соединений с указанными лигандами, с учётом особых свойств тетрахлорида олова (возможность протекания конкурирующих с комплексообразованием процессов сольватации, сольволиза, гидролиза), осуществлён в различных реакционных средах: водно-ацетонитрильные (I), водно-этанольные растворы (II), а также, растворы в абсолютном этаноле с добавлением этилата натрия (III) для перевода кетонной формы лиганда в енольную.

Установлено, что на чистоту и выход образующихся комплексов влияют реакционная среда и молярное соотношение SnCl₄ : гидразон. Обнаружено, что в I наблюдается низкий выход продуктов комплексообразования. Их выход увеличивается в среде III, однако, при этом выделяется смесь комплексов различного состава. При использовании II также была получена смесь (исходных гидразонов и комплексов), которая была разделена в метаноле и в ацетонитриле. В итоге, применение II позволило выделить индивидуальные комплексные соединения [Sn(Bs)₂], [Sn(2-OH-Bs)₂], [Sn(Bnf)₂], [Sn(2-OH-Bnf)₂], [Sn(Lnf)₂], [Sn(3-OH-Lnf)₂] с 30-50% выходом. Для них совокупностью методов химического анализа (элементный анализ, удельная электропроводность, термогравиметрия, ИК-спектроскопия) была предложена формула [Sn(L)₂], т.е.независимо от заместителей во всех случаях образуются соединения одного состава.

Данные термогравиметрического анализа показали, что характер их термолитического разложения однотипен. Начало терморазпада сопровождается эндозффектом с убылью массы на ТГ в интервале температур 480-580°С. Далее происходит дальнейшая деструкция и выгорание органической части молекул, температурные интервалы эффектов при этом выше для комплексов с H₂Lnf и 3-OH-H₂Lnf. Конечным продуктом термолитического разложения всех соединений является SnO₂.

По данным ИК-спектроскопии во всех случаях реализуется тридентатная координация дважды депротонированной енольной формы лиганда через азометиновый атом азота и кислорода оксиазинной и оксигрупп, при этом отсутствует связывание OH-группы гидразидного фрагмента лиганда с комплексообразователем, что показано на примере комплекса олова с 2-гидроксибензоилгидразоном 2-гидроксибензальдегида (2-OH-H₂Bs):



ДВОХСТАДИЙНИЙ СИНТЕЗ ТА БУДОВА РІЗНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ

Яновська Е.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, м. Київ, вул.
Володимирська, 62а,
e-mail: elina_yanovska@ukr.net

В останні два десятиріччя досягнуто значних успіхів у розробці теоретичних основ процесів комплексоутворення на твердих поверхнях, в узагальненні методів цілеспрямованого синтезу основних груп комплексотвірних адсорбентів, в тому числі комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів (КХМК). Проте експериментальні дослідження процесів комплексоутворення на межі поділу фаз є актуальними і їх закономірності ще достатньо не з'ясовані. Останнім часом активізувались роботи по вивченню закономірностей синтезу, особливостей поведінки і практичного використання кремнеземів з одночасно декількома видами хімічно закріплених комплексотвірних та йонообмінних груп. З метою підвищення сорбційної ємності адсорбентів при цьому все частіше застосовують іммобілізацію чи хімічне закріплення на неорганічних носіях нових багатofункціональних полімерних матеріалів.

Перспективним для практичного використання залишається двохстадійний синтез різнолігандних комплексів на твердих поверхнях, в процесі якого на першій стадії синтезу, за певних умов, відбувається селективне кількісне вилучення та концентрування одного або декількох хімічних елементів чи групи речовин. На другій стадії, за зовсім інших умов, відбувається заміна молекул розчинника у координаційній сфері вилучених елементів іншими лігандами. Новоутворені різнолігандні комплекси на твердій поверхні можуть бути забарвленими чи мати люмінесцентні властивості, які і зумовлюють їх широке практичне використання.

Використання високоселективних хімічно модифікованих кремнеземів на першій стадії синтезу чи високоселективних барвників на другій стадії синтезу різнолігандних комплексів, поєднання одних умов виконання першої стадії синтезу з іншими на другій стадії розширює можливості практичного застосування комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів та різнолігандних комплексів перехідних металів на їх основі для експресного якісного детектування та кількісного сорбційно-фотометричного визначення мікрокількостей перехідних, зокрема благородних та рідкісних металів, що є простим у виконанні і не вимагає дорогого обладнання.

В результаті узагальнення спектральних досліджень синтезованих різнолігандних комплексів та літературних даних показано, що d-метали можуть утворювати на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів різнолігандні комплекси складу SiO₂]-L₁-M-L₂ шляхом двохстадійного синтезу. Підтверджено, що причиною їх утворення є ненасиченість координаційної сфери металу лігандами, закріпленими на поверхні кремнеземної матриці, через їх обмежену рухливість і, як наслідок, її добування молекулами розчинників чи кислотними залишками солей, у вигляді яких метали приймають участь у процесі комплексоутворення на першій стадії синтезу. Утворення різнолігандного комплексу на другій стадії синтезу відбувається шляхом заміни цих молекул чи йонів у координаційній сфері на інший ліганд.

Відсутність у ЕСДВ зсуву або мінімальне його значення (5-10 нм) для смуги переносу заряду метал-ліганд (L₂) у синтезованих різнолігандних комплексах щодо аналогічної смуги поглинання комплексів [M^{III}L_{2m}] у розчинах засвідчує мінімальний вплив лігандів L₁ і L₂ у різнолігандних комплексах перехідних металів на поверхні КХМК, одержаних шляхом двохстадійного синтезу, та доводить, що спосіб координації цих металів з молекулами реагентів L₂ у різнолігандних комплексах аналогічний їхній взаємодії у гомогенному середовищі.

На прикладах синтезованих різнолігандних комплексів установлено, що коли декілька металів утворюють у розчинах комплекси з молекулами L₂, то на другій стадії двохстадійного синтезу різнолігандних комплексів на поверхні КХМК найімовірніше будуть утворюватись різнолігандні комплекси того металу, для якого стійкість комплексів [M^{III}L_{2m}] у розчинах є найменшою.

Показано, що двохстадійний синтез різнолігандних комплексів має ряд переваг у порівнянні з одностадійним. По-перше, різнолігандні комплекси типу SiO₂]-L₁-M-L₂ можна синтезувати у одну стадію тільки тоді, коли умови утворення координаційних зв'язків M^{III} з SiO₂]-L₁ та L₂ співпадають. По-друге, проведені нами експерименти засвідчують, що навіть при виконанні цієї умови, при одностадійному синтезі різнолігандних комплексів спочатку у розчині над адсорбентом утворюються комплекси [M^{III}L_{2m}], які потім некілікісно адсорбуються на поверхні КХМК з іммобілізованими молекулами L₁. Таким чином, різнолігандні комплекси SiO₂]-L₁-M-L₂, синтезовані у одну стадію, не можна використовувати для подальшого кількісного визначення металойонів.

**THEORETICAL BASICS OF THE COMPONENT ANALYSIS OF LITHIUM
HEXAFLUOROPHOSPHATE -A MATERIAL FOR POWER SOURCES**

Yaryshkina L.O., Tarasova L.D., Kovtun Yu.V., Tovmash N.F.

Dnipropetrovsk National University of Railway Transport, UA-49010 Dnipropetrovsk, Ukraine
E-mail ecolab@email.dp.ua

Complex fluorides of alkali metals, specifically of lithium, are frequently used as materials in electrolyte solutions for modern energy conversion and storage devices such as lithium batteries and super-capacitors [1-2]. These materials appear to be very promising due to the fact that metals are firmly bonded with fluorine and, as a consequence, solutions of complex fluorides possess high electrochemical stability [3]. Non-aqueous solutions containing LiPF_6 dissolved in mixtures of ethylene carbonate and linear carbonates demonstrate quite stable cycling behavior in Li-ion batteries. In addition, these solutions are fire- and explosion safe [3], and at the same time, the high hygroscopic ability of complex fluorides and the ability to exchange F- atoms in the inner coordination sphere for the water molecule or OH-, lead to the emergence of specific contaminants. These are hydrolysis products of the salt. The contaminants appear during salt production, storage, and usage and they definitely have a negative impact on the electrochemical behavior of the salt solution. It is sometimes very difficult to detect the above contaminants since they contain considerable amounts of the same elements (such as Li, As, F) as the main product. For instance, it is practically impossible to analyze a contaminant of LiAsF_6OH in LiAsF_6 by detecting Li, As or F due to the following two factors: (i) molecular weights of the above compounds are close to each other, and (ii) the accuracy of the analysis is limited. We have established that if LiAsF_6 contains 2 % of LiAsF_6OH , the content of elements in an ideally pure sample of LiAsF_6 and in a sample with ca. 2% of the above contaminant is as follows: Li 3.54 % and 3.54 %*, As 38.3 % and 38.3 %*, F 58.2 % and 58.0 %, respectively (* means that differences in the accuracy of the analysis are determined only by the following significant digits). It should also be noted that if LiAsF_6 contains 2 % of the above contaminant, the sample is not suitable for usage as a component of the electrolyte solution for Li and Li-ion batteries. Similar examples are also valid for other complex fluorides. Hence, it is obvious that for an objective and precise evaluation of the quality of materials such as LiAsF_6 , new methods of detecting contaminants (which are products of hydrolysis or solvolysis) are required. We presume that specific characteristics of behavior and physico-chemical functions of contaminants should serve as the basics of the analysis. The latter can be named "a component" or "a functional" analysis, and significant differences in the behavior of the main product and the corresponding contaminant are necessary and important conditions [4].

Previously, we have studied the kinetics and mechanism of base hydrolysis of fluoro-acid-complexes of some elements as well as of products, in which fluorine is partially substituted for the water or OH- groups. On the basis of these studies, it was assumed that considerable differences (by several orders of magnitude) of the activation process rate and the rate of basic hydrolysis can be used for the "component" analysis [5]. For instance, the basic hydrolysis of tetrafluoroborates, MeBF_4 (Me is alkali metal), occurs via a dissociation mechanism, D with a relatively low rate, $k_1=2.2 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ at 20°C [5]. At the same time, a similar process for MeBF_3OH compounds, which are the main contaminants in tetrafluoroborates, occurs via the $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ mechanism and is characterized by $k_2=1.5 \text{ min}^{-1}$ even at $t=0^\circ\text{C}$.

As is well documented, the hydrolysis of hexafluorophosphates of alkali metals is accompanied by transformation of the octahedral PF_6^- - anion into tetrahedral PO_3F_2^- and then into PO_3F^{2-} . Hexafluorophosphates obtained from acid solutions may contain contaminants such as free acid (HF), difluorophosphate (MePO_2F_2) and, more rarely, monofluorophosphate ($\text{Me}_2\text{PO}_3\text{F}$). Although differences in the kinetics of the hydrolysis of fluorophosphate anions are not so pronounced as in fluoroborates, they are sufficiently large to perform the component (functional) analysis of hexafluorophosphates.

Let us consider as an illustration the component analysis of lithium hexafluorophosphate comprising contaminants of free acid, lithium difluorophosphate (LiPO_2F_2), and lithium monofluorophosphate ($\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$).

References:

1. D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 67.
2. V. Plakhotnyk, N. Tovmash, A. Mishustin, I. Goldshtein, O. Braverman, V. Damie, *Russian J. of Electrochemistry.* 24 (1988). 964-968.
3. G. Blomgren, *J. Power Sources.* 326 (2003). 119-121.
4. V. Plakhotnyk, I. Goncharova, E. Yeryomenko, I. Lyanguzov, A. Plakhotnyk, *The 12-th European Symposium on Fluorine Chemistry (Germany, Berlin) 1998, P.II - 18.*
5. Ryss, *Chemistry of fluor and its inorganic compounds (Russian), Moscow, Chemistry (1956)450.*

SUBSTITUTION LEAD BY SAMARIUM IN THE COMPOUND $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$

Getman E.I., Ignatov A.V., Mohammed A.B. Abdul Jabbar*

*Department of chemistry, Donetsk National University, University Street 24, 83001-Donetsk, Ukraine, mohammed_samraev@yahoo.com

The compound with structure of the apatite attracts attention of scientists from different countries in last few decades. The substitution of rare-earth elements in apatite of great interest as luminophors, sensor damps and alcohol, ion-exchanges, and radioactive material, catalyst reaction dehydrogenation alcohol, hydrolysis chlorobenzene, laser and fluorescent materials. Trivalent rare earth ions substitute for two divalent metal ion combines with the monovalent alkaline ions. Apatites have the general formula, $\text{M}^{+2}_{(8-x)}\text{Ln}^{+3}_x\text{A}^{+2}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ where $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Lu, Ho}$ и Y ; $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$ и Pb ; $\text{A}=\text{Na}$ и K ; $\text{X}=\text{O, OH, } \square, \text{Cl}$ и F (where \square is vacancy). The crystalline structures of these compounds relates to hexagonal space group $P6_3/m$ and allows substitution their structured units other atoms or group atoms.

The aim of this present work was a substitution lead by samarium in compound $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$, crystallization in structure of the apatite, in which is realized substitution ion lead by ion samarium in correspondence to the scheme $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Sm}^{3+} + \text{O}^{2-}$, that answer supposed composition forming a solid solution $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 2$). Synthesis of the samples was performed by solid state method at the temperature 800°C for 24 hours. The investigations of samples were carried out by X-Ray powder diffraction, IR-spectroscopy and microscope analysis.

Powder XRD (X-ray Diffraction) is perhaps the most widely used x-ray diffraction technique for characterizing materials. The phase composition of samples was investigated by XRD Powder diffraction used DRON-3 diffractometer with the applications of Ni filtered CuK_α radiation in the range of angles from 16 to 54°(2 θ). According to X-ray powder diffraction of compounds with the structure of apatite formed in the entire region studied compositions. When $x=0.0$ and $x=0.2$ we are not noted any peaks in the region (27-30) of 2 θ , while when the diffractogram of samples $x > 0.4$ we are noted in the same region of 2 θ , there are several peaks which could not be identified due to their low intensity. Refinement of the crystal structure of solid solutions was carried out using the Rietveld algorithm. As the initial data to refine the crystal structure of the compound $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}\text{O}_{2-x/2}$ using the coordinates of the atoms in the structure of calcium hydroxyapatite. Determined the coordinates of the atoms in the crystal structure and changes of interatomic distances depending on the content of samarium in the solid solution. As the initial data to refine the crystal structure of the compound $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}\text{O}_{2-x/2}$ using the coordinates of the atoms in the structure of calcium hydroxyapatite.

У системі Ho-Ga виявлено сім бінарних галідів: Ho_3Ga_3 , Ho_3Ga_2 , HoGa , Ho_3Ga_5 , HoGa_2 , HoGa_3 та HoGa_6 , для більшості з яких встановлено спосіб їхнього утворення і детально вивчено кристалічну структуру. Галід HoGa_3 характеризується існуванням п'яти поліморфних модифікацій, проте температурні області існування визначені лише для двох: поблизу температури ліквідуса стійкою є модифікація зі структурою типу AuCu_3 , а за низьких температур (~250–550 °C) – модифікація зі структурою типу TiNi_3 [1]. Модифікації зі структурами типів $\beta\text{-HfNi}_3$, $\beta\text{-HoAl}_3$ та $\beta\text{-PuAl}_3$ є стійкими лише за високих температур (понад 600 °C). У роботі [2] кристалічну структуру фази $\delta\text{-HoGa}_3$ (СТ $\beta\text{-PuAl}_3$) дослідили методом монокристала, в той час як належність решти модифікацій до зазначених вище структурних типів встановлена лише за результатами індексування відповідних рентгенограм порошку.

Для синтезу поліморфних модифікацій галіду HoGa_3 зразки готували сплавленням шихти зі шматочків галію і гольмію, зважених у стехіометричному співвідношенні, у електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Сплавлені зразки запаявали у вакуумовані кварцові ампули і гомогенізували у муфельних печах за температур 1030, 950, 850, 700 та 500 °C. Масиви експериментальних інтенсивностей відбить полікристалічних зразків одержано за допомогою камери Imaging Plate Guinier Camera Huber G670 ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання, межі поміру кутів $2\theta = 10\text{-}100^\circ$). У зв'язку з швидким окисненням на повітрі синтез та дослідження усіх зразків проводили у закритому боксі в інертній атмосфері аргону. Уточнення параметрів елементарних комірок і структур сполук здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [3].

Нами синтезовано усі модифікації галіду HoGa_3 , проте однофазні зразки, придатні для рентгеноструктурного дослідження отримали лише для β та γ -модифікацій. В обох випадках координати, коефіцієнти заповнення позицій та параметри теплового коливання атомів уточнювали повнопрофільним методом Рітвельда:

фаза $\beta\text{-HoGa}_3$, просторова група ПГ $P6_3/mmc$ структурний тип $\beta\text{-HfNi}_3$, $a = 0,614267(4)$ нм, $c = 2,30230(3)$ нм, $R_1 = 0086$, $R_p = 0,119$;

фаза $\gamma\text{-HoGa}_3$, просторова група ПГ $R\text{-}3m$, структурний тип $\beta\text{-HoAl}_3$, $a = 0,60788(2)$ нм, $c = 3,5314(1)$ нм, $R_1 = 0,091$, $R_p = 0,129$.

Нами проаналізовані міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів у структурах досліджених сполук. Міжатомні віддалі добре узгоджуються із сумами відповідних атомних радіусів компонентів, максимальне скорочення віддалей не перевищує 5 % від суми радіусів, що може свідчити про металічний тип зв'язку у цих сполуках. В обох структурах атоми меншого розміру (Ga) знаходяться у центрах десятивершинників типу Al_6Mn (ікосаедр, дві верхини якого видалені, а дві інші змінили свої положення), тому за класифікацією П.І. Крип'якевича ці структури належать до класу 7 [4].

[1] Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Дзяна Д.І. Сполуки RGa_3 в системах рідкісноземельний метал–галій // Укр. фіз. журн. 1964. № 1. С. 908–910.

[2] Camasciali M.M., Cirafici S., Franceschi E. Crystal structure refinement of $\delta\text{-HoGa}_3$ // J. Less-Common Met. 1981. Vol. 81. P. 115–119.

[3] Akselrud L.G., Zavaliy P.Yu., Grin Yu. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.

[4] Крип'якевич П.І. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 290 с.

Робота виконана в плані розширення асортименту безводних полімерних фосфатів з регульованими складом і властивостями, які є основою багатьох сучасних неорганічних матеріалів.

З метою визначення умов твердофазного синтезу циклотетрафосфатів магнію-кобальту(II) конкретизовано склад продуктів часткового й повного зневоднення дигідрофосфатів $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $0 < x < 1,0$, в умовах динамічного (швидкість 2,5; 5; 10 град/хв., дериватограф Q-1500 D) і ізотермічного режимів нагрівання. Послідовність термічних перетворень встановлювали, аналізуючи склад частково і повністю зневоднених фосфатів, отриманих за температур, що відповідають тепловим ефектам на кривих диференціально-термічного аналізу. Для аналізу використовували комплекс фізико-хімічних методів досліджень: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-3М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі EOM типу IBM PC/AT 486, Fe K_{α} , Cu K_{α} , внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію (Specord-75IR, Perkin-Elmer), роздільну кількісну хроматографію на папері.

В результаті досліджень встановлена послідовність складних фізико-хімічних і структурних перетворень, що супроводжують зневоднення $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нагрівання дигідрофосфатів до 165-195°C (залежно від вмісту катіонів) не призводить до конденсації монофосфатного аніону.

Подальше підвищення температури до 205-295°C супроводжується утворенням поліфосфатів загальної формули $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_n\text{O}_{3n+1}$ з лінійною будовою аніону. Ступінь поліконденсації фосфатного аніона (n) залежно від температури випалювання та катіонного складу вихідного фосфату змінюється від 2 до 9. При нагріванні, наприклад, подвійного фосфату складу $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 220°C утворюються лінійні поліфосфати, які містять в ланцюгу до шести атомів фосфору. При підвищенні температури випалювання до 245°C значення n збільшується до дев'яти. Дослідження фосфатів, що утворюються на кожній стадії зневоднення вихідних кристалогідратів, показали, що в продуктах їх часткового зневоднення відбувається виділення вільних фосфатних кислот, що беруть участь в утворенні повністю зневодненого фосфату. Випалювання дигідрофосфатів в інтервалі 335-375°C в умовах динамічного (швидкість 2,5; 5; 10 град/хв.) і ізотермічного режимів нагрівання призводить до утворення конденсованих фосфатів складу $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($n = 4$) з принципово відмінною будовою аніона - циклічною.

Твердофазний синтез безводного твердого розчину циклотетрафосфатів загальної формули $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1,0$) реалізується по двом напрямкам процесу. Перший з них передбачає дегідратацію кислот низькомолекулярних конденсованих фосфатів. Другий – взаємодію вільних поліфосфатних кислот із середніми конденсованими фосфатами.

Кількісні співвідношення напрямів процесу визначаються природою катіона. Зі збільшенням у складі твердих розчинів вмісту кобальту кількість фосфорних кислот, що виділяються, збільшується. Зростає (до 20-25%) частка їх участі в процесі утворення безводних циклотетрафосфатів (другий напрямок).

Безводні циклотетрафосфати складу $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ - кристалічні сполуки, що утворюють безперервний твердий розчин, в якому співвідношення катіонів змінюються у широких межах (MgO - 22,0-0,1 мас.%; CoO - 0,1-34 мас.%).

Ідентифікація, виконана на основі рентгенометричних і ІЧ спектроскопічних характеристик відомих для індивідуальних солей, показала їх ізоструктурність. Структура їх однотипна з індивідуальними $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ і належить до моноклінної сингонії (просторова група $C2/c$, $Z=4$). Основний структурний мотив їх кристалічної решітки становлять $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}_6$ – октаедри, з'єднані по загальному ребру й перекладені кільцями $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, утворюючи єдиний тривимірний каркас. Параметри елементарних комірок кристалічних решіток твердого розчину циклотетрафосфатів змінюються відповідно до закону Vegarda, вказуючи на хімічну природу $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ як безперервного твердого розчину, склад якого змінюється в межах $0 < x < 1,00$.

Узагальненням експериментальних даних встановлено, що температурні режими твердофазного синтезу $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ визначаються співвідношенням катіонів у складі вихідного кристалогідрату. Термообробка $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі 335 - 375°C призводить до утворення $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Одержані циклотетрафосфати $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1,00$) стійкі при нагріванні до 1000°C.

НАДПРОВІДНІ РЬ-ВМІСНІ СПОЛУКИ

Зенькович О.Г., Неділько С.А., Ашусв А.А.
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка
 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60
 lenzen@ukr.net

В останній час надпровідні фази складу $(Pb_{1-y}Cu_y)Sr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{7.5}$ (або фаза Pb-1212) стали привертати особливу увагу. Ці фази мають шарувату перовскітоподібну структуру з наявністю двомірних шарів CuO_2 , їх T_c суттєво залежить від концентрації дірок у шарах CuO_2 і має максимум при певній концентрації дірок. Кераміка має значну чутливість до умов одержання, що призводить або до дуже малого вмісту кисню надпровідної фракції, або до низького значення T_c . Для збереження кисневої стехіометрії потрібно проводити загартування зразків від високих температур. Властивості надпровідної фази мають помітну чутливість до їх кисневої стехіометрії, яка може бути дійсно змінена шляхом проведення синтезу в струму кисню при високому тиску. Значно покращує результат повільне охолодження зразків у кисневій атмосфері від температури синтезу (900-950°C) до кімнатної. Не останню роль при цьому має і величина тиску.

Метою даної роботи було дослідження залежності надпровідних властивостей та розміру фаз складу $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7.5}$ від методу одержання та складу вихідної шихти зразків.

Аналіз методів одержання надпровідної кераміки показав, що найбільші переваги мають метод сумісного осадження компонентів (СОК) та золь-гель, тому що враховуючи легкість оксиду плюмбуму для синтезу оксидів високотемпературної надпровідної кераміки на основі плюмбуму конче потрібно знизити температуру прожарювання. Але попередні дослідження показали, що при використанні одностадійних золь-гель методу та методу (СОК) кінцевий продукт завжди сильно забруднений плюмбатом кальцію $CaPbO_3$. Попередні спроби одержати очікувані сполуки спрямованим синтезом при взаємодії оксидів або карбонатів металів на повітрі чи в атмосфері кисню при температурах нижче за 900°C теж виявились невдалими через стабільність перовскітної фази $SrPbO_3$.

Тому нами був обраний двостадійний синтез з використанням (Sr,Ca,Y) прекурсору. Прекурсор одержували за допомогою золь-гель методу (I) та за керамічною технологією (II). Як вихідні речовини використовували нітрати Cu,Ca,Sr та Y(I) і CuO, CaCO₃, SrCO₃, Y₂O₃ та PbO. Прекурсор (I) одержували із розчинів відповідних нітратів, взятих у стехіометричних співвідношеннях, з додаванням цитратної кислоти. Прекурсор (II) одержували із стехіометричної суміші відповідних карбонатів та оксидів відпалюванням в муфельній печі при 900°C на протязі 24 годин (до повного розкладення вихідних карбонатів). Далі до прекурсору додавали розраховану стехіометричну кількість оксиду свинцю з 5, 10 та 15% надлишком (враховуючи легкість вихідного PbO), ретельно перетирали в агатовій ступці і відпалювали при температурі 900°C на протязі 40 годин з декілька ми проміжними перетираннями.

Рентгенографічні дослідження зразків проводили методом порошку. Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що всі вони ізоструктурні фазі Pb-1212 і кристалізуються у тетрагональній сингонії, (пр. гр. *I4/mmm*). Для всіх одержаних зразків були розраховані параметри кристалічних ґраток.

З метою визначення кількості надлишку плюмбуму нами було проведено хімічний аналіз вмісту свинцю в одержаних зразках. Попередньо показано, що надлишок 10% є найбільш оптимальним при синтезі сполук складу $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7.5}$.

Вимірювання залежності електроопору (R) від температури (T) проводили чотирьохзондовим методом за стандартною методикою з використанням In-Ga-евтектики. Одержані результати свідчать, що всі одержані зразки є надпровідними з температурою переходу в надпровідний стан 50-60 К

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПО НЕКОТОРЫМ КОНЦЕНТРАЦИОННЫМ ПЛОСКОСТЯМ СИСТЕМ TI-Sn(Pb)-Bi-Te

Гусейнов Ф.Н., Дашдыева Г.Б., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б.
 Бакинский Государственный Университет
 Баку, AZ-1148, ул.3.Халилова, 23, БГУ, babanly_mb@rambler.ru

Сложные теллуриды таллия с тяжелыми металлами считаются перспективными матричными фазами для разработки термоэлектрических материалов с низкой теплопроводностью. В частности, некоторые представители (Tl_9BiTe_6 , Tl_4PbTe_3 , Tl_4SnTe_3 , $TlBiTe_2$ и др.) этого класса имеют высокие термоэлектрические показатели [1,2].

В четверных системах $Tl-A^{IV}-Bi-Te$ ($A^{IV}-Pb, Sn$) можно ожидать образование широких областей твердых растворов на основе указанных соединений, а также $A^{IV}Te$ и Bi_2Te_3 .

С этой точки зрения наиболее интересны концентрационные плоскости $Tl_5Te_3-Tl_4A^{IV}Te_3-Tl_9BiTe_6$ (I), $Tl_2Te-A^{IV}Te-Bi_2Te_3$ (II) и $A^{IV}Te-TlBiTe_2-Te$ (III).

Ранее в работе [3] были представлены результаты исследования подсистемы $Tl_5Te_3-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$. Показано, что она характеризуется образованием непрерывных твердых растворов с тетрагональной структурой типа Tl_5Te_3 (Пр.гр. *I4/mcm*) и имеет T-x-y диаграмму без точек экстремума на кривых ликвидуса и солидуса.

В данной работе обобщены результаты исследования систем (I)-(III).

Сплавы для проведения исследований синтезировали из элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (800-1000ч.) при температурах на 30-50° ниже солидуса.

Исследования проводили методами ДТА и РФА. Для уточнения границ твердофазовых областей, в том числе, областей гомогенности фаз использовали микроструктурный анализ, измерения микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллиевого электрода цепей.

Впервые построены полные T-x-y диаграммы систем (I)-(III), их некоторые поли- и изотермические сечения. Определены поля первичной кристаллизации фаз, установлены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Установлено, что системы (I) характеризуются неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.

В системах (II) разрезы $Tl_4A^{IV}Te_3-Tl_9BiTe_6$ (1), $A^{IV}Te-TlBiTe_2$ (2) практически квазибинарны. Сечения (1) между изоструктурными соединениями (тетрагональная решетка типа Tl_5Te_3) характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов (δ -фаза). Сечения типа (2) имеют фазовую диаграмму с перитектическим и эвтектичным равновесиями. Области твердых растворов (γ_1 - фаза) на основе $A^{IV}Te$ простирается до 73 мол.% $TlBiTe_2$ при 600 К (80 мол.% $TlBiTe_2$ при 800 К). Предельная растворимость $A^{IV}Te$ в $TlBiTe_2$ (γ_2 - фаза) при 600 К составляет ~5 мол.%. Также установлено, что области гомогенности δ -, γ_1 - и γ_2 - фаз значительно выходят за рамки разрезов (1) и (2). Первая практически полностью занимает область составов $Tl_2Te-Tl_4A^{IV}Te_3-Tl_9BiTe_6$, а вторая и третья расположены вдоль разрезов (2) в виде широкой (~10-15 мол.%) полосы.

Системы (III) относятся к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами на основе $A^{IV}Te$ (γ_1) и двух модификаций $TlBiTe_2$ (γ_2 и γ_2').

На основании данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции таллия в сплавах и стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов по разрезам (1) и (2) систем (II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
2. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials // Semiconductors and Semimetals. / Ed. Terry M. Tritt. San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p.51-98
3. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamaliev S.Z., Guseynov F.N., Dashdieva G.B. Phase equilibria study in systems $Tl-Pb(Nd)-Bi-Te$. New phases of variable composition on the base of Tl_9BiTe_6 . // J All. Comp, 2010, v. 491, N 1-2, p. 230-236

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE TERNARY RARE-EARTH METAL BORIDE CARBIDES RB_2C ($R = Dy, Tm$)V. Babizhetskyy^a, B. Kotur^a, K. Hiebl^b, A. Simon^c^a*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine*^b*Arbeitsgruppe Neue Materialien, Universität Wien, Währingerstrasse 42, A-1090 Wien, Austria*^c*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, Postfach 800665,**D-70569 Stuttgart, Germany*

(v. babizhetskyy@googlemail.com)

The structures of the ternary rare-earth metal boride carbides $R_xB_2C_z$ display a variety of different arrangements with boron carbon substructures ranging from zero-dimensional units to one- and two-dimensional networks alternating with metal atom sublattices. In RB_2C the boron and carbon atoms form infinite, planar two-dimensional (2-D) networks which alternate with sheets of metal atoms.

The ternary rare-earth boride carbides RB_2C ($R = Dy, Tm$) were prepared from the elements by arc-melting followed by annealing in silica tubes at 1000° C for one month. The crystal structure of DyB_2C has been determined from the single crystal and powder X-ray diffraction data. It crystallizes in the orthorhombic space group $Pbam$ $a = 6.7893(3)$, $b = 6.7776(3)$, $c = 3.7254(1)$ Å, $R1 = 0.037$ ($wR2 = 0.038$ for 335 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$). An earlier proposed model on the basis of the powder X-ray diffraction data for the tetragonal YB_2C structure [1] was corrected. For powder samples a series of profile matching using a pseudo-Voigt peak shape was also carried out to confirm the crystal symmetry.

The bonding in the B/C layers is quite irregular. The four-membered rings have a two-fold symmetry with internal angles of 89.6 and 90.4° and B-C distances of 1.64 Å. The seven-membered rings have internal angles between 116.5 and 135.9° around the ideal value of 128.6° for a heptagon and B-B distances of 1.67 Å and 1.80 Å.

The magnetic properties of the compound TmB_2C have been measured in the temperature range 2 - 300 K and in various external fields up to $B = 7$ T. The sample undergoes an antiferromagnetic transition at $T_N = 12$ K. In elevated fields ($B > 3$ T) a metamagnetic transition is encountered.

References[1] J. Bauer, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1129.**X-RAY INVESTIGATION OF THE Y-Zr-Ni SYSTEM AT 870 K**

V. Babizhetskyy, O. Myakush, B. Kotur

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

(v. babizhetskyy@googlemail.com)

Investigation of the Y-Zr-Ni system which is a part of the research project with the aim to clarify the phase equilibria in ternary systems of zirconium and rare earth and the d -elements, crystal structures and hydrogen sorption properties of ternary compounds and other alloys.

The samples were prepared by arc-melting of the initial components of high purity (≥ 99.9 wt%) under an argon atmosphere followed annealing in evacuated quartz ampoules at 870 K for 1000 h. The phase analysis of alloys has been carried out using X-ray diffraction data obtained with DRON-2.0 (FeK α -radiation) STOE STADIP (MoK α_1) or a STOE IPDS II diffractometer. The crystal structure calculations were performed from single crystal or powder X-ray diffraction data using the FullProf and CSD program packages. Metallographic, quantitative and qualitative composition analyses of the polished samples and single crystals have been performed by energy and wavelength dispersive X-ray spectroscopy on a scanning electron microscope TESCAN 5130MM with an Oxford Si-detector and Oxford WAVE 700 detector.

The isothermal section of the Y-Zr-Ni phase diagram (0-75 at. % Ni) at 870 K has been investigated by means of X-ray and microstructure analysis of 64 binary and ternary alloys.

Two ternary compounds occur in the system. The crystal structure of $Y_{0.25}Zr_{0.75}Ni_2$ has been determined from single crystal and powder X-ray diffraction data: $MgCu_2$ type structure, space group $Fd-3m$, $a = 6.937(1)$ Å, $Z = 8$, $R1 = 0.037$ ($wR2 = 0.071$) for 66 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$. The small homogeneity range was found to occur at 870 K and is described by the formula $Y_xZr_{1-x}Ni_2$ ($0.11 \leq x \leq 0.25$). Isostructural ternary compounds $R_xZr_{1-x}Ni_2$ ($R = Gd - Lu$) have been synthesized. The second ternary compound $YZrNi_3$ has been detected by XRD data and EDX spectroscopy. Its crystal structure investigation is in progress.

The crystal structure of the binary $ZrNi_5$ has been investigated for the first time from single crystal X-ray diffraction data: $AuBe_5$ type structure, space group $F-43m$, $a = 6.687(1)$ Å, $Z = 4$, $R1 = 0.035$ ($wR2 = 0.036$) for 46 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$. Primarily the similar structure data have been received from XRD powder analysis [1]. Solubility of the third component (Y) for the compound was not detected.

References[1] *Trans. of Am. Soc. for Metals* 54 (1961) 580**ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНОГО ТВЕРДОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ СТАБІЛІЗОВАННОГО ДИОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Баклан В.Ю.

Науково-дослідна лабораторія паливних елементів Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, E-mail: v_baklan@ukr.net

Головною складовою ВТТЕ є цирконієва кераміка. Класичним матеріалом для керамічного електроліту є діоксид цирконію кубічної будови, стабілізований діоксидом ітрію (самого дешевого), отриманого з української сировини: збагаченої руди українських родовищ, які є третіми по розміру у світі та першими в Європі. Цей електроліт одержують найбільш ефективним методом серед гідротермального, аерозольного, плазмохімічного методів тощо, а саме - хімічного осадження з розчинів солей, у якого є перевага серед інших засобів, так як виходить більш низька собівартість продукції та можливість одержання порошків заданого складу в промислових масштабах.

В промисловості діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію, виготовляють методом осадження таким способом: цирконієвий концентрат у вигляді порошку завантажується в обертаючу пів-барабан, а потім туди під тиском уприскують попередньо нагрітий 50 % розчин NaOH. Обертання барабану забезпечує перемішування суміші. Потім гарячий спек вилужується водою при інтенсивному перемішуванні і одержаний осад Na_2SiO_3 розчиняється в сірчаній кислоті - H_2SO_4 .

Ми одержували цирконієвий концентрат в тигелі, де вже є NaOH, розплавлений в незначній кількості води, суміш доводили при 150-160° C до пастоподібного стану і випалювали в муфельній печі дві години при 600° C. Потім пек охолоджували, розминали, вилужували гарячою водою і розчиняли в соляній кислоті - HCl, а не в сірчаній, як у виробництві, щоб одержати електроліт більшої чистоти. Одержаний осад $ZrOCl_2$ розчиняли у воді, додавали стабілізатор - хлористий ітрію (2-10 вісових. %), потім цю суміш нейтралізували аміаком, відфільтровували гідроксиди, висушували та випалювали при 1000° C до одержання оксидів цирконію та ітрію, після чого використовували в якості електроліту високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу [1].

Ці два способи виготовлення електроліту для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу, який включає операції обробки початкової цирконієво-мішурою руди складу: $ZrSiO_4$ (98 %) та Ti, Al, Fe (2 %) гідроксидом натрію, випалювання, розчину кислотою, який відрізняється тим, що розчиняють в нашому випадку соляною кислотою замість сірчаної, як в промисловості, потім додають хлорид ітрію YCl_3 . Очищення соляною кислотою в даному випадку чистіше тому, що не залишається в виготовленому електролітному порошку залишків сірки, як в промисловому методі. Сірка, як відома, є «ядом» для каталізаторів паливного елементу.

Формула виготовленого електроліту - $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ - YSZ, кількість взятого для стабілізації оксиду ітрію може бути від 2-мол. % до 10-15 мол. %. Такий електроліт частіше всього застосовується через свою дешевизну, пристойні властивості та відомість оксиду ітрію з кінця 19 століття.

Таким же методом ми одержували цирконієвий електроліт, стабілізований оксидом скандію, який показував максимальну провідність з додаванням 10-мол. % Sc_2O_3 (ScSZ). Проте, оскільки дослідниками було помічено деяке зменшення електричної провідності при старінні системи ScSZ з вмістом Sc_2O_3 менш, ніж 10 мол. %, через фазові перетворення з кубічної в тетрагональну фазу зі зміною об'єму в 0,15 %, тоді, щоб запобігти цьому, стали додавати невелику кількість (1-мол.%) оксиду церію.

Цирконієвий електролітний порошок, стабілізований оксидами скандію та церію $(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.11}(CeO_2)_{0.01}$ (10Sc1CeSZ), має не тільки високу провідність, а й довготривалу стабільність, тому він є перспективною альтернативою до застосування в керамічних паливних елементах електроліту з діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм або скандієм, якщо не гостро стоять економічні питання. Порошки 10Sc1CeSZ дали назву UKR..

Література

1. *Макоордей Ф.В., Михайленко В.Г., Васильєв О.Д., Баклан В.Ю., Колесникова І.П., Щадних Н.М.* Спосіб виготовлення електроліту для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу. Пат. України UA № 46865 від 11.01.2010. Заявл. 30.06.09.

Магнитные материалы находят широкое применение в разных отраслях промышленности и имеют большое значение для разработки композиционных самотвердеющих материалов с повышенными магнитными свойствами, огнеупорных материалов. Создание таких материалов, в том числе композиционных магнитных материалов на основе гексаферритбариевого вяжущего, с комплексом заданных свойств является актуальной и современной задачей. На сегодняшний день эти композиционные материалы получают по сложной технологии с большими ресурсозатратами и имеют невысокие магнитные и физико-технические свойства. Для решения этой задачи необходима разработка новых энергосберегающих технологий синтеза композиционных материалов и подбор оптимального состава компонентов. Целью данной работы является разработка технологии синтеза композиционного магнитного материала в системе BaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃, подбор оптимального состава и оптимальных условий синтеза композиционного магнитного материала на основе гексаферритбариевого вяжущего, а также исследования его магнитных и физико-технических свойств.

Для подбора оптимальных условий синтеза и выявления особенностей протекания процессов фазообразования композиционных магнитных материалов были проведены кинетические и термодинамические исследования системы BaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃. Сформирована база термодинамических данных соединений системы BaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃, рассчитаны исходные термодинамические константы тройных соединений в системе BaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃, проведены теоретические исследования по факту существования тройных соединений в системе BaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃.

Выявление оптимального фазового состава композиционного магнитного материала на основе гексаферритбариевого вяжущего с оптимальными эксплуатационными свойствами: высокими магнитными свойствами и характеристиками прочности при сжатии и изгибе, проводили с помощью симплекс - решетчатого метода планирования эксперимента на основе модели второго порядка. Выведенные уравнения регрессии можно считать адекватными для описания зависимости коэрцитивной силы и границы прочности при сжатии и изгибе от состава исходной смеси.

Термографические исследования процессов, протекающих при синтезе композиционного магнитного материала, подтверждают, что синтез композиционного магнитного материала, получаемого по разработанной авторами технологии, начинается и заканчивается при пониженных температурах.

Проведенные исследования позволили разработать энергосберегающую технологию синтеза композиционных магнитных материалов. Синтез исходных компонентов в зависимости от фазового состава проводили при температуре 1000-1300°C, при изотермической выдержке 2 часа.

Исследованы магнитные и физико-технические свойства полученных по разработанной технологии композиционных магнитных материалов и исходных компонентов сырья этой смеси.

Результаты рентгенофазового исследования гексаферрита бария показали, что порошок является однофазным и его структура соответствует гексагональной структуре P6₃/mmc. Значение постоянной решетки совпадает с табличным значением в пределах погрешности. Данный материал обладает такими магнитными свойствами: удельная намагниченность насыщения 72·10³ Гс·см³/г, коэрцитивная сила 4000 Э. Композиционные магнитные материалы такого состава характеризуются высокой коэрцитивной силой 6000-6500 Э и границей прочности при сжатии и изгибе 80-85 МПа.

Композиционные магнитные материалы на основе гексаферритбариевого вяжущего, полученные по предложенной технологии, имеют ряд преимуществ по сравнению с материалами, полученными по известным технологиям. Они являются самотвердеющими, имеют высокие физико-технические и магнитные свойства: коэрцитивную силу и температуру Кюри. Разработанная технология является более упрощенной и энергосберегающей, позволяет изготавливать изделия любой конфигурации.

Разработанные материалы рекомендуются для внедрения в химическую, пищевую и электротехническую промышленность.

С целью разработки люминофоров для энергосберегающих светодиодных источников света путем термической обработки совместно осажденных гидроксидов металлов и методом твердофазной реакции получены экспериментальные образцы материалов общей формулы (Y,Gd)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺. Показано, что значительный сдвиг максимума люминесценции ионов Ce³⁺ в Y₃Al₅O₁₂ (λ_{max}= 530-540 нм) в сторону больших λ в сравнении с другими соединениями редкоземельных и щелочноземельных металлов (λ_{max}= 300-420 нм) обусловлен двумя факторами: чрезвычайно большим расщеплением 5d-конфигурации иона Ce³⁺ кристаллическим полем и относительно высокой степенью ковалентности связи металл-кислород. С точки зрения интенсивности люминесценции оптимальная концентрация ионов Ce³⁺ в (Y,Gd)₃Al₅O₁₂ равняется 5 ат.% (рис.1). Положение максимума люминесценции (530-580 нм) зависит как от концентрации ионов Ce³⁺ и Gd³⁺, так и от условий синтеза. Показано, что это наблюдение может быть объяснено формированием дефектных центров люминесценции, т.е. ионов Ce³⁺ в близком окружении которых расположен точечный дефект. Наиболее вероятные кандидаты - ионы редкоземельных элементов (R) в октаэдрических позициях Al³⁺ (R_{Al}⁴) и кислородные вакансии V_O.

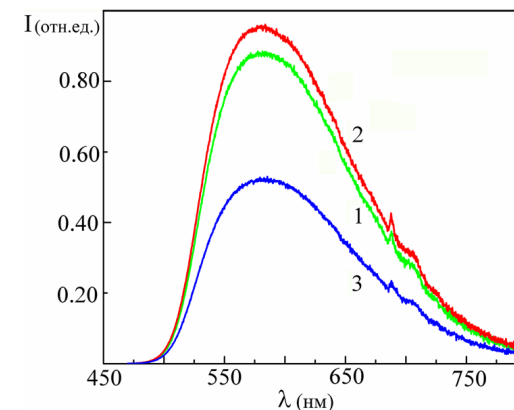


Рис. 1. Спектры люминесценции твёрдых растворов (Y_{0,5}Gd_{0,5})₃(1-x)Ce_{3x}Al₅O₁₂ при λ_{возб}= 460 нм: x= 0.03 (1); 0.05 (2); 0.09 (3)

Учитывая благоприятный спектральный состав излучения (Y_{0,5}Gd_{0,5})₃(1-x)Ce_{3x}Al₅O₁₂ (x= 0.05), его сравнительно высокую интегральную интенсивность, сделан вывод, что этот материал является перспективным люминофором для создания белых СИД на основе GaN-диодов, излучающих в синей области спектра (λ_{max}≈ 460 нм).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Василец Г.Ю., Стародуб В.А.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

г. Харьков, пл. Свободы, 4, 61077

basilej@rambler.ru

Анион-радикальные соли (АРС) 7,7',8,8'-тетрацианохинодиметана (ТСНҚ) еще с 1960-х являются привлекательными объектами изучения в области химической физики благодаря высокой электропроводности многих из них, способности к сверхпроводящему переходу при низких температурах и образованию магнитоупорядоченных структур – спиновых лестниц. Замечательна способность АРС ТСНҚ к кристаллизации в слоистые высокоанизотропные структуры.

В работе получены две анион-радикальные соли $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TCNQ})_4$ и $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TCNQ})_4$ (phen – о-фенантролин, bipy – 2,2'-бипиридил). Состав соединений подтвержден элементным анализом и спектроскопически.

Исследованы спектры UV-VIS – диапазона в растворе, ИК-спектры и НПВО в инфракрасной области, спектры ядерного гамма-резонанса. Проведены исследования статической и динамической магнитной восприимчивости, температурная зависимость теплоемкости ниже 50 К. Изучена связь структурных особенностей с электропроводностью и магнитными свойствами.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПРОВОДЯЩИХ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ФУЛЬВАЛЕНОВ С ТРИТИВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОМ

Медведев В. В., Кравченко А. В.

ХНУ им. В.Н. Каразина, г. Харьков площадь Свободы 4, twkravchenko@univer.kharkov.ua

Синтезирована соль с анионом WOS_3^{2-} . Проведен электросинтез этой соли с бис(этилендитиоло)тетратиофульваленом (ЕТ) в различных растворителях и получены проводящие

монокристаллы. Установлено, что в процессе электрокристаллизации анион WOS_3^{2-} переходит в $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ и образует катион-радикальную соль (КРС) состава $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$. Для полученных монокристаллов проведен рентгеноструктурный анализ и измерена проводимость в широком температурном интервале. Соединение является узкозонным полупроводником [1].

[1] О.Н. Кажева, Г.Г. Александров, О.А. Дьяченко, А.В. Кравченко, Б.Л. Конопаский, А.В. Хоткевич, В.А. Стародуб, В.В. Медведев. Электросинтез проводящей катион-радикальной соли с участием тритиовольфрамат-аниона // Вестник Харьковского национального университета. Химия. - 2010. - Вып. 19(42). – С. 144 – 149.

СИСТЕМА Hf-Ga-Sn ПРИ 600°C

Возняк І.В., Токайчук Я.О., Гладшевський Р.С.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: iravoznyak@gmail.com

Изотермичний переріз діаграми стану потрійної системи Hf-Ga-Sn при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікροструктурного аналізів.

Сплави для дослідження масою 1г виготовляли електродуговою плавкою наважок вихідних компонентів (Hf \geq 99,9 мас.%, Ga \geq 99,99 мас.%, Sn \geq 99,99 мас.%). Зразки гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C протягом 720 годин та загартовували у холодній воді. Втрати маси під час синтезу та термічної обробки сплавів не перевищували 1%.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи полікристалічних зразків проводили за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрах ДРОН-2М (проміння Fe $K\alpha$, $\lambda = 1.93801$ Å), STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.54056$ Å) та за масивами дифракційних даних від монокристалів, одержаними на дифрактометрі STOE IPDS ПТ (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å). Хімічний склад окремих монокристалів було підтверджено результатами дисперсійного рентгеноспектрального аналізу, проведеного на скануючому електронному мікроскопі JEOL SEM 5900LV. Уточнення кристалографічних параметрів за дифракційними даними полікристалічних зразків проводилось методом Рітвельда, використовуючи пакет програм FullProf Suite [1]; для визначення структури методом монокристалу використовували пакет програм SHELX-97 [2].

В результаті рентгенофазового аналізу сплавів у подвійних системах Hf-Ga та Hf-Sn, що обмежують потрійну Hf-Ga-Sn, підтверджено утворення таких бінарних сполук: HfGa_3 (структурний тип TiAl_3), HfGa_2 (HfGa_2), Hf_2Ga_3 (Zr_2Al_3), HfGa (ThIn), $\text{Hf}_{11}\text{Ga}_{10}$ ($\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$), Hf_5Ga_3 (Mn_5Si_3), Hf_2Ga (CuAl_2), HfSn_2 (CrSi_2) та Hf_5Sn_3 (Mn_5Si_3).

Система Hf-Ga-Sn характеризується 12 однофазними, 22 двофазними та 11 трифазними областями. Бінарні галіди HfGa та Hf_2Ga_3 розчиняють 14 та 17 ат.% Sn, відповідно. Протяжності цих твердих розчинів заміщення встановлено за зміною параметрів елементарних комірок залежно від складу. Структура $\text{Hf}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$ досліджена методом монокристалу: символ Пірсона $oP24$, просторова група $Pbcm$, $a = 9.3370(19)$, $b = 8.6920(17)$, $c = 5.6650(11)$ Å для уточненого складу $\text{Hf}_2\text{Ga}_{2.16(3)}\text{Sn}_{0.84(3)}$, який є кінцевим складом твердого розчину $\text{HfGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0-0,28$). $\text{Hf}_2\text{Ga}_2\text{Sn}$ є першою впорядкованою тернарною похідною структурного типу ThIn [3]. На основі бінарної сполуки Hf_5Sn_3 утворюється твердий розчин включення $\text{Hf}_5\text{Ga}_x\text{Sn}_3$ ($x = 0-1$), структура якого належить до типу Hf_5CuSn_3 (символ Пірсона $hP18$, просторова група $P6_3/mcm$, $a = 8.5564(12)$, $c = 5.7859(12)$ Å для складу Hf_5GaSn_3), який є впорядкованим варіантом типу Ti_5Ga_4 , що в свою чергу є надструктурою включення до типу Mn_5Si_3 . Структуру твердого розчину $\text{Hf}_5\text{Ga}_x\text{Sn}_3$ визначено за рентгенівськими дифракційними даними монокристалів трьох різних складів [4]. Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 1 ат.%.

Кристалічна структура єдиної тернарної сполуки, що існує в системі Hf-Ga-Sn при 600°C, встановлена методом полікристалу: структурний тип $\text{Nb}_5\text{Si}_2\text{Sn}_2$, символ Пірсона $hI32$, просторова група $I4/mcm$, $a = 11.0023(5)$, $c = 5.5582(2)$ Å для уточненого складу $\text{Hf}_5\text{Ga}_{0.56(2)}\text{Sn}_{2.44(2)}$ [5]. Тернарна сполука характеризується протяжною областю гомогенності вздовж ізоконцентрати 62,5 ат.% Hf.

[1] Rodríguez-Carvajal J., Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter 26 (2001) 12-19.

[2] Sheldrick G.M., SHELXS-97 and SHELXL-97, Programs for the solution and refinement of crystal structures. University of Göttingen, 1997 (G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A64 (2008) 112-122).

[3] Возняк І., Токайчук Я., Глухий В., Фесслер Т., Мокра І., Гладшевський Р., 36. наук. праць 12 Наук. конф. Львів. хім. читання, Львів (2009) H80.

[4] Voznyak I., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R., Hlukhyy V., Fässler T., Coll. Abst. 17 Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elements, France, Annecy (2010) 49.

[5] Voznyak I., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R., Coll. Abst. XI Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Ukraine, Lviv (2010) 135.

**ЗАМІЩЕННЯ ІТРІО НА ЕЛЕМЕНТИ ЗІ ЗМІННИМ СТУПЕНЕМ ОКИСНЕННЯ У
МЕТАЛООКСИДНІЙ ВТНП КЕРАМІЦІ**

Войтенко Т.А., Неділько С.А., Ольхов А.В.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Володимирська, 60, Київ, Україна, 01033
voitana@ukr.net*

Практичне застосування високотемпературних надпровідників на основі складних купратів типу R123 обмежується, зокрема, низькими величинами критичних струмів. Вивчення досвіду інших науковців показало, що, найчастіше варіювання катіонного складу ВТНП матеріалів призводить до збільшення величини критичного струму J_c . Тобто зміна складу дає можливість підтвердження або уточнення існуючих даних про властивості і структуру ВТНП кераміки, зокрема ітрії-празеодимових та ітрії-тербієвих 123-фаз, вивчення кристалграфічних параметрів що впливають на J_c і T_c , а також сприяє пошуку складу, що дає оптимальне співвідношення параметрів J_c / T_c для R123 ВТНП керамік.

Метою даної роботи є синтез зразків і вивчення структурних, надпровідних властивостей та кисневої стехіометрії ВТНП-матеріалів складу Y123 з частковим та повним заміщенням ітрію на празеодим та тербій.

Зразки складу $Y_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$, R-Pr, Tb одержували методом твердофазного синтезу.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $Cu_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром).

Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300-78 К стандартним чотириохватним зондовим методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування.

Мікроструктура одержаних зразків досліджувалась на електронному мікроскопі Hitachi S-2400.

Рентгенографічні дослідження синтезованих зразків у системі $Y_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$, R-Pr показали, що область гомогенності становить $0 \leq x \leq 0,8$. Із збільшенням значення x у зразках поряд з фазою Y123 спостерігаються домішки фази $BaCuO_2$ і CuO , при цьому відбувається збільшення параметрів a , b і c в порівнянні з чистою Y123 фазою.

Встановлено, що в системі $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ збільшення ступеня заміщення x призводить до зменшення орторомбічної деформації кристалічної ґратки і стабілізації тетрагональної фази при $x \leq 0,6$. Вміст загального кисню y з ростом x збільшується монотонно до $x \leq 0,5$, що відповідає орторомбічній фазі. При подальшому збільшенні x спостерігається поступове зменшення значення y , що відповідає тетрагональній фазі. В зв'язку із заміщенням тривалентного катіону Y^{3+} на катіон рідкісноземельного елемента празеодиму залежність вміст активного кисню δ – ступінь заміщення x має ідентичний характер з залежністю загальний вміст кисню y – ступінь заміщення x

Резистивні вимірювання зразків сполук у системі $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ в інтервалі температур 77-300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для $YBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$, температура переходу в надпровідний стан $T_c=92$ К. Зразки зі ступенем заміщення $x>0$ при температурах вище 77 К в надпровідний стан не переходять.

Таким чином, заміщення ітрію на РЗЕ, які мають змінну валентність +3 та +4 викликає закономірну зміну будови кристалічної ґратки – поступовий перехід від орторомбічної до тетрагональної.

Збільшення заряду катіону рідкісноземельного елемента викликає закономірне збільшення загального вмісту кисню (і пропорційно до нього вмісту активного кисню).

Заміна ітрію на більш високозарядний іон призводить до зменшення температури переходу аж до зникнення надпровідних властивостей. Це пов'язано з появою разом з основною – електронною, додатково діркової провідності.

**ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ
АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

О.В.Гоженко, С.А.Тычина, С.А.Зелинский, Н.Г.Стрижакова, Ю.А.Малетин

*Институт сорбции и проблем эндэкологии НАН Украины, г. Киев, ул. Генерала Наумова, 13,
e-mail: yurii.maletin@ispe.kiev.ua*

Среди широкого спектра энергозапасующих устройств особое место занимают суперконденсаторы или конденсаторы двойного электрического слоя (КДЭС), которые идеально подходят для быстрого накопления и использования энергии. Они удачно занимают нишу между традиционными конденсаторами и аккумуляторами, имея гораздо более высокую удельную энергию, чем конденсаторы, и позволяя получать удельную мощность по крайней мере на порядок выше, чем аккумуляторы. Такие характеристики обусловлены двумя основными факторами: высокой удельной поверхностью нанопористых угольных материалов, которые используются в качестве электродов в КДЭС, и высокой скоростью процессов заряда и разряда двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит.

В качестве электродного материала в КДЭС чаще всего используют активированный уголь различного происхождения. Преобладание в угле пор размером до 2 нм позволяет достичь удельную поверхность порядка 2000 м²/г. Однако следует учитывать, что поры размером до 0.7 нм, которые дают значительный вклад в суммарную поверхность, являются недоступными для частиц органических электролитов, наиболее часто используемых в технологии производства суперконденсаторов, например, растворов тетраалламмонийных солей, имеющих диаметр катионов 0.6-0.7 нм. Кроме того, подвижность ионов в узких порах сильно понижена по сравнению с объемом электролита, что увеличивает сопротивление КДЭС. Для ускорения процессов заряда-разряда двойного электрического слоя в пористых электродах необходимы так называемые транспортные каналы – достаточно широкие мезо- и макропоры, которые не препятствуют свободному движению электролита. Таким образом, распределение пор по размерам является важной характеристикой активных углей как электродных материалов, а преобладание пор размером 1-2 нм и необходимой доли мезо- и макропор обеспечивает как высокие значения удельной поверхности, так и свободный доступ электролита к этой поверхности. На форму и распределение пор по размерам влияет происхождение угольного материала, а также режимы его карбонизации и активации.

Еще одной важной характеристикой является широкий диапазон электрохимической стабильности системы электрод/электролит, и как следствие, максимально высокое рабочее напряжение КДЭС. Этот параметр определяется свойствами электродного материала, растворителя и соли. В частности, важное значение имеет внутренняя структура активированного угля (аморфная или содержащая микровключения графита) и природа его поверхности, особенно, наличие на ней гетероатомов, таких как, например, H, O, N, P, V. Наличие их изменяет работу выхода электрона и потенциалы взаимодействия частиц электролита с поверхностью электрода.

В данной работе были разработаны методы дополнительной избирательной активации активных углей («тюнинга»), с помощью которых можно управлять такой важной характеристикой электродного материала, как распределение пор по размерам, добиваясь максимальной доступности поверхности для ионов электролита. С помощью термической обработки в различных средах с использованием азот-, фосфор- или бор- содержащих соединений в работе модифицировали поверхность электродных материалов.

Испытания полученных нанопористых угольных материалов в макетах КДЭС продемонстрировали их высокие удельные характеристики и перспективность предлагаемых подходов для улучшения технических параметров КДЭС.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА У КРМСТАЛАХ**ЦИНК ХАЛЬКОГЕНІДІВ: ZnS, ZnSe, ZnTe**

Межиловська Л.Й., Гургула Г.Я., Фреїк Н.Д., Вінтоняк Т.П.

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, babushchak@mail.ru

Напівпровідникові матеріали на основі халькогенідів цинку знайшли широке використання, як детектори іонізуючого випромінювання, світлові індикатори. Різноманітність властивостей визначається точковими дефектами кристалічної ґратки. Широкою можливістю у використанні цих матеріалів вимагають більш детального якісного і кількісного аналізу природи точкових дефектів, яка на даний час до кінця не встановлена. Дані матеріали характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції при фото- і катодозбудженні. Однак найбільший квантовий вихід можна отримати тільки в гомо-p-p-переході, для чого необхідно мати можливість вирощувати матеріал як діркового так і електронного типу провідності.

Нами зроблено аналіз дефектної підсистеми на основі кристалоквазіхімічних моделей та виявлено їх вплив на фізико-хімічні властивості халькогенідів цинку. На відміну від звичайної, спрощеної, хімічної формули ZnTe, отримана кристалоквазіхімічна формула визначає спектр точкових дефектів, які обумовлюють n-тип провідності кристалу цинк телуриду, тобто дає більш повну інформацію про його дефектну підсистему.

Так, зокрема, для n-ZnTe кристалоквазіхімічна формула матиме вигляд:

$$(Zn_{\alpha+1-\alpha}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{Zn} (Te_{(1-\alpha)}^{\times} V_{\alpha}^{\prime\prime})_{Te} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{\gamma} + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)e^{\prime}.$$

Тут Zn_{α}^{\times} , Te_{α}^{\times} – цинк і телур у вузлах кристалічної ґратки, $V_{Zn}^{\prime\prime}$ – двозарядні вакансії телуру, V_{Te}^{\bullet} – однозарядні вакансії телуру, Zn_i^{\bullet} – однозарядні міжвузлові атоми цинку, $Zn_i^{\prime\prime}$ – двозарядні міжвузлові атоми телуру, α – мольна доля легуючого компонента, e^{\prime} – концентрація електронів, \bullet , \times , $\prime\prime$, \prime – позитивний, негативний та нейтральний заряди.

Для p-ZnTe кристалоквазіхімічна формула буде:

$$(Zn_{(1-\beta)}^{\times} V_{\beta}^{\prime\prime})_{Zn} (Te_{1-\beta+\beta\chi}^{\times} V_{\beta(1-\chi)}^{\prime\prime})_{Te} (Te_{\beta(1-\chi)}^{\prime\prime})_{\chi} + \beta(1+\chi)e^{\prime}.$$

Тут β – відхилення від стехіометричного складу в сторону телуру, χ – доля атомів телуру у міжвузлях, $V_{Zn}^{\prime\prime}$ – двозарядні вакансії цинку, $V_{Te}^{\prime\prime}$ – двозарядні вакансії телуру, $Te_i^{\prime\prime}$ – двозарядні міжвузлові атоми телуру

З отриманих кристалоквазіхімічних формул можна визначити не тільки переважаючі типи точкових дефектів, але і залежності їх концентрацій від хімічного складу – величини відхилення від стехіометрії (α , β), вмісту легуючих елементів (Zn, X) відповідно. Так, зокрема, для кристалів n-ZnTe, домінуючими дефектами в яких є вакансії телуру ($V_{Te}^{\prime\prime}$) та міжвузлові атоми цинку (Zn_i^{\bullet} , $Zn_i^{\prime\prime}$), із збільшенням відхилення від стехіометрії (α) відбувається зростання усіх типів точкових дефектів та носіїв заряду. Для кристалів p-ZnTe, в якому домінують двозарядні вакансії цинку ($V_{Zn}^{\prime\prime}$) і телуру ($V_{Te}^{\prime\prime}$) та міжвузлові атоми телуру ($Te_i^{\prime\prime}$), збільшення відхилення від стехіометрії в сторону телуру (β) обумовлює зростання концентрації всіх дефектів та холлівської концентрації.

На основі квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів описано процеси двотемпературного відпалу кристалів ZnX та визначено домінуючі дефекти. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- та p-ZnX (X – Te, Se, S) за умови реалізації складного спектру точкових дефектів. Крім того зроблено аналіз основних моделей точкових дефектів у кристалах ZnX при процесах самолегуювання Цинком p-ZnX та Халькогеном – n-ZnX, при їх взаємодії з киснем, а також механізмів дефектоутворення у твердих розчинах на основі халькогенідів цинку.

Отримані двовимірні діаграми “концентрація дефектів (носіїв заряду) – хімічний склад” визначають технологічні фактори (умови відпалу), що забезпечують отримання кристалів із наперед заданими властивостями.

Робота виконується в рамках наукового проекту МОН України (реєстраційний номер 0107U006768)

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ AgGaSe₂ – AgIn₅Se₈ ТА Ga₂Se₃ – AgIn₅Se₈**КВАЗИПОТРИЙНОЇ СИСТЕМИ Ag₂Se – Ga₂Se₃ – In₂Se₃**

Олексеюк І. Д., Івашченко І. А., Данилюк І. В.

Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет ім. Лесі Українки,
пр. Волі, 13, 43025, Луцьк, Україна
e-mail: inna.ivashchenko@mail.ru

Дослідження даних систем є важливим етапом при вивченні квазіпотрійної системи Ag₂Se – Ga₂Se₃ – In₂Se₃, в якій очікується утворення великих областей гомогенності на основі бінарних і тернарних халькогенідів.

Для дослідження цих систем було синтезовано 23 зразки з простих речовин прямим однотемпературним методом синтезу. Відпал зразків проводився при 820 К протягом 300 годин, після чого вони загартовувалися у холодну воду. Отримані сплави досліджувалися методами РФА, МСА, ДТА, для окремих зразків вимірювалась мікротвердість.

Система AgGaSe₂ – AgIn₅Se₈. В зразках проходить евтектична взаємодія при 998 К L ↔ α + β, де α – тверді розчини на основі високотемпературної модифікації AgIn₅Se₈; β – тверді розчини на основі AgGaSe₂. При евтектичній температурі протяжність α – твердих розчинів сягає

64 мол. % AgGaSe₂, β – твердих розчинів – 20 мол. % AgIn₅Se₈. При 910 К проходить евтектоїдний розпад α-твердих розчинів α ↔ α' + β, де α' – тверді розчини на основі низькотемпературної модифікації AgIn₅Se₈. Координати евтектичної точки 75 мол. % AgGaSe₂ – 25 мол. % AgIn₅Se₈, координати евтектоїдної точки 40 мол. % AgGaSe₂ – 60 мол. % AgIn₅Se₈.

Протяжність α'-твердих розчинів із тетрагональною структурою (пр. гр. P 42m) трішки зменшується від 30 мол. % AgGaSe₂ при температурі евтектоїдного процесу до 27 мол. % AgGaSe₂ при температурі відпалу. Періоди елементарної комірки в області гомогенності (820 К) змінюються від a = 0,57994(2) нм, c = 1,1622(1) нм для AgIn₅Se₈ до a = 0,57767(2) нм, c = 1,1563(1) нм для зразка складу 30 мол. % AgGaSe₂ – 70 мол. % AgIn₅Se₈, мікротвердість при цьому дещо збільшується від 3,2 ± 0,1 ГПа для AgIn₅Se₈ до 3,5 ± 0,1 ГПа для зразка складу 30 мол. % AgGaSe₂ – 70 мол. % AgIn₅Se₈. Протяжність β-твердих розчинів (пр. гр. I 42d) змінюється з пониженням температури від 18 мол. % AgIn₅Se₈ при 910 К до 15 мол. % AgIn₅Se₈ при температурі відпалу. В області гомогенності (820 К) періоди елементарної комірки зменшуються від a = 0,59807(4) нм, c = 1,0804(3) нм для AgGaSe₂ до a = 0,57789(3) нм, c = 1,1427(1) нм для сплаву складу 80 мол. % AgGaSe₂ – 20 мол. % AgIn₅Se₈. Мікротвердість при цьому змінюється від 4,4 ± 0,1 ГПа для AgGaSe₂ до 3,8 ± 0,1 ГПа для зразка складу 80 мол. % AgGaSe₂ – 20 мол. % AgIn₅Se₈.

Система Ga₂Se₃ – AgIn₅Se₈. В зразках при 1115 К проходить перитектична взаємодія L + γ ↔ α, де γ – тверді розчини на основі Ga₂Se₃, координати перитектичної точки 75 мол. % Ga₂Se₃ – 25 мол. % AgIn₅Se₈. При даній температурі протяжність α – твердих розчинів сягає 80 мол. % AgGaSe₂, β – твердих розчинів 15 мол. % AgIn₅Se₈. При температурі 1030 К між α- та γ-твердими розчинами відбувається перитектоїдна взаємодія α + γ ↔ α', з координатами перитектоїдної точки

50 мол. % Ga₂Se₃ – 50 мол. % AgIn₅Se₈. При цьому протяжність α' – твердих розчинів сягає 60 мол. % Ga₂Se₃, γ – твердих розчинів 26 мол. % AgIn₅Se₈. При 820 К протяжність α' – твердих розчинів становить 45 мол. % Ga₂Se₃, при зміні періодів елементарної комірки від a = 0,57994(2) нм,

c = 1,1622(1) нм для AgIn₅Se₈ до a = 0,56922(3) нм, c = 1,1421(2) нм для зразка складу 50 мол. % Ga₂Se₃ – 50 мол. % AgIn₅Se₈. γ-тверді розчини, що кристалізуються у пр. гр. F 43m, при 820 К мають протяжність 17 мол. % AgIn₅Se₈. В області гомогенності параметри ґратки змінюються від a = 0,5423(4) нм для Ga₂Se₃ до a = 5,5793(2) нм для сплаву складу 80 мол. % Ga₂Se₃ – 20 мол. % AgIn₅Se₈.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Dy-Ag-In ПРИ 600 °С

М. Демчина, Б. Белан, М. Маняко, Я. Каличак

Хімічний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: marta.dem.85@gmail.com

Вивчення взаємодії диспрозію, аргентуму та індію є продовженням досліджень систем РЗМ-М-In, де РЗМ – рідкісноземельний метал, М – перехідний метал. Зразки для дослідження готували сплавленням шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Сплави відпалювали при 600 °С протягом одного місяця. Ізотермічний переріз діаграми стану побудовано за допомогою рентгенофазового (камери РКД-57.3, проміння Сг К) та EDX аналізів. Кристалічну структуру сполук визначено методами порошкової дифракції (ДРОН-2.0М, проміння Fe K α , комплекс програм DBWS-9807 [1] або CSD [2]) та монокристалу (програма CSD [2]).

Нами підтверджено існування усіх відомих бінарних сполук систем, що оточують досліджувану потрійну та тернарних сполук: DyAg_{3,5}In_{2,5} (СТ YbAg₂In₄), DyAg₂In (СТ MnCu₂Al) та Dy₂AgIn₃ (СТ CaIn₂). Фаза зі структурою типу CaIn₂ характеризується областю гомогенності від 37 до 47 ат.% In. На основі бінарної сполуки DyAg зі структурою CsCl (ПГ *Pm-3m*) існує протяжний твердий розчин до 30 ат.% індію; при граничному вмісті індію $a = 3.687(2)$ Å.

Відомо, що сполуки складу РЗМА_{3,5}In_{2,5} знайдені у системах РЗМ-Ag-In (РЗМ = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). Нами, методами порошку та монокристалу, встановлено, що для диспрозію ця фаза існує при складі DyAg₃In₃. Дані порошкової дифракції зібрані при кімнатній температурі з відпаленого сплаву складу Dy₁₅Ag₄₃In₄₂ з використанням синхротронного випромінювання (Materials Science Beamline at the SLS, PSI, $\lambda = 0.49063$ Å). З цього ж зразка відібрано монокристал і знято масив інтенсивностей на монокристалному дифрактометрі Oxford Diffraction Xcalibur 3 (MoK α -випромінювання). Структуру сполуки, як за порошковими так і монокристалними даними, уточнено з допомогою програми CSD [2]. Слід зазначити що уточнені значення періодів комірки за порошковими даними є дещо більшими 15,1472(2) Å ніж отримані при дослідженні монокристала – 15,1010(1) Å, що очевидно свідчить про наявність незначної області гомогенності. У таблиці наведені результати рентгеноструктурного аналізу сплавів системи Dy-Ag-In.

Сполука	ПГ	СТ	Параметри комірки (Å)		R_p , R_{wp} , R , R_w
			a	c	
DyAg _{3,010} In ₃	<i>Im-3</i>	YbAg ₂ In ₄	15.1472(2)	–	0.0792, 0.1031
DyAg _{2,853} In ₃	<i>Im-3</i>	YbAg ₂ In ₄	15.1010(1)	–	0.0423, 0.0433
DyAg ₂ In ¹	<i>Fm-3m</i>	MnCu ₂ Al	6.917(1)	–	0.0224, 0.0299
DyAg ₂ In ²	<i>Fm-3m</i>	MnCu ₂ Al	6.912(2)	–	0.0560, 0.0707
DyAg _{0,7} In _{1,3}	<i>P6₃/mmc</i>	CaIn ₂	4.801(1)	7.081(1)	0.0649, 0.0910
DyAg _{0,8} In _{0,2} ³	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.639(1)	–	0.0492, 0.0627
DyAg _{0,6} In _{0,4} ³	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.653(3)	–	0.0549, 0.0705
DyAg _{0,4} In _{0,6} ³	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.687(2)	–	0.0529, 0.0685

¹ із сплаву складу Dy_{33,3}Ag₅₀In_{16,7}; ² із сплаву складу Dy_{42,5}Ag_{42,5}In₁₅

³ сплави твердого розчину DyAg_{1-x}In_x ($x = 0 - 0.6$)

[1] Program DBWS-9807 – “DBWS-9411 an upgrade of the DBWS Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // *J. Appl. Cryst.* –1995. –V. 28. –P. 366-367.

[2] L.G. Akselrud, Y.N. Grin, P.Y. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii, *Coll. Abstr. 12 Eur. Crystallogr. Meet.* (1989) 155.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ РЗЭ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Дзязько А.Г., Недилько С.А.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет,

ул. Владимирская 60, 01033, г. Киев, dziazko@univ.kiev.ua

Поиск, синтез и исследование новых оксидных соединений с ценными физико-химическими свойствами является актуальной задачей современной неорганической химии.

Многообразие сложных оксидных соединений со структурой перовскита, а также их производных, которые имеют широкий спектр применения в современной науке и технике требует установления взаимосвязи между их составом, кристаллографическим строением и физико-химическими свойствами.

Для решения сложной задачи состав – строение – свойства (ССС) предлагается комплексный подход с применением эмпирических кристаллохимических правил Гольдшмидта [1], Полинга[2], метода смешанных каркасов [3] и др., а также комплекса современного программного обеспечения: GULP, CAESAR, MindLab и др.

Схема нахождения СССР приведена на рисунке.

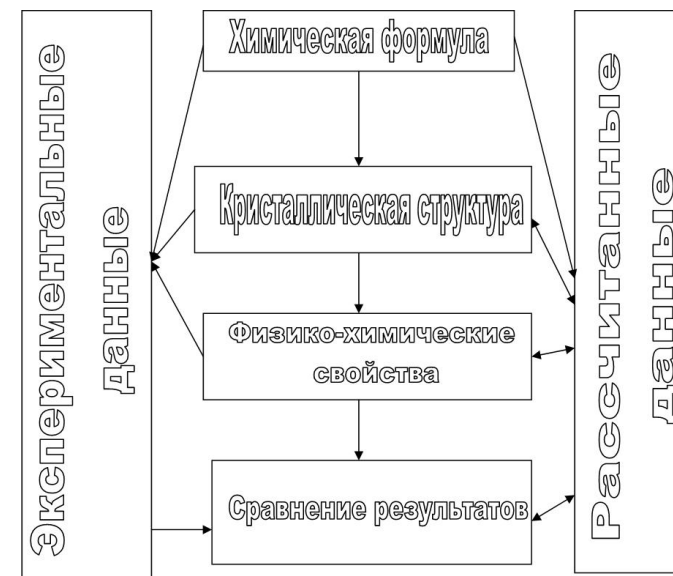


Рисунок 1. Схема нахождения взаимосвязи СССР.

На примере фаз Руддлсдена-Поппера La_{2-x}NiO_{4-δ} (0 ≤ x ≤ 1) показана взаимосвязь между составом, кристаллическим строением и физико-химическими свойствами изученного ряда твердых растворов.

Литература.

- [1.] В.М. Гольдшмидт. Кристаллохимия // ОНТИ, Химтеорет-Ленинград, 1937.- 63 с.
 [2.] L. Pauling. The principles determining the structure of complex ionic crystals // *J. Am. Chem. Soc.*, 1929.- Vol. 51.-№ 4, pp. 1010–1026.
 [3.] А.А. Воронков, В.В. Илюхин, Н.В. Белов. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография, 1975.-Т. 20.-№ 3. С. 556-565.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНОГО
NiCuP₂O₇·3NH₃·3,5H₂O**

¹Жиляк І. Д., ²Копілевич В. А., ²Войтенко Л. В., ²Савченко Д. А., ²Прокопчук Н. М.
¹Уманський національний університет садівництва, Черкаська обл., м. Умань, e-mail
Zhilyak@i.ua

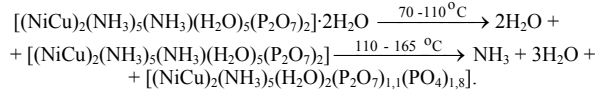
²Національний університет біоресурсів і природокористування, м. Київ,
e-mail natural_nni_director@fwin.nauu.kiev.ua

Вивчення термічних властивостей аморфних та кристалічних фосфатів нікелю і купруму є актуальним, оскільки завдяки методу термічного аналізу встановлюються умови одержання та склад продуктів випалу, які можуть мати унікальні властивості (каталітичні, люмінофорні, пігментні та ін.).

Метою даної роботи є вивчення послідовності термічних перетворень твердого гетерометального аміачного дифосфату нікелю (II) - купруму(II) в умовах динамічного нагрівання.

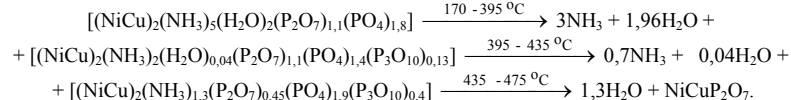
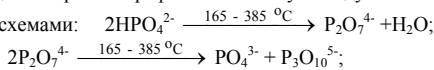
Для досліджень використовували NiCuP₂O₇·3NH₃·3,5H₂O одержаний з водно-аміачних розчинів дифосфатів нікелю і купруму висоловлюванням органічними агентами.

Нагрівання NiCuP₂O₇·3NH₃·3,5H₂O у динамічному режимі здійснювали зі швидкістю підвищення температури печі 5 град·хв⁻¹ в платинових циліндричних тиглях з кришкою. Термоліз солі вивчено в інтервалі 20-700 °С. За даними ДТА і ДТГ процес розкладу супроводжується рядом ендотермічних ефектів з мінімумами при 110, 170, 255, 270, 285, 405 і 440 °С. На ділянці кривої ДТГ в діапазоні 415-485 °С спостерігаються два екзотермічні ефекти з максимумами при 430 і 475 °С. Процес втрати маси складається з трьох основних етапів: 1 – 70-165 °С, 2 – 170-435 °С, 3 – 435-500 °С. За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання NiCuP₂O₇·3NH₃·3,5H₂O встановлено, що на першій стадії розкладання в інтервалі 70-165 °С видаляється в основному тільки вода. При цьому, за даними хроматографії, в зразку, відібраному при 155 °С, частка йону PO₄³⁻ зростає до 44,0% загального вмісту P₂O₅, а йону P₂O₇⁴⁻ - зменшується до 56,0%. Цю стадію процесу можна описати схемою:

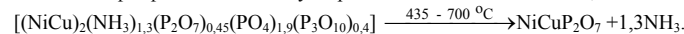


На основі наведеної схеми можна зробити висновок, що при видаленні зовнішньосферної води і 1 моля аміаку, відбувається процес деструкції дифосфатного аніону до монофосфату за рахунок процесу внутрішньомолекулярного гідролізу зв'язку P—O—P: P₂O₇⁴⁻ + H₂O $\xrightarrow{110-165^\circ\text{C}}$ 2HPO₄²⁻.

При подальшому підвищенні температури одночасно відбуваються кілька процесів: поліконденсація монофосфатних аніонів та диспропорціонування дифосфатних аніонів, що супроводжується видаленням із зразку 2,36 моль аміаку і повним видаленням 3,5 моль води. Ці перетворення з урахуванням даних хроматографічного аналізу складу аніонних компонентів можна описати за наступними схемами:



Екзотермічний ефект при 475°С співпадає з початком видалення залишків NH₃ і спрощення поліфосфатних аніонів з утворенням безводного NiCuP₂O₇:



Згідно рентгенометричних даних встановлено, що початкова рентгеноаморфна структура NiCuP₂O₇·3NH₃·3,5H₂O зазнає суттєвих змін при нагріванні. Кінцевим продуктом термолізу (згідно даних РФА) є безводний кристалічний дифосфат нікелю(II) – купруму(II), який утворюється при 700 °С. На основі даних повнопрофільного аналізу дифракційної картини безводного дифосфату NiCuP₂O₇ встановлено його просторову групу C2/m, яка має моноклінний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки: a = 6,680(1) Å, b = 8,178(1) Å, c = 4,502(5) Å, β = 106,87°, V = 235,38 Å³, Z = 2, ρ = 4,19 т/см³, μ = 61,14 см²/г, який ізоструктурний CuZnP₂O₇.

На основі одержаних даних встановлено, що процес термолізу NiCuP₂O₇·3NH₃·3,5H₂O включає декілька етапів та складається з реакцій, які відбуваються послідовно чи одночасно: видалення тільки води; деструкція дифосфатного аніону; поліконденсація фосфатів; утворення безводного дифосфату нікелю(II) – купруму(II).

**ФОРМУВАННЯ РАДИКАЛІВ В ЗАМІЩЕНИХ ГІДРОКСИАПАТИТАХ ПІД ДІЄЮ
РІЗНИХ ТИПІВ ОПРОМІНЕННЯ**

Затовський І.В.*, Городілова Н.О.*, Ворона І.П.***, Слободяник М.С.*, Баран М.П.***, Іщенко С.С.***, Носенко В.В.***

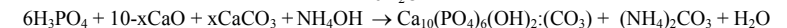
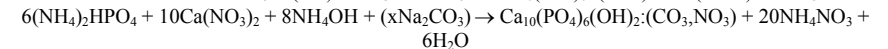
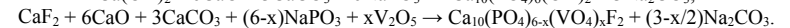
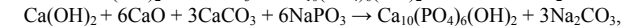
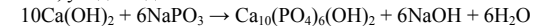
* Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64

** Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
03028, м. Київ, пр. Науки, 45

e-mail: Zvigo@yandex.ru

Цілеспрямоване заміщення та формування певних типів дефектів у фосфатних апатитоподібних матрицях та структурно-споріднених сполук є одним із шляхів створення нових матеріалів на основі фосфатів кальцію. Це стосується вдосконалення біосумісних керамік на базі гідроксипатитів (ГАП), що вже на сьогодні широко використовуються в якості імплантатів кісткової тканини, пошуку нових матеріалів з необхідними люмінесцентними та нелінійно-оптичними властивостями, розробки сорбентів та ін. Перспективним напрямком застосування модифікованих ГАП, зокрема карбонат-вмісних гідроксипатитів, є також їх використання в якості ЕПР дозиметрів. Це зумовлено високою чутливістю таких сполук до радіаційного опромінення, під дією якого в ГАП утворюються радикальні центри. Такі властивості в значній мірі залежать від методів отримання та типів заміщення у матриці ГАП. Відповідно, розробка принципів модифікування та препаративних методик синтезу зазначеного типу сполук є важливою та необхідною задачею сучасної неорганічної хімії та матеріалознавства.

У даній роботі представлено ряд результатів досліджень, що направлені на оптимізацію умов синтезу карбонат-вмісних апатитів з контрольованим хімічним складом та вивченню їх радіаційних дефектів (γ- опромінення) методом ЕПР-спектроскопії. Також розглянуто комбіноване заміщення у матриці ГАП і фторapatитів: аніонних позицій фосфату ванадатом, карбонатом та нітратом, а катіонних стронцієм чи плумбумом. Отримання сполук здійснювали за трьома різними методиками – синтез із сольових розплавів (лужно-карбонатні Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ або лужно-хлоридні NaCl-KCl розплави), співсаджання з розчином і мікрохвильовий синтез, у відповідності зі схемами:



Ідентифікацію отриманих речовин було проведено за даними порошкової рентгенографії та доведено формування саме апатитових типів кристалічних ґраток. Синтезовані сполуки також були охарактеризовані з використанням ІЧ-спектроскопії, що виявило певні кореляції між умовами одержання та інтенсивністю смуг поглинання, які відповідають присутнім PO₄, VO₄, CO₃ та NO₃ групам.

Для ряду зразків, що отримано в умовах співсаджання та мікрохвильового синтезу, було проведено УФ (ртутна лампа високого тиску) та γ- (джерело ⁶⁰Co) опромінення. Проведені дослідження методом ЕПР показали, що під дією зовнішнього електромагнітного опромінення в досліджених ГАП утворюються аніон-радикали CO₂⁻ та NO₃²⁻. Радикали CO₂⁻ в ГАП утворюють два парамагнітні центри аксіальної (1.9970±0.000 і g_L = 2.0027±0.0003) та орторомбічної (g_x = 2.0017±0.0003, g_y = 1.9972±0.0003 і g_z = 2.0031±0.0003) симетрії, співвідношення концентрацій яких залежить від типу опромінення та якості ГАП. Радикали NO₃²⁻ формують декілька парамагнітних центрів з дещо відмінними параметрами, які залежать від типу опромінення матеріалу та наявності домішок, зокрема, карбонату. Визначені радіоспектроскопічні параметри цих центрів в ГАП з різною домішковою підсистемою та вивчена кінетика їх відпаду. Утворення парамагнітних центрів NO₃²⁻ в ГАП під дією УФ випромінювання зареєстроване вперше. Аналіз отриманих результатів показав, що зразки ГАП, які одночасно містять карбонатні та нітратні групи, проявляють досить незвичайні властивості щодо селективної чутливості утворення радикальних центрів під дією зовнішнього опромінення квантами різної енергії.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ НА ПЕРЕРІЗІ $\text{AgSbSe}_2 - \text{SnSe}$

Змій О.Ф., Остап'юк Т.А., Олексюк І.Д., Власюк А.М.

Волинський національний університет ім. Лесі Українки, пр Волі 13, 43000 Луцьк, Україна
zmiv@univer.lutsk.ua

Сполука AgSbSe_2 (Аргентум метаселеностибіт) утворюється у системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$; і має область гомогенності 50 – 62 мол.% Sb_2Se_3 . Вона плавиться конгруентно при 893 К, максимум температури плавлення дещо зміщений в сторону Sb_2Se_3 . AgSbSe_2 кристалізується в кубічній сингонії, пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, структурний тип NaCl ; періоди елементарної комірки: $a = 0,5786$ нм.

Сполука SnSe (Станум моноселенід) плавиться конгруентно при 1153 ± 5 К і володіє поліморфним перетворенням при 807 К. $\alpha - \text{SnSe}$ (низькотемпературна модифікація) кристалізується у ромбічній сингонії, пр. гр. Pbnm , структурний тип SnS ; періоди елементарної комірки: $a = 0,4445$ нм, $b = 1,1501$ нм; $c = 0,4153$ нм. $\beta - \text{SnSe}$ (високотемпературна модифікація) кристалізується також у ромбічній, але базоцентрованої комірки, пр.гр. Cmcm ; періоди елементарної комірки: $a = 0,4410$ нм; $b = 1,1705$ нм; $c = 0,4318$ нм. Слід відзначити, що високотемпературну модифікацію можна розглядати як деформовану комірку структури NaCl шляхом зміщення шарів октаєдрів. Існує, також, припущення, що близько температури плавлення для SnSe можлива ще й третя поліморфна модифікація зі структурою NaCl , по аналогії з GeSe та PbSe . Саме з цих міркувань ми очікували на досліджуваному перерізі значну розчинність компонентів.

Квазібінарна система $\text{AgSbSe}_2 - \text{SnSe}$ досліджувалась на 17 зразках (у повному концентраційному інтервалі) синтезованих з високочистих простих речовин одностатевим методом. Синтез зразків масою 2 г здійснювався у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура при синтезі становила 1270 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 670 К протягом 600 годин; від цієї температури зразки загартовували у воду кімнатної температури. Одержані зразки були компактними, сріблясто-сірими, з металічним блиском. Усі зразки досліджувались методами рентгенофазового аналізу (ДРОН-4-13 із використанням CuK_α - випромінювання) та диференційного термічного аналізу (дериватограф системи Paulik-Paulik-Erdey з двокоординатним самописцем марки Н 307/1).

За результатами проведених досліджень побудована діаграма фазових рівноваг перерізу $\text{AgSbSe}_2 - \text{SnSe}$. Переріз є квазібінарною системою евтектичного типу. На основі сполуки AgSbSe_2 існує велика область твердих розчинів, аж до вмісту 47 мол % AgSbSe_2 . Ліквідус і солідус у цій ділянці діаграми мають незначну різницю температур (13 – 20 К), яка близька до евтектичної температури перерізу.

Спостерігається лінійна зміна періоду a (від 0,5784 до 0,5838 нм.) та об'єму V (від 193,490 до 198,948 nm^3) в межах твердого розчину на основі сполуки AgSbSe_2 , що узгоджується з правилом Вегарда. Найвніть твердого розчину значної протяжності, який є твердим розчином гетеровалентного заміщення без зменшення числа атомів у елементарній комірки, зумовлений не лише близькістю структур взаємодіючих речовин, а ще і близькістю сум атомних радіусів ($r_{\text{Sn}^{2+}} = 2,80$ Å) та ($r_{\text{Ag}^+} + r_{\text{Sb}^{3+}} = 3,75$ Å). Усі три елементи – катіони є елементами одного (V-го) періоду і мало відрізняються за електронегативністю.

СИНТЕЗ І ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\beta\text{-NaCaPO}_4$, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЛАНТАНИДОВ

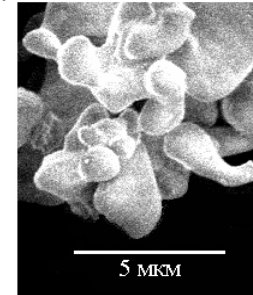
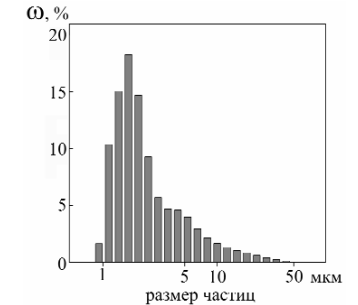
Зубарь Е.В., Ефрюшина Н.П., Доценко В.П.

Физико-химический институт им. А.В. Бозатского НАН Украины,
65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86; e-mail: sselab@ukr.net

Ортофосфат натрия кальция $\beta\text{-NaCaPO}_4$, активированный ионами Eu^{2+} , является перспективным люминофором зеленого цвета свечения для белых светоизлучающих диодов. Это обусловлено благоприятным положением максимума люминесценции ионов Eu^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 504$ нм) в $\beta\text{-NaCaPO}_4$ и ее высокой термической (до 450 К) стабильностью. Однако сведения о люминесцентных свойствах ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} в $\beta\text{-NaCaPO}_4$ имеют противоречивый характер, что связано с зависимостью характера распределения ионов Eu по позициям металлов (Na, Ca) в структуре $\beta\text{-NaCaPO}_4$ от условий синтеза. Вследствие этого надёжная интерпретация люминесцентных свойств $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ требует более детальных исследований. Как правило, $\beta\text{-NaCaPO}_4$ получают путем твердофазных реакций при относительно высокой температуре (950°C) [1,2]. Это приводит к агломерации кристаллитов, в результате чего средний размер частиц конечного продукта превышает 10 мкм, что неблагоприятно сказывается на качестве люминесцентного покрытия.

В настоящей работе люминесцентные материалы на основе $\beta\text{-NaCaPO}_4$ были получены путем термической обработки полученного из водного раствора прекурсора, представляющего собой кристаллогидрат дефектного гидрофосфата кальция $\text{CaH}(\text{Na})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По данным электронной микроскопии и лазерной дифракции синтезированный таким путем $\beta\text{-NaCaPO}_4$ состоит из частиц сферической или сфероподобной формы размером 0.8-5 мкм присутствующих как самостоятельно, так и формирующих агломераты различной формы и размеров (рис. 1,2).

На основе результатов люминесцентных измерений установлено, что ионы Eu^{2+} в $\beta\text{-NaCaPO}_4$ занимают несколько неэквивалентных позиций. Показано, что ионы Eu^{2+} (и Eu^{3+} также) занимают в кристаллической решетке $\beta\text{-NaCaPO}_4$ преимущественно позиции Ca^{2+} . Для выяснения причин, которые обуславливают сравнительно длинноволновое положение максимума люминесценции ионов Eu^{2+} в $\beta\text{-NaCaPO}_4$, нами были изучены люминесцентные свойства ионов Ce^{3+} . Найдено, что значение центроидного сдвига ϵ_s , определённого как энергетический сдвиг барицентра 5d-конфигурации иона Ce^{3+} относительно энергии свободного иона (51230 cm^{-1}), для ионов Ce^{3+} в $\beta\text{-NaCaPO}_4$ (12320 cm^{-1}) является относительно большим по сравнению с ортофосфатами щелочноземельных и редкоземельных элементов. Это позволяет заключить, что значительный сдвиг максимума люминесценции ионов Eu^{2+} в NaCaPO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 504$ нм) в сторону больших λ в сравнении с другими фосфатами ($\lambda_{\text{max}} = 400\text{-}480$ нм) обусловлен относительно высокой степенью ковалентности связи М-О.

Рис. 1. Микрофотография $\beta\text{-NaCaPO}_4$ Рис. 2. Распределение частиц $\beta\text{-NaCaPO}_4$ по размеру

1. Yang Z., Yang G., Wang S., Tian J., Li X., Guo Q., Fu G. // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 1884.
2. Ratnam B.V., Jayasimhadri M., Yoon J., Jang K., Lee H.-S., Yi S.-S., Kim S.H., Jeong J.H. // J. Korean Phys. Soc. 2009. Vol. 55, N 6. P. 2383.

Изоморфные замещения атомов в кристаллах (образование твёрдых растворов замещения) привлекают внимание исследователей, по крайней мере по двум причинам:

- во-первых, при вхождении в структуру атомов других элементов происходит закономерное изменение её характеристик (параметров элементарных ячеек, межatóмных расстояний) обусловленное различием в размерах замещающихся структурных единиц;
- во-вторых, в пределах области гомогенности также закономерно изменяются многие свойства, имеющие практическое значение (каталитические, люминесцентные и т.д.).

Поэтому специалистам, работающим в области материаловедения для создания новых неорганических материалов необходимо знание области растворимости модифицирующих добавок в основном компоненте. Однако такие данные либо отсутствуют, либо рассеяны в литературе во многочисленных справочниках по диаграммам состояния различного типа систем, либо в периодической литературе, что делает весьма затруднительным их поиск.

Нами создана электронная база данных по пределам изоморфных замещений (областях растворимости) бинарных систем. Первоначально в банк включались, в основном, системы на основе оксидов и солей из справочной литературы. Позднее увеличили круг веществ и вели поиск данных из периодической литературы.

Банк представляет набор карточек, содержащих для каждой системы следующие данные: химическая формула, области растворимости, температура, методы исследования, библиография.

CdS-CdTe				
T, °C	Solubility on base, % mol.		Method of investigation	References
	CdS	CdTe		
1000	~20(w)	~80(s)	Differential thermal analysis	[1,2]
1. Твёрдые растворы в полупроводниковых системах/ Справочник.- М.: Наука, 1978.- С.22, 37.				
2. Ohata Okeiichi, Soraie Junju, Tanaka Tetsuro.- Jap. J. Appl. Phys.- 1973.- V.12, №8.- P.1198.				

w – структура вюрцита
s- структура сфалерита

Первоначально база данных проектировалась для предоставления удобного и простого доступа к информации из любого места по сети Internet. Выбор пользователем необходимых химических элементов выполнен с применением интуитивно понятного меню в виде таблицы Менделеева. Предусмотрена возможность использовать несколько режимов поиска: искать выбранный элемент (функция «+») или исключить из результатов выбранный элемент (функция «-»), а также совместная комбинация этих функций. В результате поиска на экран выводится компактный список систем, соответствующий введённым критериям, из которого исследователь может выбрать интересующую его запись и сразу получить доступ к полной информации о данной системе в базе данных по адресу: (<http://www.donnu.edu.ua/chempage/inorg/db/>).

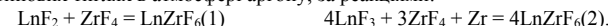
Созданный по данным справочной и периодической литературы компьютерный банк изоморфных замещений содержит более 4000 систем. Получено свидетельство о регистрации авторского права на этот электронный продукт.

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям: прозорості в широкій області інфрачервоного спектру та низькому рівню оптичних втрат багатокомпонентні системи на основі тетрафториду цирконію використовують для виготовлення скла спеціального призначення, світловодів, матеріалів електронної оптики, квантових генераторів.

З метою запобігання переходу у кристалічний стан, покращення оптичних характеристик до складу фторцирконатного скла вводять фториди лужноземельних та рідкоземельних елементів. За структурними характеристиками до фторидів лужноземельних елементів подібні дифториди рідкоземельних елементів, однак інформація про взаємодію їх з тетрафторидом цирконію практично відсутня.

В даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію, а також взаємодія аналогічних трифторидів лантанодів з тетрафторидом цирконію та металічним цирконієм в якості відновника.

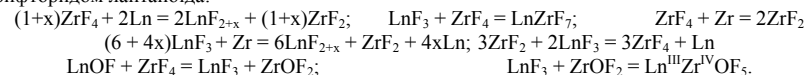
Дослідження взаємодії тетрафториду цирконію з фторидами лантанодів нижчих ступенів окиснення та трифторидом лантаноду (де лантанод (Ln) - Sm, Eu, Tm, Yb) в присутності металічного цирконію проводили методом диференційно-термографічного аналізу (ДТА) в платинових тиглях в атмосфері аргону, за реакціями:



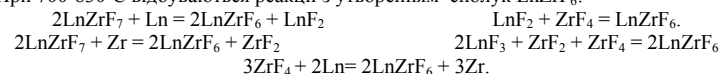
Результати ДТА показали, що взаємодія між компонентами відбувається в інтервалі 300-830°C. При 300-400°C відбувається розклад нестехіометричної фази по реакції 3. При незначному вмісті кисню, крім того, утворюються трифторид і оксофторид (реакція 4):



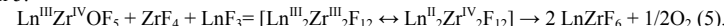
В інтервалі 440-520°C утворюються проміжні фази: LnZrF₇, LnF_{2+x}, ZrF₂, Ln. При цих температурах відбувається взаємодія між оксофторидами і тетрафторидом цирконію та трифторидом лантаноду:



При 700-830°C відбуваються реакції з утворенням сполук LnZrF₆:



В цьому ж температурному інтервалі оксофторцирконат перетворюється в LnZrF₆ по реакції 5:



Рентгенофазові дослідження показали, що сполуки LnZrF₆ (Ln - Sm, Eu, Tm), синтезовані за реакцією (1), кристалізуються в кубічній (сф) надструктурі з параметрами кристалічних ґраток: a = 17,4282 Å, a = 17,3173 Å, a = 16,7348 Å, відповідно, а ітербій – в ромбодрічній gha надструктурі з гексагональним аспектом: a = 14,3028 Å, c = 9,7535 Å (T_{смм.} = 730°C). При підвищенні температури до 800°C утворюється тетрагональна надструктура з параметрами: a = 8,7850 Å, c = 16,7229 Å. РФА зразків, отриманих за реакцією (2), показали, що фторцирконати самарію та ітербію кристалізуються в кубічній (сф) надструктурі з параметрами кристалічних ґраток: a = 17,4780 Å та a = 16,7132 Å, відповідно. Фторцирконати европію та тулію кристалізуються в ромбодрічній надструктурі з гексагональним аспектом: a = 10,7755 Å, c = 20,0620 Å; a = 14,3028 Å, c = 9,7535 Å, відповідно.

ІЧ спектри сполук LnZrF₆ подібні між собою. Основна смуга поглинання спостерігається в області 520-420 см⁻¹. Частоти в області 250-290 і 300-400 см⁻¹ відносяться, відповідно, до асиметричних деформаційних і асиметричних валентних коливань зв'язку Ln-F, а смуги поглинання в областях 420-520 і 570-620 см⁻¹ характерні для валентних коливань місткових та немісткових зв'язків Zr-F, які підтверджують існування що на користь утворення в структурі сполук фторцирконатних поліедрів.

Наявність в електронному спектрі смуги в області 200-400 нм підтверджує присутність в сполуці іону Ln²⁺, а максимум при 980 нм – незначної кількості іону Ln³⁺.

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ В СИСТЕМАХ $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5-x}\text{□}_{4/3-2x}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ НА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ЙОННУ ПРОВІДНІСТЬ.

Кобиланська С.Д., Гавриленко О.М., В'юнов О.І., Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
kobylyanska@rambler.ua

Інтерес до літійпровідних твердих електролітів обумовлений перспективою їх використання в електрохімічних сенсорах, хімічних джерелах струму, електрохромних дисплеях та інших електрохімічних приладах. Наявність значної кількості вакансій і каналів міграції літію в структурах типу дефектного перовскіту систем $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{□}_{4/3-2x}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ дозволило отримати на їх основі матеріали з високими значеннями провідності по ($\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 290 К). Було показано, що в даних системах однією з основних причин зниження величини іонної провідності (σ) поряд зі зменшенням кількості вакансій (\square) при достатньо великій концентрації літію є структурний фактор, який обумовлений розміром каналів міграції (площі найбільш вузького місця - так званої «пляшкової шийки», яка утворена 4 прилеглими кисневими октаедрами). Відомо, що розмір структурного каналу визначається об'ємом елементарної комірки кристалічної решітки ($V_{\text{ок.}}$), який в значній мірі залежить від радіуса іонів підґратки А перовскіту.

Іонна електропровідність визначається концентрацією носіїв заряду, величиною їх заряду та рухливістю. Тому при заміщенні іонів Li^+ іонами Na^+ , з одного боку, концентрація носіїв заряду (іонів Li^+) буде зменшуватися без зміни концентрації структурних вакансій, по яких відбувається провідність, що повинно призводити до пониження величини провідності. З іншого боку, таке заміщення буде призводити до збільшення розмірів каналів провідності, оскільки радіус іона натрію більший, ніж радіус іона літію.

Тому метою даної роботи було дослідження впливу заміщення іонів Li^+ на іони Na^+ в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5-x}\text{□}_{4/3-2x}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ ($0.0 \leq y \leq 0.5$) на структурні особливості та йонну провідність.

Синтез зразків проводили методом твердофазних реакцій. Результати рентгенофазового аналізу спечених зразків показують, що незалежно від вмісту натрію (y), в обох системах утворюються однофазні матеріали зі структурою дефектного перовскіту. У вивченому діапазоні ізовалентних заміщень присутній надструктурний рефлекс 101, що свідчить про додаткове упорядкування структурних вакансій. Збільшення параметрів та об'єму елементарної комірки зі збільшенням у проходить у відповідності з правилом Вегарда через заміщення йонів літію йонами натрію, які мають більший іонний радіус.

При заміщенні літію натрієм у певному концентраційному діапазоні спостерігається ріст іонної провідності порівняно з $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Подальше збільшення вмісту натрію призводило до різкого зниження величини провідності. Причинами цього може бути збільшення каналів міграції за рахунок більшого об'єму кристалічної ґратки, що сприяє зниженню енергії активації іонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5-x}\text{□}_{4/3-2x}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$. З іншого боку, збільшення концентрації іонів Na призводить до зменшення концентрації носіїв заряду (літію) і, отже, до зниження провідності. У результаті дії цих двох конкуруючих ефектів величина літійової провідності в залежності від концентрації іонів натрію проходить через максимум.

ЯМР-дослідження показали, що у досліджуваних системах є 2 типи іонів літію з різною мобільністю, що може бути пов'язано з наявністю в даній системі нееквівалентних кристалографічних площин (площина $z = 0$, де знаходяться іони лантану та вакансії, та площина $z = 1/2$, де є лише вакансії; іони літію при цьому вожуть знаходитись в обох площинах). Інтенсивна центральна лінія на спектрі ЯМР відповідає більш мобільним іонам літію (площина $z = 1/2$), тоді як сателітні переходи на спектрі відповідають менш мобільним іонам літію (площина $z = 0$). Раніше було показано, що при заміщенні іонів Na^+ переважно займають позиції вакансій у площині $z = 0$, що призводить до блокування руху іонів літію у цій площині і, відповідно, до зменшення інтенсивності сателітних переходів. Інтенсивність центральної лінії вказує на збільшення частки більш мобільного літію у збагачених натрієм зразках.

СПОЛУКА В СИСТЕМІ Pr-Ag-Al-GeКозак Р.С.¹, Маняко М.Б.¹, Аксельруд Л.Г.¹, Петрашко А.², Гладішевський Р.Є.¹¹ Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна² Інституті низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тшебятівського РАН, вул. Окульна 2, 50-950 Вроцлав, Польща
e-mail: r-kozak@ukr.net

З метою пошуку тетраарних сполук у системі Pr-Ag-Al-Ge нами методом електродугової плавки синтезовано 11 сплавів простих співвідношень компонентів з невеликим вмістом рідкісноземельного металу (0,125 – 0,222 ат. частки). Термічний відпал зразків проведено при температурі 873 К протягом 720 год. Переважна більшість синтезованих сплавів – багатозонні зразки, що містять фази, які відповідають простим речовинам, бінарним і тернарним сполукам. На дифракційних картинах окремих сплавів присутні відбиття, які не вдалося приписати жодній з відомих сполук. В результаті рентгенівського дослідження, при складі PrAgAlGe_3 виявлено утворення нової тетраарної сполуки.

Для встановлення кристалічної структури сполуки PrAgAlGe_3 відібрано монокристал. Масив експериментальних інтенсивностей отримано на дифрактометрі Oxford Diffraction Xcalibur (проміння $\text{Mo K}\alpha$). Кристалічну структуру PrAgAlGe_3 розшифровано прямими методами за допомогою комплексу програм WinCSD [1]. Координати атомів, еквівалентні та анізотропні параметри зміщення атомів наведено в табл. 1 і 2; уточнений склад сполуки – $\text{PrAg}_{1,00(1)}\text{Al}_{1,00(1)}\text{Ge}_{2,85(1)}$.

Структура сполуки PrAgAlGe_3 належить до нового структурного типу. Ця структура є тетраарною похідною типів ScNi_2Si_3 [2] та UNi_2Si_3 [3] з розщепленням одного з положень атомів малого розміру.

Таблиця 1

Координати та еквівалентні параметри зміщення атомів для $\text{PrAg}_{1,00(1)}\text{Al}_{1,00(1)}\text{Ge}_{2,85(1)}$
(символ Пірсона $I\bar{3}2-8,59$, просторова група $I4/mmm$, $a = 0,42183(6)$, $c = 2,4865(9)$ нм;
 $R = 0,0972$, $wR = 0,0989$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП	$U_{\text{екв.}}$ 10^{-2} нм^2
		x	y	z		
Pr	4e	0	0	0,1423(1)	1	0,0068(5)
Ag	4d	1/2	0	1/4	1	0,0076(9)
Al	4e	0	0	0,4114(7)	1	0,019(4)
Ge1	4e	0	0	0,3165(2)	1	0,016(1)
Ge2	16n	1/2	0,0798(9)	0,0489(2)	0,463(7)	0,010(2)

Таблиця 2

Анізотропні параметри зміщення атомів (10^{-2} нм^2) для $\text{PrAg}_{1,00(1)}\text{Al}_{1,00(1)}\text{Ge}_{2,85(1)}$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr	0,0053(8)	U_{11}	0,0096(9)	0	0	0
Ag	0,005(2)	U_{11}	0,012(2)	0	0	0
Al	0,017(5)	U_{11}	0,024(8)	0	0	0
Ge1	0,009(2)	U_{11}	0,030(3)	0	0	0
Ge2	0,013(3)	0,001(3)	0,015(2)	0	0	- 0,004(2)

[1] Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin Yu.N., Pecharsky V.K., Baumgartner B., Wolfel E. Use of the CSD Program Package for Structure Determination from Powder Data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.

[2] Котур Б.Я., Бодак О.И., Гладішевський Е.И. Кристаллическая структура соединения ScNi_2Si_3 // Кристаллография. 1978. Т. 23, Вып. 1. С. 189–190.

[3] Аксельруд Л.Г., Лисенко Л.О., Ярмолюк Я.П., Гладішевський Є.І. Кристалічна структура сполук UNi_2Si_3 , $\text{UNi}_4\text{Si}_{3,6}$, $\text{ZrNi}_4\text{Si}_{3,6}$, $\text{HfNi}_4\text{Si}_{3,2}$ // Допов. Акад. Наук Укр. РСР. 1977. № 7. С. 657–660.

ВПЛИВ SnSe_2 , Tl_2SnSe_3 ТА Tl_4SnSe_4 НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ TlBiSe_2 І Tl_9BiSe_6

Козьма А.А., Барчій І.С., Переш Є.Ю., Беца В.В., Цигика В.В.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46, м. Ужгород, Україна, 88000

Anton_Kozma@yahoo.com

Тернарні бісмутвмісні сполуки TlBiSe_2 та Tl_9BiSe_6 виявились перспективними термоелектриками [1]. Одним із способів підвищення термоелектричної ефективності матеріалів є одержання на їх основі твердих розчинів. У представлений роботі вивчено вплив сполук SnSe_2 , Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4 , які володіють невисокими термоелектричними показниками [2, 3], на термоелектричні властивості TlBiSe_2 і Tl_9BiSe_6 .

Сплави готували по внутрішнім квазібінарним перерізам квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$; $\text{TlBiSe}_2-\text{SnSe}_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4), $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$. Дані перерізи характеризуються евтектичною взаємодією з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів, для яких визначено межі взаємної розчинності [4].

Термоелектричні властивості досліджували методом Хармана в температурному інтервалі 300–600 K на полікристалічних пресованих зразках у формі циліндра або паралелепіпеда. Склади та максимальні значення коефіцієнта термо-ЕРС (α_{Tmax}) і термоелектричної добротності (Z_{T}) одержаних сплавів наведені в таблиці.

Максимальні значення термоелектричних показників досліджених сплавів

Склад сполуки або граничного твердого розчину	α_{Tmax} , мкВ/град	$Z_{\text{T}} \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹
TlBiSe_2 [1]	-620 (525–570 K)	0,60 (570 K)
$(\text{TlBiSe}_2)_{0,995}(\text{SnSe}_2)_{0,005}$	1700–2000 (466–570 K)	0,90 (543–570 K)
$(\text{TlBiSe}_2)_{0,995}(\text{Tl}_2\text{SnSe}_3)_{0,005}$	-1790 (490 K)	0,85–0,91 (464–515 K)
$(\text{TlBiSe}_2)_{0,995}(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0,005}$	1250 (519–596 K)	0,38–0,46 (466–595 K)
Tl_9BiSe_6 [1]	1630 (570 K)	1,53 (590 K)
$(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0,970}(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0,030}$	1870 (490 K)	1,26–1,38 (462–565 K)
$(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0,995}(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0,005}$	3230 (483 K); 3190 (584 K)	2,75–2,90 (450–590 K)

Вихідна сполука TlBiSe_2 володіє електронною електропровідністю. Введення до її складу станумвмісних компонентів у всіх наведених сплавах збільшує абсолютне значення α_{Tmax} і змінює, в деяких випадках, тип провідності. Наявність Tl_4SnSe_4 знижує Z_{T} відповідного сплаву, що пов'язане зі зниженням електропровідності. Введення SnSe_2 і Tl_2SnSe_3 збільшує Z_{T} приблизно на 50 %. Домішка Tl_2SnSe_3 не впливає на тип електропровідності відповідного твердого розчину, на відміну від Tl_4SnSe_4 .

Твердий розчин на основі Tl_9BiSe_6 з вмістом 0,5 моль.% Tl_4SnSe_4 володіє суттєво вищими значеннями α_{Tmax} і Z_{T} порівняно з вихідними сполуками. Збільшення концентрації Tl_4SnSe_4 до 3 моль.% відчутно погіршує добротність сплаву, що пов'язано зі зниженням α_{Tmax} і підвищенням теплопровідності. Тип електропровідності при цьому не змінюється.

Дослідження показали, що деякі з наведених сплавів перспективні в якості робочих елементів термоелектричних пристроїв.

ЛІТЕРАТУРА

[1] Козьма А.А., Барчій І.С., Переш Є.Ю., Беца В.В., Соломон А.М., Цигика В.В., Сабов М.Ю. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук TlBiSe_2 і Tl_9BiSe_6 // Вісник УжНУ. Серія "Хімія". – 2010. – Вип.23–24. – С. 22–25.

[2] Насибов И.О., Султанов Т.И., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А. Исследование некоторых физических свойств сплавов области твердого раствора в системе $\text{Ce}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ // Неорг. материалы. – 1977. – Т.13, №6. – С. 982–985.

[3] Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переш Є.Ю. Термоелектричні властивості монокристалів сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ та $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$ // Укр. хім. журнал. – 2009. – Т.75, №5. – С. 25–27.

[4] Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.С., Цигика В.В. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ // Укр. хім. журнал. – 2010. – Т.76, №4. – С. 80–84.

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ БІСМУТВІСНОЇ ВТНП КЕРАМІКИ

Корбут І.О.¹, Наумова Д.Д.¹, Неділько С.А.¹, Трачевський В.В.²

1. Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60
2. Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України Київ-142 бульвар Академіка Вернадського, 36 Naumova-Dina@rambler.ru

Одним з важливих напрямків хімії твердого тіла є вивчення твердофазних процесів, що відбуваються в оксидних системах під час термічної обробки. Температурна обробка матеріалу може призводити до твердофазного розпаду без зміни ступенів окислення компонентів або до розпаду з окисленням / відновленням одного з компонентів. Контрольоване проведення процесів твердофазного розпаду є одним з перспективних методів одержання функціональних матеріалів з необхідними властивостями.

Для бісмутових високотемпературних надпровідників характерні високі температури переходу у надпровідний стан і критичні густини струму. Однак численні дослідження цих оксидів виявляють суттєві труднощі в одержанні матеріалів з відтворюваними властивостями. Зокрема, із-за складності катіонного складу, різної рухливості і реакційної здатності катіонів, їхнього неомогеного розподілення в системах відбувається виділення окремих фаз, плавлення, леткість, випаровування ін.

Метою даної роботи є вивчення процесів фазоутворення бісмутвмісної ВТНП кераміки, зокрема для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ (z-кількість активного кисню).

Для зменшення кінетичних утруднень при синтезі однорідного складно оксидного продукту застосовувався багатостадійний метод одержання, зокрема, керамічний метод з попереднім одержанням прекурсору. Одержання однофазного продукту при синтезі $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$, взаємодія вихідних оксидів та карбонатів відбувається дуже повільно в межах 60-100 годин з постійним відбором проб для подальшого аналізу. Фазовий склад визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром).

Термогравіметричні дослідження шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 20-950°C при швидкості нагрівання 5°C на хвилину, охолодження самочинне.

В результаті дослідження дериватограми шихти $\text{CaCO}_3+\text{SrCO}_3+\text{CuO}$ для прекурсору $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ встановлено, що починаючи з 660 С шихта інтенсивно втрачає масу. Даний процес пояснюється тим, що в суміші відбувається розклад карбонатів. Втрата маси при цьому складає $\approx 9\%$. При наступному підвищенні температури починається формування фази $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$.

Термогравіметричні дослідження зразка $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z + \text{Bi}_2\text{O}_3$ показали, що починаючи з ≈ 700 С шихта інтенсивно втрачає масу. Даний процес пояснюється тим, що в суміші присутній легкий компонент бісмут. Втрата маси при цьому складає 1,5 %. При наступному підвищенні температури до 860°C починається формування фази $\text{Bi}_2\text{212}$, а при температурі 880°C починається процес плавлення зразка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$.

Метод ЕПР дозволяє одержати інформацію щодо природи оточення йонів Cu^{2+} . З літератури відомо, що купрум в високотемпературних надпровідниках складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ не дає сигналу в ЕПР спектрах. Сигнали ЕПР в цих системах обумовлені наявністю домішкових фаз. ЕПР спектри записувалися на приладі BRUKER ELEXYS E580.

Наявність в спектрах ЕПР двох компонент свідчить про різну природу оточення йонів Cu^{2+} в структурі фаз. Основна фаза $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ є домінуючою та починає утворюватись вже після першої години взаємодії вихідних речовин. Невелика кількість домішок, яка не фіксується рентгенодифракційними методами дослідження, залишається навіть після 50 годин термообробки (менше 1 %), що, однак, не впливає на електрофізичні властивості кінцевих продуктів.

Отже, нами вивчено можливості процесів фазоутворення при синтезі $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ і встановлено утворення домішкових фаз, зокрема $\text{Bi}2201$, CaCu_2O_3 , CuO та досліджено спектри ЕПР, що зумовлені присутністю дефектів у найближчому оточенні атомів міді (порушеної електронної структури у зв'язках O-Cu-O) в кристалічній решітці ВТНП. Крім того у зразку можуть утворюватися області з дефіцитом кисню, в яких іони Cu^{2+} локалізовані і можуть давати ЕПР сигнал. Чим досконаліше структура надпровідника, тим менше інтенсивність спектру ЕПР йонів Cu^{2+} . Це обумовлено тим, що в зразку ВТНП 3d-стану міді утворюють енергетичну зону, при цьому d-функції делокалізуються, що в свою чергу призводить до різкого збільшення швидкості спін-граткової релаксації, і, як наслідок, спектр ЕПР не можна спостерігати.

МОДЕЛЮВАННЯ КОНТАКТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛІВ У ПРИСУТНОСТІ КОРОЗИВНОГО СЕРЕДОВИЩА

Похмурський В.І., Корній С.А., Копилець В.І.
 Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
 79060, м. Львів, вул. Наукова, 5, E-mail: kornii@ipm.lviv.ua

Для адекватного опису процесів, що протікають у зоні контактної взаємодії двох металів за наявності корозивного середовища, необхідно врахувати геометричну структуру поверхонь цих металів та вплив на них частинки середовища. Тому нами розроблено методку моделювання, яка адекватно описує процеси в такій зоні та дає можливість розрахувати енергію адгезії контактуючих металів із урахуванням зміни електронної структури їх поверхонь внаслідок впливу частинки середовища.

Для квантово-хімічного розрахунку електронної структури контактуючих металів використали кластерний підхід, за яким вдається змоделювати поверхню металу угрупованням атомів (кластером) із урахуванням міжатомної фізико-хімічної взаємодії. Такі моделі враховують хімічну природу та структурний стан поверхні металу, що визначає механізми взаємодії. Для розрахунків використовували симетричні кластери алюмінію, міді (ГЦК-структура), заліза та хрому (ОЦК-структура). Ці метали поширені в трибологічних та контактних взаємодіях.

Моделювали та розраховували геометричну та електронну структуру металічних кластерів з допомогою квантово-хімічних пакетів Morac 2009 [1] і StoBe 2008 [2]. Оптимізували кластерні системи спочатку методом молекулярної механіки MM+, а також стандартним методом молекулярної динаміки з атом-атомними потенціалами Ленард-Джонса, застосовуючи комп'ютерну програму Tinker [3]. Квантово-хімічний розрахунок характеристик побудованих кластерів та контактуючих однорідних та різномірних їх фрагментів виконували напівемпіричним методом PM6, а кінцеві структурні та енергетичні параметри для двох основних рівноважних станів – хемосорбційного та “квазіхімічного” із металічним зв'язком – визначали за методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом GGA і базисним набором LANL2DZ.

Енергетичний ефект об'єднання кластерів (енергія адгезії) визначали за різницею сумарної енергії фрагментів кластерів, віддалі між якими порядку 0,6 nm (кластери не взаємоділяли), і енергії об'єданого кластера, що моделює систему в стані схлоплення. Негативне значення розрахованої енергії відповідає поглинанню енергії, а позитивне – виділенню. Виявлено, що об'єднання кластерів незмінно супроводжується виділенням енергії. Тобто розрахована величина характеризує кількість енергії, що виділилася, і визначає міцність схлоплення між металами. Аналогічні розрахунки виконували у середовищі, яке містило молекули води та гліцерину, а також іони хлору. Таке середовище відповідає реальним умовам протікання трибокорозійних процесів на поверхні металів та сплавів.

На розраховану енергію адгезії суттєво впливає корозивне середовище. Зокрема, молекула води між кластерами зумовлює збільшення енергії адгезії для всіх розглянутих кластерів майже на 9%, тоді як корозійно-активні іони Cl⁻ підвищують її у 1,3–3,8 рази. На нашу думку, такий ріст спричинений тим, що гідратований аніон хлору легко утворює хемосорбційний комплекс з атомами металу, які володіють незначним додатним зарядом, підсилюючи цим енергію взаємодії кластерів металів. З іншого боку, з внесенням молекули гліцерину у міжлощинний простір одночасно із молекулами води енергія адгезії знижується порівняно з тим, коли діють лише молекули води. Це може зумовлювати особлива орієнтація молекул гліцерину на поверхні: гідрофільна частина цих молекул прив'язується до молекул води через міцні водневі зв'язки, тоді як гідрофобна вуглеводнева хемосорбується на поверхні металів, послаблюючи зв'язок молекул води з поверхнею і силу зв'язку між самими поверхнями. З подальшим ускладненням комп'ютерної моделі, зокрема внесенням до молекул води і гліцерину аніонів хлору, енергія адгезії зростає для всіх вибраних металів через відхилення орієнтаційних положень молекул гліцерину, що послаблювали енергію адгезію поверхонь.

Отримані результати в даній роботі можуть бути використані для пояснення на атомно-молекулярному рівні експериментальних даних стосовно процесів та механізмів трибокорозії металів у середовищах.

1. Stewart J. J. P. Morac: a semiempirical molecular orbital program // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 1990. – 4, № 1. – P. 1–105.
2. StoBe2008, Version 3.0. K. Hermann, L. G. M.Pettersson, M. E. Casida et al.
3. <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.

ВПЛИВ ТВЕРДОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ ПІДКЛАДИНКИ НА РУХЛИВІСТЬ ІМОБІЛІЗОВАНИХ НА НІЙ РАДИКАЛІВ

Кукуєва В.В.
 Академія пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиль, м. Черкаси, вул. Онопрієнко, 8,
kukueva@yahoo.com

Галогенпохідні вуглеводнів визнані активними інгібіторами горіння, але з-за озоноруйнівних властивостей їх виробництво і використання суттєво обмежено. Актуальною науковою задачею залишається пошук вогнегасних речовин не менш ефективних але безпечних для навколишнього середовища. Серед таких речовин важливе місце посідають флуоромісні вуглеводні.

Вивчення елементарних хімічних реакцій на поверхні твердого тіла вимагає дослідження взаємодії молекул модифікуючого реагента з активними центрами в процесі хемосорбції. При хімічному модифікуванні утворюються нові активні центри, властивості яких визначатимуться особливостями будови модифікованого шару [1]. Для розв'язання проблеми моделювання електронної структури на поверхні все частіше застосовуються квантово-хімічні підходи, які дозволяють детально проаналізувати зміну в електронних оболонках як модифікуючих молекул, так і структурних компонентів поверхні твердого тіла. Раніше було доведено, що фосфоромісний кремнезем може бути використаний як активна основа для вогнегасних порошоків [2]. В цій роботі досліджується використання підкладки кремнезему для підвищення рухливості імобілізованих на ній галоген-радикалів.

Результати розрахунків деструкції досліджуваних радикалів з поверхні кремнезему і їх відщеплення від об'ємних молекул наведені в таблиці 1.

Енергії розриву зв'язків (Неемпіричний квантово-хімічний розрахунок ХФ/6-31 G*)

Таблиця 1.

№ П.п.	Формула молекули-інгібітора горіння	Енергія розриву зв'язку з утворенням активного радикалу	Брутто-формула поверхневої сполуки на кластері кремнезему	Енергія десорбції (Е, ат.од.)
1.	C ₂ F ₃ Cl ₂ -Br	0,05	[(OH) ₃ Si...Br]	0,002
2.	C ₂ F ₃ ClBr-Cl	0,01	[(OH) ₃ Si...Cl]	0,145
3.	C ₂ F ₂ Cl ₂ Br-F	0,1	[(OH) ₃ Si...F]	0,202

Як видно із результатів розрахунків енергія десорбції активних радикалів від поверхні кремнезему значно нижче, ніж у випадку розриву зв'язків в об'ємних молекулах. Отже доведена теоретично можливість посилення каталітичної активності інгібувальної компоненти молекули вогнегасної речовини, використовуючи в якості підкладки для посилення каталітичної поверхні дисперсного кремнезему.

Література

1. В.В.Кукуєва, А.А.Кириллов, В.В.Лобанов, О.О.Чуйко, Теоретическое исследование активности радикалов, привитых к поверхности кремнезема // *Химия, физика и технология поверхности*. – Выпуск 11-12. Киев, Наукова думка, С. 154-163 (2006).
2. Кукуєва В.В., Богатирьов В.М., Лобанов В.В. «Активна основа для вогнегасних порошоків багатоцільового призначення». - патент U 2008 07963, 2009 рік.

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ La-(Ca, Sr, Ba)-Ni-O

Недилько С.А., Дзязько А.Г., Куличенко В.А.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,

химический факультет, ул. Владимирская, 64, г. Киев, e-mail: v.kulichenko@gmail.com

Сложные оксидные соединения на основе никелатов лантана привлекают внимание к себе благодаря наличию интересных электрофизических, магнитных и каталитических свойств.

В системе La-Ni-O на воздухе образуются соединения ряда $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$), структуру которых можно рассматривать как когерентный синтез слоев $LaNiO_3$ и LaO . La_2NiO_4 и $LaNiO_3$ достаточно легко образуются в обычных условиях синтеза, для получения полиникелатов $La_3Ni_2O_7$ и $La_4Ni_3O_{10}$ необходим длительный отжиг. Среди всех вышерассмотренных фаз, изоморфное замещение изучено только для $LaNiO_3$, La_2NiO_4 и в небольшом интервале замещений для $La_4Ni_3O_{10}$.

В настоящей работе исследованы изоморфное замещение в твердых растворах составов $La_{3-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_2O_{7-δ}$ и $La_{4-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_3O_{10-δ}$, влияние замещения катионов лантана ионами щелочноземельных металлов на физико-химические свойства этих композиций.

Образцы были получены методом совместного осаждения компонентов с последующей прокаливанием шихты при температуре 900°C, после этого полученная шихта измельчалась, прессовалась в таблетки и обжигалась на воздухе при 1000°C в течение 8 часов для достижения равновесного состояния. Полученный материал исследовался химически на содержание активного кислорода, спектроскопически и рентгенографически. Исследованы резистивные характеристики полученных материалов в низкотемпературной области (от комнатной до температур жидкого азота).

Термогравиметрические, ИК-спектроскопические и рентгенографические исследования показали, что разложение шихты происходит в три стадии:

1) разложение гидроксокарбонатных групп, сопровождающееся выделением воды и CO_2 при температурах около 150-160°C;

2) разложение карбонатных групп, сопровождающееся выделением CO_2 при 450-460°C;

кристаллизация композиций при температурах выше 900°C.

По данным рентгенографических исследований и анализа содержания избыточного кислорода, показано, что системам $La_{3-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_2O_{7-δ}$ и $La_{4-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_3O_{10-δ}$ при замещении лантана на щелочноземельные металлы происходит резкая потеря кислорода и образуются тетрагональные фазы, с пространственной группой $I4/mmm$, $La_{1.5-x}Me_xNiO_{3+δ}$ и $La_{1.33-x}Me_xNiO_{3+δ}$. Область существования твердых растворов $La_{3-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_2O_{7-δ}$ при замещении лантана на кальций, стронций и барий находится в интервале ($0 \leq x \leq 0,6/0,8/0,6$). Дальнейшее замещение приводит к распаду твердых растворов.

В системе $La_{4-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_3O_{10-δ}$ максимальное содержание Ca, Sr, Ba $\Delta x=0,5; 0,75; 0,5$. Дальнейший распад идет по схеме аналогичной описанной выше.

Сравнение изоморфной емкости с известными значениями для композиций ряда $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$) показывает линейную зависимость от соотношения La/Ni.

По данным йодометрического анализа полученных образцов $La_{3-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_2O_{7-δ}$ и $La_{4-x}(Ca, Sr, Ba)_xNi_3O_{10-δ}$ наблюдается резкое изменение содержания трехвалентного никеля с ростом степени замещения, тогда как в системе La-Ni-O количество Ni^{3+} плавно возрастает от La_2NiO_4 до $LaNiO_3$. При этом электрическая проводимость никелатов лантана проявляется логарифмическую зависимость от степени окисления никеля в изотермических условиях: $\ln(\sigma) = K \ln(N+)$, где σ -удельная электропроводность, N+- степень окисления никеля. При содержании заместителя больше 20%, наблюдается переход полупроводник-диэлектрик.

Показано, что в системе La-(Ca,Sr,Ba)-Ni-O с уменьшением соотношения Ni/La увеличивается область гомогенности твердых растворов на основе щелочноземельных металлов.

ФАЗОВИ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ $Ag(Cu)_2X-PbX-Ge(Si,Sn)X_2$ ($X = S, Se$)

Левковець С.Л., Когут Ю.М., Піскач Л.В., Парасюк О.В.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

43025, Луцьк, пр. Воли 13; e-mail: yurko@univer.lutsk.ua

Дослідження систем $A^I_2X-PbX-D^{IV}X_2$ ($A^I=Cu, Ag$; $D^{IV}=Si, Ge, Sn$) корисне наявністю в системах потрійних та почетверних сполук, які мають цікаві напівпровідникові властивості та можуть знайти практичне використання як матеріали для оптоелектронних приладів. Вказані системи доповнюють ряд $A^I_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ ($B^{II}=Zn, Cd, Hg$), що вивчаються систематично на нашій кафедрі.

Результати дослідження фазових рівноваг у системах $A^I_2X-PbX-SnX_2$, а також $Ag_2S-PbS-GeS_2$ були раніше опубліковані нами у [1] та [2], відповідно. Тут ми представляємо результати вивчення та порівняння інших систем цього типу.

Для дослідження ізоермічних перерізів $A^I_2X-PbX-D^{IV}X_2$ методом рентгенофазового аналізу було синтезовано від 20 до 30 сплавів на кожен систему. Синтез зразків проводили з високочистих простих речовин одотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах; максимальна температура складала 1270 K; відпал проходив при 670 K. Для Si-вмісних систем сплави з високою часткою SiX_2 (понад 60 мол.%) не досліджували; їх отримання ускладнене незначною різницею між температурами плавлення та кипіння сплавів (до 50 K).

Методом РФА було встановлено існування тетрарних сполук Cu_2PbSi_4 і $Cu_4PbSi_2S_7$, а також фази складу $Ag_{1.25}Pb_{0.875}Si_3S_{5.5}$, у силіцій-умісних системах. У системі $Cu_2S-PbS-GeS_2$ утворюється сполука вмісту $Cu_{0.9}Pb_{1.55}GeS_4$; у системі $Ag_2S-PbSe-GeSe_2$ – сполука $Ag_{0.5}Pb_{1.75}GeSe_4$; у системі $Cu_2Se-PbSe-GeSe_2$ тетрарних сполук не виявлено. Як ми повідомляли раніше, у Sn-вмісних системах тетрарні сполуки не утворюються [1], а в системі $Ag_2S-PbS-GeS_2$ є дві почетверні сполуки складу Ag_2PbGeS_4 та $Ag_{0.5}Pb_{1.75}GeS_4$ [2].

Загальне порівняння тенденцій систем $A^I_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ виявляє, що сполуки типу $A^I_2B^{II}D^{IV}X_4$, які є найбільш типовими для $B^{II}=Zn, Cd, Hg$, утворюються лише у двох випадках – Cu_2PbSi_4 та Ag_2PbGeS_4 . Натомість при цій же концентрації компонента $D^{IV}X_2$ (33,3 мол.%) відзначаємо існування сполук $Ag_{0.5}Pb_{1.75}GeS(Se)_4$ та близької до них за складом $Cu_{0.9}Pb_{1.55}GeS_4$, яка має таку ж кристалічну структуру (кубічна сингонія, просторова група $I\bar{4}3d$).

Найбільш характерними рівновагами є перерізи $A^I_8D^{IV}X_6-B^{II}X$ (за єдиним винятком системи $Cu_2Se-PbSe-SnSe_2$, де сполука родини аргіродиту $A^I_8D^{IV}X_6$ не утворюється). Інші рівноваги ускладнюються існуванням тетрарних сполук всередині концентраційного трикутника системи.

Як приклад, фазові рівноваги у системах $Cu(Ag)_2S-PbS-SiS_2$ при 300 K представлені на рис. 1.

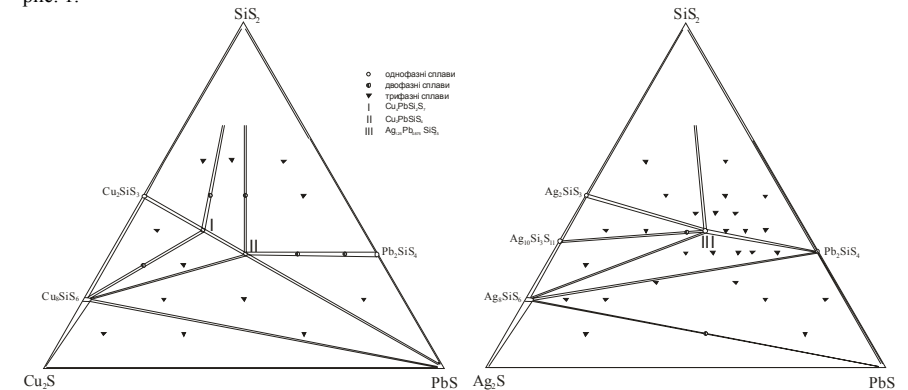


Рис. 1. Фазові рівноваги у системах $Cu_2S-PbS-SiS_2$ та $Ag_2S-PbS-SiS_2$ при 300 K.

[1] Ю.М. Когут, Л.В. Піскач, І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, *Ізотермічні перерізи систем $Ag(Cu)_2X-PbX-SnX_2$ ($X=S, Se$)*, Наук. вісник Волинського держ. ун-ту, Сер. Хім., № 4, 2006, С. 63-66.

[2] Yu. Kogut, A. Fedorchuk, O. Zhbakov, Ya. Romanyuk, I. Kityk, L. Piskach, O. Parasyuk, *Isothermal section of the $Ag_2S-PbS-GeS_2$ system at 300 K and the crystal structure of Ag_2PbGeS_4* , Journal of Alloys and Compounds, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.069.

СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ (РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ) МЕТАЛЛАМИ
Липай М.С.¹, Бирюкова Н.М.², Соколов В.Г.²¹ – *Белорусский государственный университет, г. Минск пр. Независимости д. 4*² – *Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), 220030, Республика Беларусь, г.**Минск, ул. Ленинградская, д.14*

E-mail: sektormed@bsu.by

Химическое осаждение металлов из водных растворов широко используется при решении различных технических задач. Особое значение процессы химического осаждения металлов приобретают для нанесения барьерных и токопроводящих слоев при металлизации труднодоступных участков поверхности диэлектриков и полупроводников (токопроводящие микроканалы) в технологии объемной (трехмерной) интеграции СБИС (3D TSV интегральные схемы).

В работе рассмотрены особенности формирования и свойства тонких никелевых слоев (не более 0,3 мкм), получаемых химическим осаждением из никель-гипофосфитных растворов в присутствии в них примесей солей висмута (олова, индия, лантана), которые соосаждаясь с основным металлом (никелем) значительно улучшают эксплуатационные свойства покрытий. Введение в раствор химического осаждения никеля указанных выше солей металлов в интервале концентраций от $1,5\cdot 9 \times 10^{-4}$ моль/л оказывает значительный стабилизирующий эффект на процесс разложения раствора при повышенных температурах. Наряду с положительным стабилизирующим действием ионы тяжелых металлов значительно замедляют скорость автокаталитического осаждения никеля и при концентрации их более 10^{-3} моль/л приводят к полному ингибированию процесса автокатализа. Установлено, что дополнительное введение в эти растворы некоторых органических веществ из класса полидисульфидов позволяет увеличить интервал концентраций вводимых солей тяжелых металлов при одновременном увеличении скорости осаждения покрытия. С помощью атомно-эмиссионной спектроскопии показано, что из никель-гипофосфитного раствора, который содержит ионы олова (индия, лантана, висмута) и органические добавки класса полидисульфидов получают тонкопленочные покрытия с содержанием от 2,9 ат.% до 6,2 ат.% олова (индия, висмута, лантана).

Исследование физико-механических свойств полученных пленок показало, что столь незначительное соосаждение тяжелых металлов с никелем приводит к значительному улучшению сварки-разварки покрытия, паяемости, микротвердости и коррозионной стойкости, адгезионных свойств. Улучшение физико-механических свойств обусловлено изменением структуры осаждаемых пленок и их рекристаллизации при термообработке.

Исследование фазового состава и микроструктуры пленок на различных стадиях их роста показало, что свежесоосажденные пленки никеля рентгеноаморфны и представляют образование твердого раствора, например, индия или олова, в никеле. В процессе термообработки до 250-270°C степень кристалличности практически не изменяется, но при повышении температуры ($\geq 350^\circ\text{C}$) происходит перераспределение атомов в решетке твердого раствора, связанное с движением вакансий. Этот процесс способствует инициированию распада твердого раствора с образованием новых фаз – интерметаллических соединений. Для пленок, содержащих индий, выделение фазы фосфидов индия и никеля начинается с 280 °С. Степень кристаллизации фосфидов никеля и индия повышается с увеличением температуры до 340°C, а далее происходит образование фазы металлического индия. Аналогичные процессы происходят при прогреве пленок, содержащих олово. Однако в отличие от никель-индиевых пленок термообработка в этом интервале температур не приводит к выделению фазы кристаллического олова. Выделение фаз металлического висмута и лантана при аналогичной термообработке также не наблюдается. Согласно данным оже-спектроскопии соосаждение тяжелых металлов с никелем приводит также к увеличению концентрации соосаждающегося с никелем фосфора с 5-6 до 8,5 ат. %.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что присутствие добавок тяжелых металлов приводит к получению мелкокристаллических осадков, состоящих из частиц с размерами близкими к 20-30 нм и средней концентрацией $2\text{-}3 \times 10^5$ мкм⁻².

В докладе приводятся данные о влиянии соосаждающихся примесей металлов на электрофизические и барьерные свойства никелевых пленок в системе кремний – никель – медь.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ НА КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗАХ СИСТЕМИ $\text{PbTe-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ **Малаховська-Росоха Т.О., Барчій І.С., Сабов М.Ю., Глух О.С.***Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна, 46*

Інтенсивний розвиток електроніки потребує нових матеріалів, які відповідають вимогам сучасної напівпровідникової техніки. Складні телуриди на основі Талію, Стануму, Плюмбуму володіють високими показниками термоелектричних параметрів. Одним із шляхів підвищення їх термоелектричної ефективності за рахунок зменшення теплопровідності є формування твердих розчинів під час ізо- та гетеровалентного заміщення атомів у катіонних і аніонних підгратках, а також збільшення міжфазових поверхонь (композиційні матеріали на основі евтектичних сумішей). Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах дає можливість на науковій основі здійснювати пошук раціональних складів, оптимальних технологічних умов одержання нових матеріалів.

Аналіз літературних даних щодо фізико-хімічної взаємодії в системі PbTe-PbTe вказує на те, що в цій системі існує тернарна сполука Pb_4PbTe_3 з конгруентним характером плавлення (923 К) [1]. Вихідний талій (I) телурид та тернарна сполука Pb_4PbTe_3 утворюють між собою необмежані тверді розчини, що зумовлюється їх ізоструктурністю [2]. Квазіподвійна система $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ характеризується наявністю двох проміжних тернарних сполук складів Pb_6BiTe_6 та PbBiTe_2 , які плавляться конгруентно [3].

Система $\text{Pb}_4\text{PbTe}_3\text{-Pb}_6\text{BiTe}_6$ характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів без екстремальних точок на кривих первинної (ліквідус) та закінчення (солідус) кристалізації сплавів. Утворення неперервного ряду твердих розчинів (I-й тип за Розебомом) зумовлюється ізоструктурністю кристалічних ґраток (I4/mcm) та близькістю параметрів елементарних комірок вихідних тернарних сполук Pb_4PbTe_3 та Pb_6BiTe_6 . Підтвердженням утворення твердих розчинів є неперервна зміна параметрів кристалічної комірки, що добре узгоджується із законом Вегарда. Додатне відхилення від прямолінійної залежності (закон Вегарда) зумовлюється напруженістю кристалічної ґратки, яке виникає при гетеровалентних заміщеннях іонів Pb^{2+} та Bi^{3+} у катіонних підгратках.

Система $\text{Pb}_4\text{PbTe}_3\text{-PbBiTe}_2$ відноситься до V-го типу діаграм стану за Розебомом і характеризується проходженням евтектичного нонваріантного процесу $L \leftrightarrow \alpha + \beta$. У системі утворюються граничні тверді розчини α на основі сполуки Pb_4PbTe_3 , β на основі сполуки PbBiTe_2 . Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів взаємодії перетинаються в евтектичній точці з координатами 36 мол.% PbBiTe_2 , 756 К. При температурі евтектичного перетворення протяжність граничних твердих розчинів складає 15 мол.% (α) та 45 мол.% (β). Із пониженням температури спостерігається звуження областей гомогенності, які при температурі гомогенізую чого відпаду 473 К не перевищують 7 та 25 мол.%, відповідно.

Література

1. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Четчин Р.М. Исследование системы PbTe-PbTe . //Докл. АН СССР. – 1969. - 185, №2.
2. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переш Є.Ю. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі PbTe-PbTe //Вісник УжНУ. Серія Хімія.– 2008.– Випуск 19. –С.8-10
3. Барчій І.Е., Переш Є.Ю., Лазарев В.Б., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах $\text{PbTe(Bi)-Bi}_2\text{Se}_3(\text{Te}_3)$, $\text{Pb}_6\text{Bi-Te}$ и свойства образующихся соединений. //Неорган. материалы. –1988. –Т.24, №11.–С.1791–1795.

НОВІ СПОЛУКИ В СИСТЕМАХ {Tb,Tm}-Cu-Ga

Михалічко О.Б., Токайчук Я.О., Демченко П.Ю., Гладішевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: olegchem@gmail.com

Дослідження фазових рівноваг у потрійних системах R-Cu-Ga (R – рідкісноземельний метал) для пошуку нових інтерметалічних сполук є актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Такі дослідження стають особливо важливими з огляду на багатofункціональність матеріалів, які розробляються на основі сполук рідкісноземельних металів.

До цього часу в потрійних системах R-Cu-Ga (R = Gd-Lu) на ізоконцентрації 16,7 ат.% R були знайдені сполуки зі структурою типу CaCu₅ з R = Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, на ізоконцентрації 10,5 ат.% R – зі структурою типу Th₂Zn₁₇ з R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu та на ізоконцентрації 7,7 ат.% R – зі структурою типу ThMn₁₂ з R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu [1].

Тому своєчасним є встановлення існування в системах {Tb,Tm}-Cu-Ga ще чотирьох нових тернарних сполук, яких не вистачало в рядах ізоструктурних тернарних галідів зі структурами близькоспоріднених типів CaCu₅, Th₂Zn₁₇, ThMn₁₂, для подальшого аналізу їхніх кристалохімічних особливостей.

Зразки для дослідження отримували сплавлянням шихти з компонентів високої чистоти (не менше 99,99 мас.% основного компонента) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Як гетер використовували губчастий титан. Гомогенізуючий відпал здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах (муфельна піч VULCAN A-550) при 600±5°C впродовж 1000 годин з наступним гартуванням в холодній воді без розбивання ампул. Втрати маси під час синтезу зразків не перевищували 0,5 %.

Рентгеноструктурне дослідження синтезованих зразків проводили методом полікристала. Масиви експериментальних дифракційних даних отримували на дифрактометрі STOE STADI P, оснащеного лінійним позиційно-чутливим детектором за схемою модифікованої геометрії Гінье на проходження (проміння Cu K α_1). Уточнення кристалічних структур сполук TbCu_{4,1}Ga_{0,9}, TmCu_{3,6}Ga_{1,4}, TmCu₇Ga₅ та Tm₂Cu_{11,5}Ga_{5,5} проводили методом Рітвельда за допомогою пакету програм FullProf Suite [2].

Кристалграфічні характеристики нових тернарних сполук у системах {Tb,Tm}-Cu-Ga

Сполука	Структурний тип	Символ Пирсона	Просторова група	a, Å	c, Å	R _B	R _I
TbCu _{4,1} Ga _{0,9}	CaCu ₅	hP6	P6/mmm	5,07705(11)	4,13545(10)	0,0349	0,0352
TmCu _{3,6} Ga _{1,4}	CaCu ₅	hP6	P6/mmm	5,03663(14)	4,13279(12)	0,0262	0,0174
Tm ₂ Cu _{11,5} Ga _{5,5}	Th ₂ Zn ₁₇	hR57	R-3m	8,65467(3)	12,64011(4)	0,0655	0,0651
TmCu ₇ Ga ₅	ThMn ₁₂	tI26	I4/mmm	5,14366(6)	4,13279(4)	0,0629	0,0456

[1] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, ASM International, Materials Park, Ohio, 2010.

[2] Rodríguez-Carvajal J., Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter 26 (2001) 12-19.

РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ СИСТЕМ (Fe-Ni-La)_xO_y ТА (Ti-Cu-Ce)_xO_y З ТОКСИЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Байрачний Б.І., Коваленко Ю.І., Мішина О.Б., Борсук О.М.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", yuko_@ukr.net

Складні оксидні системи на основі оксидів заліза, нікелю, кобальту, міді та титану суттєво впливають на швидкість протікання реакцій окиснення монооксиду вуглецю та альдегідів.

Синтез каталізаторів на основі таких оксидів пов'язаний з паралельним протіканням інших реакцій, які впливають на будову і властивості досліджуваних систем.

В роботі досліджено технологічні параметри осадження каталітичних оксидів вказаних металів, отриманих електролізом у вигляді функціональних композиційних покриттів.

Покриття на основі заліза, нікелю та їх сполук отримані осадженням сплавів Fe-Ni з домішками сполук рідкісноземельних металів – лантану, церію, неодиму (у вигляді "мішметалу"). Покриття титанових сплавів нікелем, міддю з домішками сполук лантанодів використано для отримання каталітичних покриттів (Ti, Ni, Ag)_xO_y. Складні оксидні системи можливо отримати шляхом програмованого окиснення цих покриттів.

Синтезовані оксидно-металічні системи, осаджені на стальну або титанову основу, мали вигляд пористих крупнокристалічних покриттів. Включення рідкісноземельних компонентів знаходилось у межах 5 – 20 %. Розміри пор склали 0,5 ÷ 5 мкм. Істинна поверхня покриттів перевищує фізичну в 100 ÷ 150 разів.

Каталітичні властивості синтезованих систем досліджено в реакціях окиснення CO та альдегідів, а також при електролітичному отриманні водню з метою зменшення енергозатрат та екологічної безпеки доквіля. Механізм дії каталітичного покриття полягає в фіксації молекул CO або альдегіду поверхнею оксидної системи з подальшим переносом зарядів та кисню. Кисень також адсорбований поверхнею каталізатора переходить в атомарний стан і взаємодіє з CO або альдегідною групою з утворенням CO₂. Схема реакцій має декілька стадій, одна з яких уповільнена і визначає сумарну швидкість реакції.

В поданій роботі висвітлено електрокаталітичні властивості титаноксидних плівкових матеріалів, отриманих на сплавах титану з домішками нікелю, міді та срібла в воднолужному електролізі синтезу водню та кисню. На основі експериментальних даних та розрахунків складових балансу напруги отримано закономірності, які свідчать, що на таких оксидних системах зменшується перенапряга виділення кисню на 100 ÷ 120 мВ, яка є однією з головних складових балансу напруги на електрохімічному реакторі синтезу кисню та водню. Ці дані свідчать про можливість зменшення витрат на енергетичні параметри електросинтезу.

Титан-нікелеві електродні матеріали можливо використати при вилученні срібла та міді з розведених розчинів гальвано-хімічних виробництв, споруд комунального призначення. Визначено основні кінетичні параметри фізико-хімічної переробки відпрацьованих розчинів з вихідними концентраціями 0,01 ÷ 0,05 г/дм³ та подальшого вилучення міді та срібла до показників гранично допустимих концентрацій цих металів. Комплексний спосіб вилучення міді та срібла включає електролітичне осадження цих металів з подальшим використанням іонно-адсорбційного методу катіонітом.

Таким чином синтезовані матеріали є перспективними при використанні їх у вигляді покриттів з метою покращення екологічної безпеки та енергозбереження в хімічній, аерокосмічній та авіаційній галузях техніки.

Вязкость раствор-расплавной системы является важным ее физико-химическим параметром, изменяя ее величину можно управлять динамическим процессом роста кристаллов из расплава. В работе [1] установлено, что при сверхбыстрой закалке растворов-расплавов на основе бинарных стеклообразующих растворителей BaO-V₂O₃ и BaO-0,6V₂O₃ можно получать наноразмерные магнитные порошки гексаферрита бария (BaFe₁₂O₁₉). После отжига их можно использовать для создания магнитных носителей со сверхвысокой плотностью записи информации.

Нами было показано, что из растворов-расплавов на основе растворителя состава PbO-V₂O₃-BaO-BaF₂ можно получать пленочные и объемные монокристаллы железо-иттриевого граната (Y₃Fe₅O₁₂) и гексаферрита бария-свинца (Ba_{0,75}Pb_{0,25}Fe₁₂O₁₉) [2, 3]. При выполнении ростовых экспериментов применялись достаточно низкие скорости охлаждения (примерно 2,5·10⁻³ град/с), и соответственно, размер выращенных кристаллов примерно составлял 10⁻³-10⁻⁴ м. По своим характеристикам этот четырехкомпонентный растворитель представляет собой стеклообразующий состав. Для получения кристаллического порошка гексаферрита бария и снижения коррозионной активности системы по отношению к платиновому оборудованию из состава растворителя был удален оксид свинца. В результате получен трехкомпонентный растворитель состава V₂O₃-BaO-BaF₂, который плавится в интервале температур 1250–1300 К. Повышенное содержание оксида бора в составе растворителя, привело к увеличению вязкости расплава и склонности системы к стеклованию.

Измерения вязкости выполнялись по вибрационному методу с регистрацией декремента затухания вертикальных гармонических колебаний платинового датчика, который погружался в расплав растворителя, результаты измерений представлены в таблице.

Динамическая вязкость расплавов растворителей общего состава PbO-V₂O₃-BaO-BaF₂

BaO-V ₂ O ₃ *		BaO-0,6V ₂ O ₃ *		PbO-V ₂ O ₃ -BaO-BaF ₂		V ₂ O ₃ -BaO-BaF ₂	
T, K	η, Па·с	T, K	η, Па·с	T, K	η, Па·с	T, K	η, Па·с
1380	0,662	1280	0,650	1180	0,184	1320	0,372
1400	0,580	1300	0,550	1200	0,173	1340	0,345
1440	0,450	1340	0,400	1220	0,161	1360	0,323
1460	0,399	1360	0,343	1240	0,150	1380	0,301
1480	0,355	1380	0,295	1260	0,138	1400	0,275
1500	0,316	1400	0,256	1280	0,127	1420	0,253

* – температурная зависимость вязкости из работы [1].

Склонность расплава растворителя V₂O₃-BaO-BaF₂ к стеклованию была подтверждена высокими значениями динамической вязкости. Имея различные температурные градиенты вязкость трехкомпонентного растворителя близка по величине к значениям вязкости бинарных расплавных систем, особенно составу BaO-0,6V₂O₃ [1]. Результаты выполненного реологического анализа этих расплавных систем показали, что растворы-расплавы на основе растворителя V₂O₃-BaO-BaF₂ можно применять для получения наноразмерных частиц гексаферрита бария методом быстрой закалки.

1. Витинг Л.М., Хасанов В.В., Бурцева О.Г. и др. // Вестник Моск. ун-та, Сер. 2: Химия.– 2000.– Т.41–№1 – С. 37-38.
2. Моренко В.В., Лыгина Е.С., Марченко В.И. и др. // Укр. Хим. Журн.– 2009. – Т.75.–№8. – С.98-100.
3. Моренко В.В. // Вісник ДонНУ, Сер.А: Природні науки. – 2009. – Вип.1. – С.278-281.

Cd_{1-x}Zn_xTe (CZT) є важливим напівпровідниковим матеріалом для використання як детектора рентгенівського та γ-випромінювання за кімнатної температури. Одним із методів покращення якості детекторів є післяростова висотемпературна термо-обробка зразків CZT під тиском пари Cd, Zn чи Te. Така термообробка дозволяє усувати включення другої фази, які присутні у кристалах. Зазвичай дослідження впливу відпалів проводять, вимірюючи електричні та оптичні параметри зразків до і після відпалів. Проте набагато ефективніше отримувати інформацію про зміну електричних властивостей матеріалу безпосередньо під час термообробки, визначаючи концентрацію носіїв заряду та їх рухливість при високих температурах. Вимірювання ефекту Холла проводили при 500-1200 К шестизондовим методом у двозонній печі під контрольованим тиском пари кадмію.

Під час досліджень зразків CZT з вмістом Zn ~10% та слабо легованих Індієм, було помічено різкі стрибки провідності, концентрації та рухливості носіїв заряду, які відбуваються при ~770 К (Рис.1). Деколи ці зміни відбувалися практично одразу, а деколи через декілька годин після досягнення температури ~770 К. Концентрація носіїв заряду після таких стрибків зростала на 1,5-2 порядки. Рухливість носіїв заряду також зазнавала різких змін, проте поверталася до попередніх значень через деякий час. В літературі подібний феномен не описаний.

На рисунку 1 видно стрибок електропровідності на 1.3 порядки та концентрації електронів майже на 2 порядки у зразку Cd_{1-x}Zn_xTe. Під час витримки при 750 К електропровідність, концентрація та рухливість носіїв суттєво не змінювалася, проте після годинної витримки при 780 К відбувався різкий стрибок їх значень. При цьому значення рухливості досить швидко застabilізувалися до стану, близького до початкового, а значення концентрації електронів та провідності залишилися високими.

Основною причиною такого стрибка може бути розчинення включень другої фази на основі надлишку Телуру та наступна дифузія неконтрольованих домішок з цих включень у ґратку CZT.

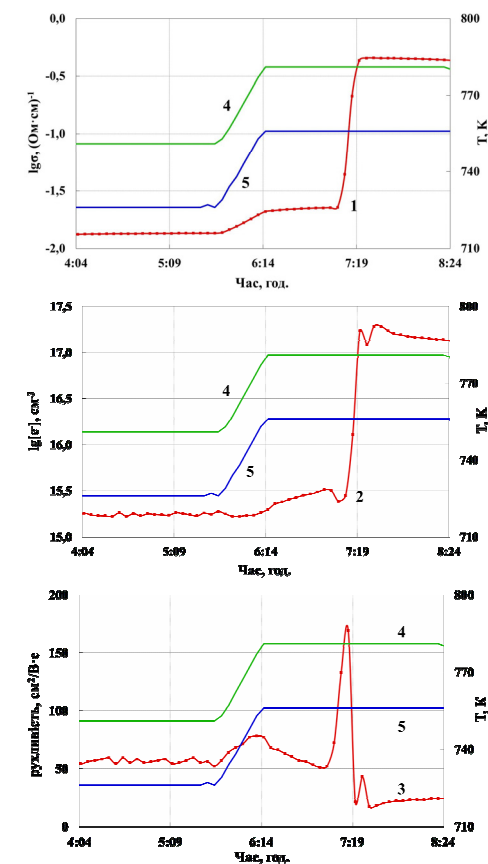


Рис. 1. Часові залежності електропровідності (1), концентрації (2) та рухливості (3) носіїв заряду від температури (4) для зразка Cd_{1-x}Zn_xTe:In під тиском пари Cd (5 – T_{Cd})

СИСТЕМИ La-{Sb, Bi}-In

Кравець О.Б., Ничипорук Г.П., Заремба В.І.
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

Методами рентгеноструктурного аналізу та електронної скануючої мікроскопії досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах La-Sb-In і La-Bi-In та побудовано ізомермічні перерізи їхніх діаграм стану при 870 К та 670 К відповідно.

У системі La-Sb-In при температурі дослідження підтверджено існування тернарної сполуки $\text{LaSb}_2\text{In}_{0,8}$ (власний структурний тип, ПГ $P2_1/m$). Уточнені періоди елементарної комірки (дифрактометр ДРОН-2.0М, FeK_α -випромінювання): $a = 0,4421(1)$, $b = 0,4431(1)$, $c = 1,1758(1)$ нм, $\beta = 98,74(1)^\circ$ добре узгоджуються з даними авторів [1]. За результатами рентгенівського фазового аналізу вперше виявлено існування тернарних сполук складів $\sim\text{La}_{0,20}\text{Sb}_{0,45}\text{In}_{0,35}$ і $\sim\text{La}_{0,63}\text{Sb}_{0,12}\text{In}_{0,25}$ з невідомою структурою, склади яких підтверджено даними EDX аналізу шліфів (електронний мікроскоп PEMMA-102-02).

У системі La-Bi-In при 670 К за результати рентгенівського аналізу тернарні сполуки не утворюються і не спостерігається розчинність третього компонента у бінарних сполуках.

Згідно даних EDX аналізу (електронний мікроскоп PEMMA-102-02) шліфів встановлено існування тернарних сполук складів $\sim\text{La}_{0,40}\text{Bi}_{0,40}\text{In}_{0,20}$ і $\sim\text{La}_{0,50}\text{Bi}_{0,20}\text{In}_{0,30}$. Невідповідність результатів, можливо, пов'язана з високою хімічною активністю зразків, особливо у вигляді порошоків, які назвичайно швидко окиснюються або гідролізують на повітрі.

Вивчені системи значно відрізняються від досліджених раніше систем La-{Si, Ge}-In [2] як за характером взаємодії, так і за кількістю тернарних сполук.

[1] Ferguson M.J., Ellenwood R.E., Mar A. // Inorg. Chem. 1999. Vol.38, P.4503-4509.

[2] Ничипорук Г., Заремба В., Каличак Я. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. №41, С.49-54.

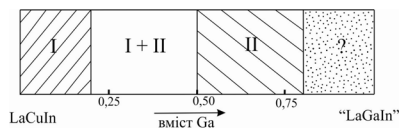
ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}$ ($x = 0 \div 0,8$)

Домінюк Н.І.^{1,2}, Ничипорук Г.П.¹, Родевальд У.², Пьоттген Р.², Заремба В.І.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
²Інститут неорганічної та аналітичної хімії,
Кореништрассе 30, D-48149 Мюнстер, Німеччина
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

Методами рентгенівського фазового та EDX аналізів досліджено взаємодію компонентів у системі $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}$ ($x = 0 \div 0,8$) при 870 К з метою встановлення характеру взаємодії та типу розчинності при замінні d -елемента (Cu) p -елементом (Ga) у сполуці LaCuIn [1] з структурою типу ZrNiAl [2].

Результати фазового аналізу зразків системи $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}$ ($x = 0 \div 0,8$) (камера Гінье, CuK_α – випромінювання) в поєднанні даними EDX аналізу шліфів (скануючий електронний мікроскоп Leica 420i) вказали на складний характер взаємодії та існування двох протяжних твердих розчинів заміщення в досліджуваній системі. В концентраційному інтервалі $\text{LaCu}_{1,0-0,8}\text{Ga}_{0,0-0,2}\text{In}$ реалізується структурний тип ZrNiAl (ПГ $P-62m$): $a = 7,55 - 7,521(2)$, $c = 4,28 - 4,304(1)$ Å, а при складі $\text{LaCu}_{0,5-0,2}\text{Ga}_{0,5-0,8}\text{In}$ – структурний тип ScAuSi [3] (ПГ $P-6m2$): $a = 4,731-4,785(1)$, $c = 7,830-7,911(2)$ Å.



I - область існування сполуки з структурою типу ZrNiAl
II - область існування сполуки з структурою типу ScAuSi
I+II - двофазна область
? - недосліджена область

Результати фазового аналізу були підтвержені дослідженням кристалічної структури монокристалу (автодифрактометр STOE IPDS II, MoK_α – випромінювання), отриманого з сплаву складу $\text{LaCu}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{In} - \text{LaCu}_{0,235}\text{Ga}_{0,795}\text{In}_{0,970}$, стр. тип ScAuSi , ПГ $P-6m2$, $a = 4,7249(7)$, $c = 7,8652(16)$ Å, $R1 = 0,0372$ для 158 відбиттів hkl .

[1] Дмытрах О.В., Калычак Я.М. // Изв. АН СССР, Металлы. 1990. №6. С. 197–199.

[2] Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Мельник Е.В. // Допов. Акад. Наук Укр. РСР. 1967. №8. С. 750–753.

[3] Fornasini M.L., Iandelli A., Pani M. // J. Alloys Comp. 1992. Vol. 187. P. 243–247.

СИНТЕЗ, ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕРІЇ ФОСФАТО-ТАНТАЛАТІВ ЗАГАЛЬНОГО СКЛАДУ $A_{1/3}A'_{2/3}\text{Ta}_2\text{PO}_8$

($A - \text{Li, Na, K, Ag}$; $A' - \text{Na, K}$)

Одинець С.В.¹, Бабарик А.А.¹, Баумер В.М.², Просвірін А.Л.³, Слободяник М.С.¹, Шишкін О.В.², Оселедчик Ю.С.³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64,
e-mail: Odinets_Eugen@i.ua

²НТК «Інститут монокристалів» НАН України
61001, Харків, пр. Леніна, 60, Україна

³Запорізька Державна Інженерна Академія
69006, Запоріжжя, пр. Леніна, 226, Україна

Нелінійно-оптичний ефект, який проявляють фосфатні матеріали KH_2PO_4 (KDP) і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), обумовлений ефектом поляризації зв'язків аніонної підгратки та механізмом впорядкування-розупорядкування. У випадку LiNbO_3 (LN), KTaO_3 (KT) та $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) оптичні властивості тісно пов'язують з деформацією октаедричних елементів структури MO_6 ($M = \text{Nb, Ta}$), виникнення вищезгаданої структурної деформації пояснюється ефектом Яна-Теллера другого порядку. Одним із прикладів прояву синергетичного ефекту поєднання структурних елементів можна вважати матеріали на основі групи сполук AMOXO_4 ($A - \text{H, Na, Li, K, Rb, Cs, Tl, NH}_4$; $M - \text{Ti, V, Ge, Ga, Zr, Nb, Sn}$; $X - \text{P або As}$) [1], які поряд із значною ефективністю ГДГ, ОПП процесів, володіють високими коефіцієнтами прозорості, широким частотним діапазоном фазового синхронізму, хімічною та температурною стійкістю в умовах високоенергетичного лазерного опромінення. Використовуючи принцип поєднання функціональних структурних елементів для створення нелінійно-оптичних матеріалів, складні фосфати ніобію і танталу є перспективними щодо застосування в даній галузі.

В роботі повідомляється про синтез, особливості будови та нелінійно-оптичні властивості серії фосфато-танталатів загального складу $A_{1/3}A'_{2/3}\text{Ta}_2\text{PO}_8$ ($A - \text{Li, Na, K, Ag}$; $A' - \text{Na, K}$). Синтез монокристалів сполук здійснювали методами розчин-розплавної кристалізації в лужно-молібдатному середовищі та шляхом йонного обміну у розплавах нітратів одновалентних металів. Як результат були знайдені та експериментально оптимізовані області кристалізації складних фосфатів NaTa_2PO_8 і KTa_2PO_8 (середній розмір монокристалів отриманих у режимі спонтанної кристалізації ~ 4 мм). Встановлено, що тверді розчини заміщення складу $A_{1/3}K_{2/3}\text{Ta}_2\text{PO}_8$ ($A - \text{Li, Na}$) можна отримати розчин-розплавною кристалізацією в системах $(\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O})\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ і йонним обміном в середовищі MNO_3 ($M - \text{Li, Na}$), тоді як $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}\text{Ta}_2\text{PO}_8$ вдалось синтезувати лише йонним обміном. Отримані сполуки охарактеризовано за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття, рентгенофазового аналізу полікристалічних зразків та РСА.

Мотив кристалічної структури сполук вказаного ряду генеалогічно пов'язаний з гексагональними вольфрамовими бронзами (ГВБ). В тривимірному каркасі цих сполук присутні атоми одновалентних металів двох сортів. Позиції A розташовані в порожнинах сформованих з верхинно-з'єднаних штабів $[6\text{TaO}_6 + 3\text{PO}_4]$, а катіони A' заповнюють наскрізні гексагональні тунелі. Встановлено, що йонний обмін атомів калію на Li, Na або Ag відбувається селективно в позиціях A , що свідчить про виключно каркасоутворюючу роль атомів A' .

За аналізом сигналу ГДГ (методика Куртца-Пері) монодисперсних кристалічних зразків сполук $A_{1/3}K_{2/3}\text{Ta}_2\text{PO}_8$ синтезованих розчин-розплавним методом спостерігається лінійне зростання середньої інтенсивності вторинної гармоніки в ряду $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$, тоді як для зразків отриманих йонним обміном встановлений порядок є інверсним. Співставлення величини сигналу літій-вмісного зразка відносно $\alpha\text{-SiO}_2$ демонструє ефективність ГДГ на рівні BaB_2O_4 .

[1] M. Yashima, T. Komatsu, Order-disorder and displative components in the ferroelectric-paraelectric phase transition of potassium titanyl phosphate KTiOPO_4 // Chem. Commun. – 2009. – 1070–1072.

СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{LaZn}_{1,436}\text{Sn}_2$

Ощиповський І.В., Павлюк В.В., Зелінська О.Я.

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, pavlyuk@franko.lviv.ua, romaniuk@ua.fm

Багатокомпонентні сплави на основі рідкісноземельних і перехідних металів широко застосовуються в накопичувачах водню й металогібридних джерелах струму, а також для виготовлення магнітних матеріалів [1, 2]. Під час систематичного вивчення сплавів систем РЗМ–Zn–Sn ми виявили нову інтерметалічну сполуку $\sim\text{LaZn}_2\text{Sn}_2$, результати дослідження якої наводимо у цій праці.

Монокристал для дослідження був відібраний зі сплаву складу LaZn_2Sn_2 , виготовленого спіканням порошоків LaSn_2 та Zn у співвідношенні 1:2 при 600°C . Масив даних для кристалографічних розрахунків отримано на автоматичному монокристалльному дифрактометрі Bruker Карра APEX II (Мо Ка – випромінювання). Розшифрування і уточнення структури сполуки проведено прямими методами за допомогою програм SHELX-97 [3], Jana2006 [4]. Уточнення координат, теплових параметрів і заселеності позицій здійснено в анізотропному наближенні до $R_F = 0,0224$, $R_w = 0,0585$ (див. таблицю).

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що виявлена сполука має склад $\text{LaZn}_{1,436}\text{Sn}_2$ і кристалізується у власному структурному типі ($P4/nmm$, $IT12-1,128$, $a = 0,4498(1)$ нм, $c = 1,0556(3)$ нм, $Z = 2$). Кристалічна структура є досить розупорядкованою, і може бути розглянута як усереднена від типів CaBe_2Ge_2 [5] і HfCuSi_2 [6]. Розупорядкування спостерігається в кристалографічних положеннях $2c$ вздовж осей четвертого порядку, які заселяють атоми Sn_2 , $\text{Sn}2'$ і Zn_2 . Атоми $\text{Zn}1$ мають координаційний многогранник у вигляді деформованого кубооктаедра ($\text{KЧ} = 12$), атоми $\text{Sn}1$ – тригональної призми з двома додатковими атомами ($\text{KЧ} = 8$) або деформованого кубооктаедра. Для атомів у розщеплених позиціях характерний координаційний многогранник у вигляді тетрагональної антипризми ($\text{Sn}2'$) або її похідних (Sn_2 , Zn_2). Той факт, що атоми Sn з більшим атомним радіусом ($r_{\text{Sn}} = 0,145$ нм) мають менше KЧ порівняно з атомами Zn з меншим атомним радіусом ($r_{\text{Zn}} = 0,133$ нм), може свідчити про наявність ковалентної складової у хімічному зв'язку цієї сполуки.

Таблиця

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки $\text{LaZn}_{1,436}\text{Sn}_2$

Атом	П С Т	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо}} \cdot 10^2$, нм ²	КЗП
La1	2c	1/4	1/4	0,7502(1)	0,0079(3)	1
Zn1	2a	3/4	1/4	0	0,0304(6)	1
Sn2	2c	1/4	1/4	0,1240(4)	0,0095(8)	0,43 6(8)
Sn2'	2c	1/4	1/4	0,1781(4)	0,0171(1 0)	0,56 4(8)
Sn1	2b	3/4	1/4	1/2	0,0238(3)	1
Zn2	2c	1/4	1/4	0,3705(4)	0,0158(1 2)	0,43 6(8)

- Besenhard J.O. Handbook of Battery Materials. – Willey-VCH, 1999.
- Szytula A. Magnetic properties of ternary intermetallic rare-earth compounds, In: Handbook of Magnetic Materials (Ed. Buschow K.H.J.), Elsevier Science B.V., 1991. – Vol.6. – P. 85-180.
- Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1997.
- Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana2006. Structure Determination Software Programs. – Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- Eisenmann B., May N., Müller W., Schäfer H. Eine neue strukturelle Variante des BaAl_4 -Typs: Der CaBe_2Ge_2 -Typ // Z. Naturforsch. – 1972. – Vol. 25b. – P. 1155-1157.
- Андрухів Л.С., Лисенко Л.О., Ярмолюк Я.П., Гладішевський Є.І. Про кристалічну структуру сполук HfCuSi_2 , HfCuGe_2 , ZrCuSi_2 та ZrCuGe_2 // Доп. Акад. Наук УРСР, Сер. А. – 1975. – С. 645-648.

ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ КРИСТАЛІВ Bi_2Te_3 ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ТРАВІЛЬНИМИ РОЗЧИНАМИ СИСТЕМИ $\text{HNO}_3\text{--HCl}$

Павлович І.І., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Стратійчук І.Б.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лащарьова НАН України, пр. Науки 41, м. Київ, e-mail tomashyk@isp.kiev.ua

В роботі досліджено характер хімічного розчинення кристалів Bi_2Te_3 та твердих розчинів $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ n -типу і $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ p -типу провідності в розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ та вивчено стан поверхні після травлення методами металографічного аналізу. Кристалічні зразки Bi_2Te_3 , n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ і p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ були вирощені методом вертикальної зонної плавки з компонентів, чистота яких становила: Bi (ВІ-000), Te (ТВ-Ч), Sb (СУ-000), Se (ос.ч 17-4). Експерименти проводили за використанням методики диску, що обертається, на установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП) при $T = 293$ К та швидкості обертання диску в межах $\gamma = 36\text{--}120$ хв^{-1} . Швидкість розчинення кристалів визначали за різницею товщини зразків до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ІМІГП з точністю ± 1 мкм. Травники готували за використанням 70 %-ої HNO_3 та 36,6%-ої HCl (всі реактиви ос.ч.) безпосередньо перед їх застосуванням, після чого їх витримували 80-120 хв для встановлення хімічної рівноваги в розчині. Досліджені склади травильних сумішей, їх поліруючі властивості та швидкості травлення ($v_{\text{тп}}$) зразків подано у таблиці ($T = 293$ К, $\gamma = 86$ хв^{-1}).

№	$\text{HNO}_3\text{:HCl}$ (об. %)	Швидкість травлення, ($v_{\text{тп}}$), мкм/хв		
		Bi_2Te_3	n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$	p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$
Поліруючі травники				
1	10:90	11,5	4,4	11,2
2	15:85	15,3	10,7	15,8
3	20:80	19,3	7,0	19,8
4	25:75	20,0	16,3	26,3
5	30:70	23,0	5,0	16,0
6	35:65	9,2	9,7	8,3
7	40:60	8,0	8,2	5,7
8	45:55	20,7	17,0	13,3
9	50:50	21	7,3	12
10	55:45	13,3	12,0	15
11	60:40	4,0	5,7	3,3
12	65:35	35,3	88,0	71
13	80:20	14,3	4,7	7,3
Неполіруючі травники				
14	70:30	4,8	4,3	4,6
15	75:25	7,2	7,8	5,8
16	85:15	2,5	2,3	4,0
17	90:10	8,3	4,5	1,8
18	100:0	1,2	1,0	0,3

Приведені склади травильних композицій № 1-13 є поліруючими для всіх досліджених зразків ($v_{\text{тп}}$ змінюється в межах 3,3-88 мкм/хв), причому найбільшою швидкістю травлення буде в розчині №12 при вмісті 65об.% HNO_3 – 35 об.% HCl , що відповідає складу «царської водки».

Встановлено, що процес розчинення вказаних матеріалів в поліруючих травниках $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ лімітується дифузійними стадіями, оскільки розрахована уявна енергія активації процесу не перевищує $E_a = 30$ кДж/моль. Це підтверджується і даними, отриманими із залежностей швидкостей розчинення від швидкості обертання диску.

Результати металографічного аналізу поверхні зразків, одержаної в результаті травлення розробленими поліруючими травниками, показали перспективність їх використання для ХДП поверхні досліджуваних зразків термоелектричних матеріалів. Після хімічної обробки зразки необхідно зразу ж промивати водним розчином натрій тіосульфату та деіонізованою водою.

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭФФЕКТА ПТКС В СВИНЕЦСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

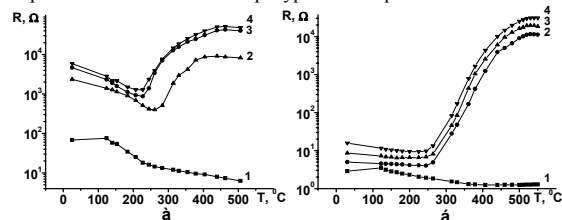
Плутенко Т.А., Вьюнов О.И., Янчевский О.З.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
проспект Академика Палладина, 32/34, 03142-Киев, Украина,
vynov@ionc.kiev.ua

Материалы, проявляющие эффект позитивного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) находят широкое применение в качестве датчиков температуры, плавких предохранителей, переключателей и т.п. В титанате бария, легированном редкоземельными элементами, эффект ПТКС наблюдается при температуре Кюри (120°C). При добавлении к титанату бария титаната свинца температура фазового перехода повышается. Однако летучесть свинца при высоких температурах приводит к низкой плотности получаемой керамики и препятствует получению образцов с высокой температурой фазового перехода. Ранее нами было показано, что использование стеклообразующей добавки $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PbO-SiO}_2$ (BPS) значительно снижает температуру спекания керамики, при этом плотность керамики возрастает. В то же время известно, что керамика с эффектом ПТКС характеризуется электрически неоднородной структурой зерен. В частности, по электрическим характеристикам отличаются объем зерна, граница зерна, а также приграничный слой. Однако литературные данные об изучении и влиянии электрически неоднородной структуры зерна на эффект ПТКС в данной системе материалов отсутствуют.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния различных областей зерна на ПТКС эффект в материалах системы $(\text{Ba}, \text{Y}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ с разной концентрацией стеклообразующей добавки.

При этом синтез твердых растворов на основе титанатов бария-свинца проводили методом твердофазных реакций, используя BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 и PbTiO_3 . Спекание проводили на воздухе в интервале температур 1100-1300°C. Для снижения потерь свинца при спекании керамики к твердым растворам добавляли стеклообразующую добавку BPS. Методом рентгенофазового анализа контролировали однофазность продукта синтеза. С помощью полнопрофильного анализа Ритвелда проводили контроль потерь свинца при спекании. Полученные материалы были исследованы с помощью метода комплексного импеданса в широком частотном и температурном интервалах.



Температурная зависимость сопротивления объема зерна (1), приграничного слоя (2), границы зерна (3) и полное сопротивление (4) для керамических образцов $\text{Ba}_{0.645}\text{Y}_{0.005}\text{Pb}_{0.35}\text{TiO}_3$ (а) и $\text{Ba}_{0.645}\text{Y}_{0.005}\text{Pb}_{0.35}\text{TiO}_3$ (6% BPS) (б)

В результате исследования было показано, что основной вклад в эффект ПТКС материалов с добавлением и без добавления стекла вносят как граница зерна, так и приграничная область. В ходе исследований было установлено значительное влияние стеклообразующей добавки на характеристики эффекта ПТКС. В частности, с ростом концентрации стекла наблюдается увеличение влияния приграничной зоны на эффект ПТКС.

Было обнаружено, что с увеличением содержания стекла наблюдается повышение кратности изменения сопротивления и температуры Кюри, что можно объяснить снижением потерь свинца вследствие понижения температуры спекания керамики. В то же время при увеличении содержания свинца в основной фазе кратность изменения сопротивления снижается и увеличивается влияние приграничной зоны на эффект ПТКС.

Обнаружено, что при повышении концентрации стеклообразующей добавки в материалах системы $(\text{Ba}, \text{Y}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ величина потенциального барьера на границах зерен возрастает, что связано с изменением характеристик приграничного слоя.

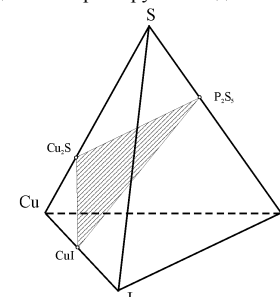
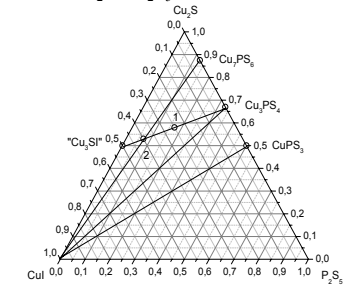
ФІЗИКО – ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$

Погодін А.І., Кохан О.П.

Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»
вул.Підгірна, 46, м.Ужгород, 88000.
frics@mail.ru

В останній час значно зріс інтерес до суперіоніків – матеріалів, що володіють високою іоноселективною електропроводністю у твердому стані. Деякі з них уже знайшли практичне використання в іоноселективних електродах, іонних перемикачах, датчиках, іоністорах. До них належать і купрумвмісні галогенхалькогеніди, що володіють високою стабільністю у різних середовищах, стійкістю до впливу зовнішніх факторів, здатністю утворювати тверді розчини завдяки особливостям їх кристалічної структури. Одним із можливих шляхів пошуку нових функціональних матеріалів є дослідження фазових рівноваг у системах за участю бінарних та тернарних сполук, визначення концентраційних меж існування твердих розчинів. Такі дослідження можуть стати надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями.

Сполуки $\text{Cu}_6\text{V}^{\text{X}}\text{X}_2\text{Hal}$ (X – S, Se; Hal – Cl, Br, I) відносяться до складних галогенхалькогенідів з структурою аргіродиту. Сполука $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, що є суперіоніком з високою іонною електропроводністю, утворюється у тернарній системі $\text{Cu} - \text{P} - \text{S} - \text{I}$ на перерізі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{CuI}$ (рис. 1), що утворюється трьома системами $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ та $\text{P}_2\text{S}_5 - \text{CuI}$ (рис. 2). Однак інформація про фізико – хімічну взаємодію у системі відсутня. Тому актуальним є дослідження характеру взаємодії на перерізах системи $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$.

Рис.1. Система $\text{Cu} - \text{P} - \text{S} - \text{I}$ Рис.2. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{CuI}$

Для встановлення характеру взаємодії було синтезовано ряд сплавів перерізів $\text{Cu}_3\text{PS}_4 - \text{CuI}$, $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{CuI}$, $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{S}$ та $\text{Cu}_3\text{PS}_4 - \text{«Cu}_3\text{SI»}$.

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ синтезовано 11 сплавів, які досліджувались методами ДТА та РФА. Побудована діаграма стану системи, встановлено утворення обмежених твердих розчинів на основі вихідних сполук. В результаті дослідження встановлено, що сполука Cu_3SI , на відміну від аргентумвмісної Ag_3SI , не утворюється. Очевидно, склад « Cu_3SI » є граничним впорядкованим твердим розчином на основі CuI , на користь чого свідчить максимум іонної електропроводності на даному зразку. Дослідження трикутної точки (2, рис.2) складу $2\text{Cu}_3\text{PS}_4 : \text{Cu}_3\text{SI}$ (66.67 мол.% Cu_3PS_4) вказує на квазібінарність перерізу $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{CuI}$. Отже, у концентраційному трикутнику можна виділити вторинну квазіпотрійну систему $\text{CuI} - \text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_2\text{S}$.

Переріз $\text{Cu}_3\text{PS}_4 - \text{«Cu}_3\text{SI»}$ є політермічним перерізом системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{CuI}$ і перебігає 2 квазіпотрійні системи $\text{CuI} - \text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_2\text{S}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{CuI} - \text{Cu}_3\text{PS}_4$. Сполука складу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (1, рис.2) утворюється у вторинній системі $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{CuI} - \text{Cu}_3\text{PS}_4$. Дана система є квазіпотрійною в обмеженому інтервалі температур (нижче температури перитектичного розпаду Cu_3PS_4). Експериментально встановлено, що сполука $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ утворюється по перитектичній реакції.

В ході дослідження встановлено квазібінарність перерізу $\text{CuI} - \text{Cu}_7\text{PS}_6$, а перерізу $\text{Cu}_3\text{PS}_4 - \text{CuI}$, $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{CuI}$ є частково квазібінарними і потребують детального дослідження.

НОВІ ПРЕДСТАВНИКИ СТРУКТУРНОГО ТИПУ ErNi_3Al_9

Мацелко О. В., Пукас С. Я., Гладисhevський Р. С.

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
s_pukas@franko.lviv.ua

У потрійних системах $R\text{-Ni-Al}$, де R – рідкісноземельний метал утворюється понад 100 сполук, переважна більшість з яких знаходиться в багатій на алюміній області. Кристалічні структури цих алюмінідів належать до 20 структурних типів 14 складів. Повні ряди ізоструктурних сполук відсутні. На сьогодні немає відомостей про існування тернарних сполук лише в системі Eu-Ni-Al . Рідкісноземельні метали ітрієвої підгрупи утворюють більшу кількість сполук, ніж рідкісноземельні метали церієвої підгрупи. Нами проведено пошук ізоструктурних сполук ромбедричного типу ErNi_3Al_9 (символ Пірсона $hR78$, просторова група $R32$) або його частково непорядкованого варіанту DyNi_3Al_9 ($hR99-21$, $R32$). На сьогодні відомо п'ять представників цих типів з Y , Gd , Dy , Er та Yb [1,2]; структура сполук із Gd та Er належить до типу ErNi_3Al_9 , а із Y , Dy та Yb – до типу DyNi_3Al_9 .

Нами синтезовано сплави складу $R_{0,08}\text{Ni}_{0,23}\text{Al}_{0,69}$, де $R = \text{Sc}$, Y , La-Lu , та гомогенізовано їх при 600°C впродовж 750 год. Для усіх зразків знято масиви дифракційних даних на дифрактометрі ДРОН-2.0М ($\text{Fe K}\alpha$ проміння). Встановлено, що сплави із Sc , Y та Gd-Lu однофазні і містять сполуку RNi_3Al_9 , сплави із La-Eu – багатфазні і не містять сполуки RNi_3Al_9 . Алюмініди із Sc , Tb , Ho , Tm і Lu синтезовано вперше та визначено, що їхня кристалічна структура відповідає типу DyNi_3Al_9 . Сполуки з Y , Gd , Dy та Er , які до цього часу були виділені лише у вигляді монокристалів, існують також в масивних полікристалічних зразках при 600°C . На основі дифракційних даних проведено уточнення кристалічної структури методом Рітвельда (програма DBWS-9807 [3]). У таблиці подано параметри елементарних комірок для ряду ізоструктурних сполук RNi_3Al_9 ; при збільшенні порядкового номера рідкісноземельного металу параметри елементарної комірки закономірно зменшуються.

В структурі типу ErNi_3Al_9 (DyNi_3Al_9) можна виділити шільноупаковані шари атомів R , де кожен третій атом R замищений на трикутник із атомів алюмінію Al_3 . Орієнтація трикутників в усіх шарах однакова. Вдвож трансляційного параметру c знаходиться 12 шарів трьох типів: $-R_2\text{Al}_3\text{-Ni}_3\text{Al}_6\text{-Al}_3\text{-Ni}_3\text{Al}_6\text{-R}_2\text{Al}_3\text{-Ni}_3\text{Al}_6\text{-Al}_3\text{-Ni}_3\text{Al}_6\text{-R}_2\text{Al}_3\text{-Ni}_3\text{Al}_6\text{-Al}_3\text{-Ni}_3\text{Al}_6$. У структурі типу DyNi_3Al_9 для шарів складу R_2Al_3 спостерігається часткове непорядкування.

Кристалографічні характеристики сполук RNi_3Al_9 (просторова група $R32$)

Сполука	a , нм	c , нм	V , нм ³
ScNi_3Al_9	0,72150(9)	2,7180(5)	1,2253(3)
YNi_3Al_9 [1]	0,72894	2,7430	1,2622
YNi_3Al_9	0,72812(4)	2,7394(2)	1,2578(1)
GdNi_3Al_9 [1]	0,73006	2,7478	1,2683
GdNi_3Al_9	0,72899(4)	2,7447(2)	1,2632(2)
TbNi_3Al_9	0,72764(8)	2,7390(3)	1,2559(3)
DyNi_3Al_9 [1]	0,72723	2,7344	1,2524
DyNi_3Al_9	0,72761(3)	2,7379(2)	1,2553(1)
HoNi_3Al_9	0,72722(5)	2,7362(2)	1,2531(2)
ErNi_3Al_9 [1]	0,72716	2,7346	1,2522
ErNi_3Al_9	0,72643(5)	2,7322(2)	1,2486(2)
TmNi_3Al_9	0,72563(8)	2,7298(3)	1,2447(2)
YbNi_3Al_9 [2]	0,7254	2,7282	1,2433
YbNi_3Al_9	0,72544(5)	2,7291(2)	1,2438(2)
LuNi_3Al_9	0,72510(6)	2,7267(2)	1,2415(2)

[1] Gladyshevskii R., Cenual K., Flack H.D., Parthé E. Structure of RNi_3Al_9 ($R = \text{Y}$, Gd , Dy , Er) with either ordered or partly disordered arrangement of Al-atom triangles and rare-earth-metal atoms // Acta Crystallogr. 1993. Vol. B49. P. 468-474.

[2] Lutsyshyn Yu., Manyako M., Davydov V., Gladyshevskii R. Crystal structure of YbNi_3Al_9 with a partly disordered arrangement of Yb atoms and Al_3 triangles // Coll. Abs. 15 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem., Kraków, 2006, P. 39.

[3] Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O., Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta (GA), 1998.

ЕФЕКТИВНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ СПОЛУК СИСТЕМ $\text{TI-B}^{\text{IV,V}}\text{-C}^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{IV,V}}\text{-Sn,Pb,Bi,C}^{\text{VI}}\text{-Se,Te}$)

Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
szabo@yandex.ru

Високі показники термоелектричної добротності характерні для матеріалів, які володіють високою електропровідністю, високими значеннями коефіцієнту термо-ЕРС та низькою теплопровідністю. Ці властивості тісно пов'язані між собою, що суттєво ускладнює пошук нових ефективних матеріалів. Тому, зазвичай, проблема оптимізації властивостей термоелектричних матеріалів вирішується шляхом варіювання складу та форми матеріалів.

Вивчення взаємодії у потрійних системах $\text{TI-B}^{\text{IV,V}}\text{-C}^{\text{VI}}$ показало, що вони характеризуються утворенням проміжних бінарних сполук типу $\text{Ti}_2\text{C}^{\text{VI}}$, $\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_2$, $\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}$, $\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}_3$, а взаємодія бінарних компонентів призводить до формування тернарних халькогенідів з конгруентним характером плавлення $\text{Ti}_4\text{SnC}^{\text{VI}}_4$, $\text{Ti}_4\text{PbC}^{\text{VI}}_3$, $\text{TiBiC}^{\text{VI}}_3$, $\text{Ti}_9\text{BiC}^{\text{VI}}_6$.

Попередні дослідження властивостей тернарних халькогенідів Талію і елементів головних підгруп IV-V груп періодичної системи показало перспективність використання їх у якості ефективних термоелектричних матеріалів. Важливим є також доступна технологічність досліджуваних фаз та висока відтворюваність параметрів.

Для вивчення впливу форми матеріалу на його властивості виготовляли зразки: індивідуальних тернарних сполук, граничних твердих розчинів в області гомогенності сполук, необмежених твердих розчинів на основі тернарних халькогенідів, а також евтектичних складів. Термоелектричні параметри на полікристалічних зразках досліджували методом Хармана (таблиця).

Термоелектричні параметри досліджених зразків

Зразки	Коефіцієнт термо-ЕРС ($\alpha_{\text{Тмакс}}$), мкВ/град	Термоелектрична добротність $Z_{\text{T}} \times 10^3$, K^{-1}
Ti_4SnSe_4	-97 (345 K)	-
TiBiSe_2	-1000 (368-415 K) 800 (568 K)	0,6 (568 K)
TiBiTe_2	260 (300 K)	0,2 (760 K)
Ti_9BiSe_6	1625 (520-530 K)	1,5 (520-550 K)
Ti_9BiTe_6	600 (440 K)	0,9 (450 K)
Ti_4PbSe_3	-2105 (401 K)	2,1 (401-411 K)
Ti_4PbTe_3	-1875 (511 K); 175 (352 K)	1,8 (503 K)
$(\text{Ti}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Ti}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$ (до відпаалу)	1333 (568 K)	1,1 (568 K)
$(\text{Ti}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Ti}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$ (після відпаалу)	1880 (568 K)	0,6 (568 K)
$\text{Ti}_9\text{BiSe}_6 + 0,5$ моль.% Ti_4SnSe_4	3230 (483 K)	2,9 (483 K)
$\text{Ti}_9\text{BiSe}_6 + 3$ моль.% Ti_4SnSe_4	1360 (540 K)	1,38 (540 K)
евтектика 15 моль.% Ti_9BiSe_6	2350 (540 K)	1,45 (540 K)

Для тернарної сполуки Ti_9BiTe_6 і твердого розчину складу $(\text{Ti}_4\text{PbTe}_3)_{0,50}(\text{Ti}_9\text{BiTe}_6)_{0,50}$ виявлені тільки додатні значення коефіцієнту термо-ЕРС (α_{T}), що вказує на р-тип їх провідності. Максимальні значення термоелектричної добротності твердого розчину зміщені в область вищих температур. Відпал полікристалічного зразку приводить до зменшення термоелектричної добротності, що є наслідком рекристалізаційних процесів, зменшення міжфазових поверхонь розділу, а відтак збільшення теплопровідності. Варіація складу твердого розчину в межах області гомогенності сполуки Ti_9BiSe_6 призводить до різкого зростання термоелектричних параметрів (0,5 моль.% Ti_4SnSe_4) і їх поступовим зменшенням. Для зразків евтектичних сплавів системи $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4\text{-Ti}_9\text{BiSe}_6$ спостерігається збільшення значень $\alpha_{\text{Tмакс}}$ і Z_{T} по відношенню до вихідних тернарних сполук, що, ймовірно, пов'язано із зменшенням теплопровідності, завдяки збільшенню міжфазових поверхонь та ефективному розсіюванню фононів на границі поділу фаз.

ЗАМЕЩЕНИЕ СВИНЦА НА РЗЭ В СТРУКТУРЕ $Pb_8Na_2(PO_4)_6$

Саванкова Т.М., Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Игнатов А.В., Яблочкова Н.В., Пасечник Л.В., Мухаммед А.Д., Гавва М.Н., Жегайло А.О.

Донецкий национальный университет,

83001 Донецк-01, ул. Университетская, 24, тел. (062)302-92-38

e-mail: getman@dongu.donetsk.ua

Соединения со структурой апатита привлекают внимание исследователей в связи с тем, что они находят применение в качестве искусственных биоактивных материалов, совместимых с костной тканью, ионообменников, матриц для захоронения радиоактивных отходов, катализаторов, люминесцентных и лазерных материалов и др. Апатитоподобные соединения имеют общий состав $M_{10}(ZO_4)_6X_2$, где $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ и т.д.; $Z = P, V, As, Si, S, Ge$ и т.д.; $X = F, Cl, Br, OH, O, \varnothing$. Кристаллическая структура таких соединений относится к гексагональной сингонии, пространственная группа $R\bar{6}_3/m$. Одной из основных особенностей структуры апатита является наличие в ней двух кристаллографически неэквивалентных катионных позиций: $M(1)$, с кратностью 4, лежат на осях третьего порядка и выстроены в бесконечные колонки, направленные вдоль осей третьего порядка. Координационный полиэдр для атомов $M(1)$ – девятивершинник: они окружены девятью атомами кислорода от шести различных фосфатных групп. Атомы $M(2)$, с кратностью 6, образуют треугольники в плоскости, перпендикулярной оси c , повернуты друг относительно друга на 60° и расположены на винтовых осях шестого порядка. Эти треугольники образуют канал, в котором располагаются OH -группы. В состав окружения $M(2)$ входят шесть атомов кислорода от пяти фосфатных групп и один ион гидроксила. Таким образом, координационный многогранник для атомов $M(2)$ – семивершинник.

Общезвестна подверженность апатитов разнообразным изоморфным замещениям. Изучение поведения различных примесей и модифицирующих добавок в составе соединений со структурой апатита очень важно для создания новых материалов с регулируемыми свойствами и полезными физико-химическими характеристиками.

В данной работе изучено гетероалентное замещение в соединении со структурой апатита состава $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ по схеме $Pb^{2+} + \square \rightarrow Dy^{3+} + 1/2O^{2-}$. Исследование системы $Pb_{8-x}Na_2Dy_x(PO_4)_6O_{x/2}$, где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$, проводили на образцах, которые синтезировали полукерамической технологией и прокаливали в интервале температур 600-800°C.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного (метод Ритвельда) анализов и ИК-спектроскопии. На основании фазового анализа, характера зависимости параметров гексагональной элементарной ячейки от содержания РЗЭ, а также зависимости интенсивности линии примесной фазы от состава установлена область и условия образования однофазных твердых растворов. В гетерогенной области наряду со структурой апатита обнаруживается фаза со структурой $DyPO_4$.

Уточнение кристаллической структуры проводили для исходного $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ и для образца системы с $x = 0,3$. В структуре апатита состава $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ ионы натрия преимущественно локализируются в позиции $Pb(1)$. Такое расположение принималось во внимание при исследовании диспрозий содержащего образца. Установлено, что замещение свинца диспрозием происходит в большей степени в семивершинниках по позициям $Pb(2)$. Это согласуется с тем фактом, что преимущественное заселение катионных позиций определяется разностью эффективных зарядов замещающих друг друга ионов. В данном случае эффективный заряд замещающего иона больше, чем у иона свинца, поэтому Dy^{3+} закономерно замещает меньшую по размерам позицию $Pb(2)$.

НОВИ ТЕТРАРНІ АЛЮМОГЕРМАНИДИ ІЗ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $Y_3NiAl_3Ge_2$ Семусько Н.З.¹, Луцшин Ю. Я.¹, Гладішевський Р. Є.¹, Ф. Галез²¹Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

²Університет Савуа, 74944 Ансі, Франція

nakonechna_n@franko.lviv.ua

На сьогодні є відомості про існування п'яти сполук зі структурою типу $Y_3NiAl_3Ge_2$ (символ Пірсона $hP9$, просторова група $P-62m$, $Z = 1$): $Y_3NiAl_3Ge_2$, $Dy_3NiAl_3Ge_2$, $Er_3FeAl_3Ge_2$, $Er_3CoAl_3Ge_2$ та $Er_3NiAl_3Ge_2$. З метою пошуку нових ізоструктурних сполук $R_3TAI_3Ge_2$ методом електродугової плавки синтезовано зразки з $R = Y, T = Fe, Co, Ni$ та Cu і гомогенізовано їх при температурі 600°C впродовж 1800 год. Рентгенофазовий аналіз проведено методом порошку на основі масивів дифракційних даних, одержаних на дифрактометрі Philips PW3830 (Cu $K\alpha$ проміння). В результаті підтверджено існування відомої сполуки $Y_3NiAl_3Ge_2$ [1] та встановлено утворення двох нових тетрарних сполук, $Y_3FeAl_3Ge_2$ та $Y_3CoAl_3Ge_2$; тетрарна сполука з Cu не утворюється. В таблиці 1 представлено параметри елементарних комірок трьох ізоструктурних сполук з ітрієм. При переході від сполуки з Fe до сполуки з Co чи Ni параметри комірок зменшуються, однак для сполуки з Co параметр a елементарної комірки менший, ніж для сполуки з Ni . Структурний тип $Y_3NiAl_3Ge_2$ характеризується впорядкованим розташуванням атомів, більше того, кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок.

Структурний тип $Y_3NiAl_3Ge_2$ належить до класу структур із тригонально-призматичним оточенням для атомів меншого розміру (Ni та Ge). Тригональна призма навколо атома Ni побудована з атомів Al та має три атоми Y навпроти бокових граней, а у вершинах тригональної призми навколо атома Ge є атоми Y , тоді як навпроти прямокутних граней знаходяться три атоми Al . В склад координаційних многогранників навколо атомів Al та Y входять усі чотири сорти атомів. Атом Al центрує тетрагональну призму побудовану із двох атомів Ni та шести атомів Y , навпроти усіх бокових граней знаходяться атоми Ge або Al . Атом Y знаходиться в центрі пентагональної призми, у вершинах якої є чотири атоми Ge та шість атомів Al , навпроти однієї прямокутної грані знаходиться додатковий атом Al , навпроти чотирьох прямокутних і двох п'ятикутних граней знаходяться атоми Y .

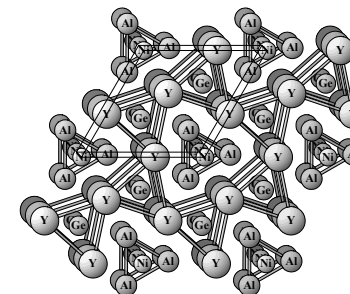
Загалом цю структуру можна розглядати як тривимірний каркас із нескінченних колон тригональних призм складу GeY_6 , утворених за рахунок спільних основ, які зв'язані між собою спільними ребрами бокових граней. У каналах цього каркасу розміщені ізолювані колони, утворені за рахунок з'єднаних основами тригональних призм складу $NiAl_6$.

Таблиця 1 – Тетрарні сполуки та параметри елементарних комірок (програма DBWS-9807)

Сполука	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$Y_3FeAl_3Ge_2$	6,9642(4)	4,1774(4)
$Y_3CoAl_3Ge_2$	6,9267(5)	4,1673(3)
$Y_3NiAl_3Ge_2$	6,9400(7)	4,1637(4)

Таблиця 2 – Структурний тип $Y_3NiAl_3Ge_2$ $hP9$, $P-62m$, $a = 6,9481, c = 4,1565 \text{ Å}$ [1]

Атом	ПСТ	x	y	z
Y	$3f$	0,5963	0	0
Ni	$1a$	0	0	0
Al	$3g$	0,2268	0	1/2
Ge	$2d$	1/3	2/3	1/2



[1] Zhao J.T., Parthé E. $Y_3NiAl_3Ge_2$, a quaternary substitution variant of the hexagonal Fe_2P type // Acta Crystallogr. 1990. Vol. C46. P. 2273-2276.

Серед складних сполук, що широко використовуються в сучасній техніці, особливе місце належить представникам сімейства перовскіту. Завдяки високій здатності до деформаційних фазових переходів і пов'язаних з ними змін фізичних властивостей, монокрystalи тернарних оксидів ABO_3 з родини перовскіту знайшли широке застосування в приладах нелінійної оптики, електроніки тощо. Враховуючи типові для складних галогенідів технологічність, хорошу відтворюваність результатів і широкий робочий спектральний діапазон оптичної прозорості, певної актуальності для неорганічного матеріалознавства набувають дослідження тернарних галогенідів – структурних аналогів і похідних сімейства перовскіту.

Мета цієї роботи полягала в узагальненні експериментальних відомостей про кристалічну структуру й властивості галогенідних похідних сімейства перовскіту $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ (I) і $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ (II), одержаних на кафедрі неорганічної хімії УжНУ протягом двох останніх десятиріч. Описано й узагальнено відомості про характер фізико-хімічної взаємодії у квазібінарних системах на основі вищезгаданих галогенідів; показано закономірності змін властивостей монокристалів даних сполук і твердих розчинів на їх основі.

Структуру перовскіту і споріднених фаз формує щільна упаковка (ЩУ) нескінченних шарів $\{AX_3\}$ (де A – катіон, X – аніон). Укладка згаданих шарів $\{AX_3\}$ відбувається таким чином, щоб безпосередній контакт між катіонами A було виключено, і в результаті кожен такий катіон оточено 12-ма сусідніми аніонами X , розміщеними у вершинах кубооктаедра чи антикубооктаедра $[AX_{12}]$. Утворені таким чином координаційні поліедри $[AX_{12}]$ об'єднуються між собою квадратними (чотирикутними) гранями, формуючи нескінченний тривимірний каркас. Вільний простір між поліедрами $[AX_{12}]$ має форму октаедричних пустот (ОП) ЩУ, число яких дорівнює кількості атомів A . Заповнення атомами B всіх вищезгаданих ОП призводить до бруто-формули тернарної фази ABX_3 (звичайні перовскіти та їх політипні видозміни), заповнення половини пустот – A_2BX_6 , двох третин – $A_3B_2X_9$ і т.д. Через необхідну кількість типів укладок шарів $\{AX_3\}$ (кубичної укладки, гексагональної та їх комбінацій) і різноманітність порядку заповнення октаедричних пустот атомами B , вичерпна кристалохімічна класифікація всього сімейства перовскіту і споріднених структур є принципово неможливою. Однак, проведений нами детальний аналіз наявних експериментальних даних засвідчив, що всі структури тернарних галогенідів A_2BX_6 є топологічно еквівалентними і належать до одного й того ж структурного сімейства K_2PtCl_6 , відрізняючись між собою лише ступенем деформації ЩУ. Структури тернарних галогенідів $A_3B_2X_9$ характеризуються більшою різноманітністю і включають чотири структурні сімейства: сімейство $Cs_3Bi_2Br_9$ [чотири топологічно еквівалентні структурні типи (СТ) з різними ступенями деформованості], $Cs_3Cr_2Cl_9$ [два СТ], $Cs_3Bi_2Cl_9$ [єдиний – власний СТ] і $Cs_3Tl_2Cl_9$ [єдиний – власний СТ]. Зазначені структурні особливості притаманні й тернарним галогенідам I і II, що досліджувались на кафедрі неорганічної хімії УжНУ.

Аналіз фізико-хімічної взаємодії у квазібінарних системах на основі вищезгаданих тернарних галогенідів (з одноіонним заміщенням для I та одно- і двоіонним заміщенням для II) показав, що тип діаграми стану системи загалом визначається співвідношенням іонних радіусів катіона A^+ та аніона X^- вихідних тернарних галогенідів. Кожна з досліджених квазібінарних систем характеризується широкими концентраційними межами існування твердих розчинів, що може бути використано для одержання галогенідних матеріалів з наперед заданими властивостями шляхом зміни концентрації вихідних компонентів в однофазних областях.

Розроблені нами технологічні умови дозволяють вирощувати крупні (діаметром ~ 20 мм і довжиною ~ 60 мм), оптично прозорі, високоякісні монокристали сполук I та II методом спрямованої кристалізації розплаву. Вирощені монокристали всіх сполук I та II є напівпровідниками з широким діапазоном оптичної прозорості. Дослідження властивостей вирощених монокристалів і полікристалічних зразків сполук I та II виявили низку закономірностей залежності цих властивостей від хімічного складу й природи хімічного зв'язку.

Гексаферрит бария со структурой магнетопломбуита (ГФБ М-типа) является магнитожегким высококоррзтитивным материалом. Он находит широкое применение в производстве постоянных магнитов, систем высокоплотной записи и хранения информации, различных современных СВЧ – устройств [1]. Отмечена также его перспективность для биомедицинского применения в качестве индукторов гипертермии [2]. В зависимости от области применения гексаферрита бария, требования к величине коэрцитивной силы (H_c) существенно различаются (от 6350 – 4800 кА/м и более для постоянных магнитов, 2100 – 2800 кА/м – для магнитной записи, значения меньше 2000 кА/м – для медицины). При этом магнитный момент (M_s) независимо от области применения ГФБ должен быть высоким. Поэтому проблема получения ГФБ с высоким уровнем (M_s) и регулируемой H_c является актуальной [3]. Решить эту проблему можно путем замещения ионов Fe^{3+} по схеме $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Me^{4+}$, где Me^{4+} – немагнитный ион. Учитывая стерический фактор и особенности электронной структуры в качестве иона Me^{4+} был выбран ион Si^{4+} .

Целью данной работы является исследование влияния гетероваалентного замещения на фазовые превращения при синтезе, структурные особенности и свойства гексаферритов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19+7}$ М-типа (в интервалах $x = 0 - 0.5$).

Методом полнопрофильного анализа Ритвелда исследованы фазовый состав образцов ($x = 0-0.5$), прокаленных в интервале температур 600 – 1250°C, а также кристаллографические параметры однофазных образцов при $T = 1000$ и 1100°C. Показано, что область гомогенности образовывается в интервале $x = 0 - 0.3$. Установлено образование в гомогенной области твердых растворов замещения. Это подтверждается соответствием концентрационной зависимости объема элементарной ячейки ГФБ (при замещении ионов Fe^{3+} с $r = 0.645$ Å(к.ч.6) на ионы ($Co^{2+} + Si^{4+}$) с $r = 0.572$ Å) правилу Вегарда (Рис.1).

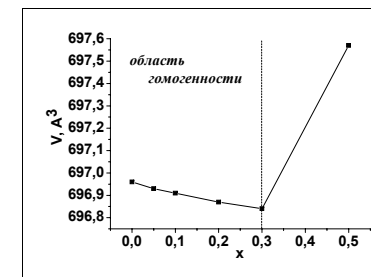


Рис.1 Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки образцов системы $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19+7}$ при $x = 0 - 0.5$, прокаленных при 1100°C.

Обсужден механизм образования модифицированных ГФБ. Показано, что синтез системы $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19+7}$ проходит через образование промежуточных фаз моноферрита бария, феррита кобальта и силиката железа.

Показана возможность регулирования магнитных свойств ГФБ М-типа путем его модифицирования. При гетероваалентном замещении в подрешетке Fe^{3+} удалось увеличить магнитный момент и снизить, практически в 3 раза, коэрцитивную силу.

1. F. Lei, L. Xiangang, Y. Zhang, et. al., *Nano letters*, **3**, No 6: 757-760 (2003).
2. P. Veverka, E. Pollert, K. Zaveta, et. al., *Nanotechnology*, **19**: 215705-215712 (2008).
3. Yuping Wang, Liangchao Li, *Materials Letters*, **62**: 2060–2062 (2008).

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МЕТОДІВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ (La,Sr)MnO₃ ОКСИДОМ КРЕМНІЮ.

Солопан С.О., Ручко Н.І.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Україна, м. Київ 03680 пр. Палладіна 32/34, solopan@ukr.net

Останні десятиліття особливий інтерес дослідників привертано до феромагнітних матеріалів на основі заміщених манганітів Ln_{1-x}M_xMnO₃ (Ln – La, Nd, Pr; M – Ba, Sr, Ca). Увага до цих матеріалів обумовлена виникненням в них ефекту колосального магнітоопору завдяки якому ці матеріали є перспективними для розробки нового покоління магнітних сенсорів та приладів зчитування магнітного запису. Крім того вони також представляють значний науковий інтерес для застосування в біології та медицині. Зокрема такі наночастки можуть використовуватися в якості кліткових біозондів (для МРТ діагностики), в терапії (доставка засобів генної терапії та лікарських препаратів) різних захворювань, в онкології (в якості індукторів гіпертермії). Однак розроблені на сьогоднішній день матеріали мають ряд недоліків, а саме: великі розміри наночастинок, схильність магнітних часток до агрегації у водних і біосумісних розчинах, крім того залишається нев'язним питання їх біосумісності в живих організмах. Не менш важливою також є проблема агломерації наночастинок за рахунок їх магнітної взаємодії між собою. Вирішення цих проблем є складною технологічною задачею яка може бути вирішена шляхом проведення цілого ряду досліджень, а саме: розробку нових методів синтезу нанорозмірних неагломерованих наночастинок з малими розмірами. Дослідженням біосумісності наночастинок *in vivo*. Розробленням методів покриття наночастинок немагнітною оболонкою, що дозволить запобігти їх магнітній взаємодії між собою, а також покращити їх біосумісність з живими організмами.

Метою даної роботи було дослідження особливостей різних методів модифікації поверхні феромагнітних наночастинок (La,Sr)MnO₃ оксидом кремнію, та вивчення їх впливу на фізико-хімічні властивості синтезованих матеріалів.

На сьогоднішній день існує велика кількість робіт по нанесенню покриттів зокрема й оксиду кремнію на нанорозмірні оксидні матеріали [1,2]. Проте залишається невирішеним ряд питань таких як контроль товщини покриття, його стійкість на поверхні наночастинок та вплив на властивості матеріалів. В нашій роботі було розглянуто декілька можливих методів покриття поверхні феромагнітних наночастинок твердого розчину (La,Sr)MnO₃ шаром оксиду кремнію.

Дослідження умов синтезу наночастинок та нанесення покриття з SiO₂ проводили, використовуючи диференційно-термічний, рентгенофазовий аналізи та ІЧ спектроскопію. Уточнення параметрів елементарної комірки та координат атомів однофазного продукту проводили по методу Рітвельда. Визначення розмірів часток проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу Selmі ПЕМ-125К

Нанесення покриття на нанорозмірні частки твердого розчину (La,Sr)MnO₃, проводили за кількома методиками описаними в роботах для різних оксидних матеріалів [1,2]. В якості вихідних компонентів нами використовувалися синтезовані золь-гель методом та відпалені при 800°C феромагнітних наночастки твердого розчину (La,Sr)MnO₃, що мали розміри 40-50 нм. В якості вихідного реагенту кремнію використовували тетраетоксисилан який осаджували на поверхню феромагнітних часток розчином аміаку згідно роботи [1], та за рахунок гідролізу з гідроксильними групами сорбованими на поверхні наночастинок за методикою з роботи [2]. В першому випадку контроль товщини шару SiO₂ проводили в відповідності до розрахунку згідно формули $V_{TEOS} = 3,89 N_{PLSMO} (D^3 - d^3) / (V - \text{необхідний об'єм тетраетоксисилану})$; 3,89 – шкальний фактор; N_{PLSMO} – концентрація наночастинок твердого розчину (La,Sr)MnO₃; D, d – кінцевий та початковий діаметри часток. В другому випадку відбувалось пошарове нанесення оксиду кремнію на поверхню феромагнітного матеріалу. Були отримані серії зразків з різною товщиною нанесеного оксидного шару SiO₂ та проведені їх диференційно термічні дослідження. Проведені рентгенівські дослідження зразків з різною товщиною покриття, а також зразків термооброблених при різних температурах. Встановлено можливість аналізу товщини покриття шару за допомогою рентгенівського аналізу. Показано, що після синтезу в обох випадках на поверхні наночастинок спостерігається утворення аморфного шару оксиду кремнію кристалізація якого відбувається при температурі 800°C.

1. Stober W., Fink A., Bohn E. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // Journal of colloid and interface science.* 1968, V.26, P.62-69.

2. Мальгин А.А. *Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // Журнал прикладной химии.* 1996, T.69, C.1585-1593.

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКА n-ZrNiSn ЛЕГОВАНОГО АКЦЕПТОРНОЮ ДОМІШКОЮ ЛЮТЕЦІЮ¹Стадник Ю.В., ¹Ромака Л.П., ¹Горинь А.М., ²Ромака В.В.¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: stadnyk_yuriv@franko.lviv.ua²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна;

Кращими відомими термоелектричними матеріалами на даний час є сильно леговані напівпровідники та напівметали з концентрацією носіїв струму порядку 10^{19} см⁻³. Одним з методів покращення термоелектричних властивостей матеріалів є модифікація хімічного складу напівпровідника шляхом отримання твердих розчинів заміщення. У твердих розчинах заміщення, утворених на основі напівпровідника, у забороненій зоні виникають домішкочні зони, тип яких залежить від електронних характеристик елемента-замісника. Різка зміна густини станів, що виникає в околі домішкочної зони, може приводити до значного збільшення термо-е.р.с. без суттєвої зміни величини провідності, при відповідному розміщенні рівня Фермі, у порівнянні з матеріалом, в якому домішкочна зона відсутня. З іншого боку, у твердих розчинах заміщення, у порівнянні з нелегованою сполукою, наявною буде більш низька теплопровідність решітки, обумовлена розсіюванням фононів на структурних неупорядкованих. Виходячи з наведеного, очевидним є перспективність пошуку нових матеріалів для термоелектричних перетворювачів енергії шляхом дослідження властивостей твердих розчинів заміщення на основі напівпровідних сполук.

У попередніх роботах ми аналізували особливості впливу сильного легування інтерметалічних сполук зі структурною типом (СТ) MgAgAs акцепторними або донорними домішками на їх кристалічну та електронну структуру, а також на електронітичні та магнітні характеристики. Ці дослідження дозволили визначити роль домішкочних зон у провідності інтерметалічних напівпровідників і запропонувати моделі їх перебудови залежно від концентрації та типу домішок. Крім того, вдалося сформулювати умови досягнення максимального значення коефіцієнта термоелектричної потужності, що є надзвичайно актуальним з практичного боку.

Пропонована робота є логічним продовженням досліджень впливу сильного легування інтерметалічних напівпровідних сполук СТ MgAgAs різного типу домішками з метою пошуку та оптимізації властивостей термоелектричних матеріалів.

Досліджено кристалічну структуру інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn, сильно легованого акцепторною домішкою шляхом заміщення атомів Zr на атоми Lu, та здійснено розрахунок розподілу густини електронних станів методом Коррінгі-Кона-Ростокера у наближенні когерентного потенціалу та локальної густини (KKR – CPA – LDA). Досліджено температурні та концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-е.р.с. сплавів твердого розчину заміщення Zr_{1-x}Lu_xNiSn в інтервалі температур 80 – 380 K і магнітну сприйнятливості при кімнатній температурі.

Структурні дослідження показали, що атоми Lu займають кристалографічні позиції атомів Zr, генеруючи дефекти акцепторної природи. Розрахунок розподілу електронної густини та зонного спектру засвідчив дрейф рівня Фермі від дна зони провідності (в n-ZrNiSn) в напрямі валентної зони та перетин її при $x = 0,20$ (перехід Андерсона), що підтвердилося експериментальними результатами. Ближче до краю твердого розчину ($x = 0,08$) у спектрі розподілу густини електронних станів, у глибині валентної зони, спостерігаються сім максимумів, які ймовірно пов'язані з наявністю *f*-електронів атомів Лютецію. Відомо, що для парамагнетиків Паулі густина електронних станів визначає величину магнітної сприйнятливості. Зважаючи на те, що вихідна сполука ZrNiSn є парамагнетиком Паулі, а атоми Lu, що входять до складу твердого розчину, є у стані ¹S₀ з 4*f*¹⁴ діамангнітними електронними оболонками і не впливають суттєво на магнітні характеристики сплавів, магнітна сприйнятливості зразків має корелювати з їх густиною станів на рівні Фермі, що також підтверджується експериментальними результатами. Крім того, подібна кореляція спостерігається також між величиною електропровідності та густиною станів на рівні Фермі.

НОВІ ПОТРИЙНІ ОРТОФОСФАТИ ЦЕОЛІТОВОГО ТИПУ $Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$

Струтинська Н.Ю.*, Затовський І.В.*, Слободяник М.С.*, Бабарик А.А.*, Баумер В.М.**

* Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64.

** НТК „Інститут монокристалів” НАН України,

61001, м. Харків, проспект Леніна, 60.

e-mail: Strutyńska_N@bigmir.net

Велике розмаїття структурних типів і корисних фізико-хімічних характеристик складних фосфатів значно розширює області їх практичного-лучористання. Це стимулює проведення досліджень по оптимізації умов синтезу сполук відомих структурних типів та пошуку нових фосфатів. В цьому аспекті перспективними є складні фосфати на основі цезію та полівалентних металів, які вирізняються своєрідною будовою та властивостями і залишаються малодослідженими. Для одержання цезійвмісних фосфатів зручним методом є кристалізація у багатоконцентних розчин-розплавах, що може мати ключове значення у синтезі нових сполук.

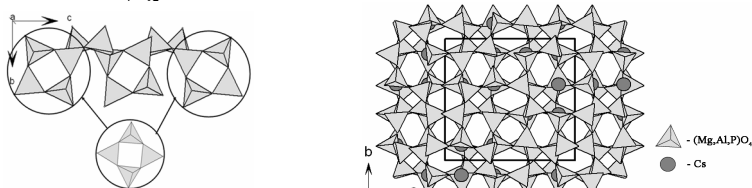
В роботі представлено результати дослідження кристалізації в розчин-розплавах систем $CsPO_3-M^{II}O-M^{III}_2O_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $M^{III} - Al, Ga, Fe$) для температурного інтервалу 1000-750 °С. У наведених системах було виявлено утворення нових потрийних ортофосфатів $Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $M^{III} - Al, Ga, Fe$), що формуються у вигляді призматичних кристалів. Склад одержаних кристалічних фаз встановлено за даними атомно-емісійної спектроскопії.

Аналіз результатів електронної спектроскопії дифузного відбиття для зразків, що містили кобальт, нікель та залізо свідчить про тетраедричне кисневе оточення 3d-металів. Положення та інтенсивності смуг поглинання в ІЧ-спектрах одержаного ряду сполук є характерними для ортофосфатного типу аніону. У частотному діапазоні 850-700 cm^{-1} спостерігається також група смуг, які відповідають симетричним коливанням зв'язків P-O- M^{II} , що свідчить про наявність у їх структурі поєднаних тетраєдрів PO_4 та $M^{II}O_4$.

За даними порошкової рентгенографії вперше синтезовані ортофосфати $Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $M^{III} - Fe, Al, Ga$) із структурні та кристалізуються у кубічній сингонії з відповідними параметрами елементарних комірок:

Сполука	a, Å	Сполука	a, Å	Сполука	a, Å
$Cs_2Mg_2Fe(PO_4)_3$	13,735(7)	$Cs_2Mg_2Al(PO_4)_3$	13,562(8)	$Cs_2Mg_2Ga(PO_4)_3$	13,673(2)
$Cs_2Co_2Fe(PO_4)_3$	13,756(2)	$Cs_2Co_2Al(PO_4)_3$	13,729(7)	$Cs_2Co_2Ga(PO_4)_3$	13,743(5)
$Cs_2Ni_2Fe(PO_4)_3$	13,612(4)	$Cs_2Ni_2Al(PO_4)_3$	13,546(3)	$Cs_2Ni_2Ga(PO_4)_3$	13,592(7)
$Cs_2Cu_2Fe(PO_4)_3$	13,746(2)	$Cs_2Cu_2Al(PO_4)_3$	13,583(1)	$Cs_2Cu_2Ga(PO_4)_3$	13,682(9)
$Cs_2Zn_2Fe(PO_4)_3$	13,781(2)	$Cs_2Zn_2Al(PO_4)_3$	13,734(9)	$Cs_2Zn_2Ga(PO_4)_3$	13,791(8)

Для з'ясування особливостей будови синтезованих фосфатів проведено PCA кристалів $Cs_2Mg_2Al(PO_4)_3$. Встановлено їх приналежність до структурного типу мінералу полцити $CsAlSi_2O_6$, особливою будовою якого є наявність однієї тетраедричної позиції, в якій знаходяться атоми алюмінію та силіцію. Тетраедри AlO_4 та SiO_4 поєднані між собою через спільні кисневі вершини з утворенням кілець, в яких розміщені атоми цезію. У випадку $Cs_2Mg_2Al(PO_4)_3$ одну кристалграфічну позицію одночасно поділяють атоми магнію, алюмінію та фосфору, які також перебувають у тетраедричному кисневому оточенні. Довжини зв'язків у тетраедрах TO_4 (T – P, Mg, Al) мають усереднені значення (T-O 1,637×2 та 1,684×2 Å), що є досить нетиповим для відповідних атомів у тетраедричному кисневому оточенні у складноокисних сполук. Тетраедри поєднуються вершинами з утворенням циклічного фрагменту T_4O_{12} (рисунок). Цикли утворюють ряди поєднані у тривимірний каркас, а цезій розташовано між T_4O_{12} блоками.

Принцип поєднання T_4O_{12} -груп та проекція структури $Cs_2Mg_2Al(PO_4)_3$ на площину ab .

ПРОБЛЕМА ОКСИДНИХ ПРИМЕСЕЙ В ОПТИЧЕСКИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ И СУЛЬФИДОВ

Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Магунов И.Р.

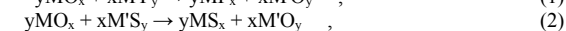
Физико-химический институт им. А.В. Бозатского НАН Украины,

86 Люстдорфская дорога, Одесса, 65080, Украина, timukhin@ukr.net

Неорганические соединения некоторых металлов, в частности, фториды, оксиды, сульфиды, находят широкое применение в качестве исходных материалов для получения оптических покрытий. Наиболее распространенными остаются методы физического нанесения покрытий (резистивный, электронно-лучевой, магнетронный), отличающиеся экспрессностью и воспроизводимостью результатов. Качество эксплуатационных свойств покрытий напрямую зависит от стехиометрии и состава исходного материала, наличия в нем примесей посторонних веществ и соединений, особенно (в случае фторидов и сульфидов) оксидных примесей. Последние загрязняют покрытия за счет взаимодействия с элементами испарительных установок, что приводит к образованию дефектов и существенному снижению эксплуатационных свойств покрытия. Традиционными методами устранения оксидных примесей являются дополнительное фторирование с помощью газообразного фтора (либо HF , NH_4F) в случае фторидов и сульфидирование введением избытка элементной серы в случае сульфидов. Однако, данные методы существенно увеличивают стоимость пленкообразующих материалов и не всегда достигают поставленной цели.

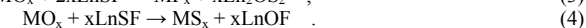
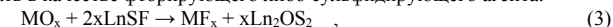
Предложен комплексный подход к нивелированию (инактивации) оксидных примесей, основанный на изменении кислотно-основных свойств простых и сложных фторидов, сульфидов и оксидов [1]. Этот подход позволяет оптимизировать состав реагентов (легирующих добавок), вступающих в обменные реакции с оксидной примесью в пленкообразующем материале, фторируя (сульфидируя) его, с одной стороны, и связывая кислородную примесь в химически более инертную форму – с другой. Справедливость такого подхода подтверждается термодинамическими расчетами подобных процессов.

Инактивация оксидной примеси с помощью фторида (сульфида) металла может быть описана следующими схемами:



где M – Mg, Zn, Pb и др.; M' – Sc, Y, La +Lu, Zr, Hf и др.

Впервые установлена возможность применения сложноанионного соединения, а именно, сульфогторида лантанида ($LnSF$) способного в зависимости от кислотно-основных свойств оксидной примеси выступать в качестве фторирующего либо сульфидирующего агента:



Для ряда полученных таким образом материалов наблюдается значительное улучшение оптических и эксплуатационных свойств покрытий (табл.).

Таблица – Состав исходных материалов и эксплуатационные свойства покрытий [2,3]

Состав пленкообразующего материала	Свойства покрытий		
	Показатель преломления	Коэффициент рассеяния, %	Механическая прочность, об.
MgF_2-ScF_3	1,40	0,02-0,03	17 000
MgF_2-NdF_3	1,43	0,06-0,07	15 000
MgF_2-LuF_3	1,43	0,05-0,06	16 000
MgF_2	1,40	0,09	5 000
$ZnS-Gd_2S_3$	2,37	0,05	22 500
ZnS	2,33	0,16	2 500

Таким образом, подтверждена возможность предложенного подхода для подбора реагентов устраняющих мешающее влияние оксидной примеси в пленкообразующих материалах.

[1] Зинченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.И., Тимухин Е.В. // Фіз. і хім. тверд. тіла.–2007.– Т.8, №3.–С.441-450.

[2] Zinchenko V. // Journal of Fluorine Chemistry.– 2010.– V. 131, iss. 2.– P.159-164.

[3] Зинченко В.Ф., Кочерба Г.И., Соболев В.П., Мозкова О.В., Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Фіз. і хім. тверд. тіла.– 2010.– Т. 11, №1.– С. 204-210.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ТЕРНАРОГО СИЛІЦИДУ $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ Токайчук Я.О.^{*}, Федорчук А.О.^{**}, Федина М.Ф.^{***}^{*}Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна,^{**}Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З.
Гжизького,

вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

^{***}Національний лісотехнічний університет України,

вул. Чупринки, 103, 79057 Львів Україна

e-mail: tokaychuk@mail.lviv.ua

Під час систематичного дослідження взаємодії рідкісноземельних металів (РЗМ) з Купрумом та Силіцієм у системі La-Cu-Si при 600°C знайдено нову тернарну сполуку $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$, кристалічну структуру якої визначено рентгенівським методом полікристалу. Структура сполуки належить до типу $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ [1], а сполука є першим представником цього структурного типу у потрійних системах РЗМ-Cu-Si.

Сплави масою 1 г виготовляли в електродугової печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному повіді в атмосфері очищеного аргону з наважок металів високої чистоти (не менше 99,50 мас. % основного компонента). Як гетер використовували губчастий титан. Зразки гомогенізували при 600°C протягом 350 год у вакуумованих кварцових ампулах з наступним гартуванням у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за дифрактограмами (дифрактометр ДРОН-2М, проміння Fe K α). Масив дифракційних даних зразка складу $\text{La}_7\text{Cu}_{60}\text{Si}_{33}$ для уточнення методом Рітвельда кристаліграфічних параметрів сполуки $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ отримано на дифрактометрі ДРОН-3.0 (проміння Cu K α , 2 θ інтервал 10-100°, крок сканування 0,02°, час сканування 20 с у кожній точці). Всі розрахунки, включаючи уточнення профільних і структурних параметрів, розрахунок міжкатодних віддалей, проводили з використанням комплексу програм WinCSD [2]. Результати уточнення кристаліграфічних параметрів сполуки $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$ приведені в таблиці.

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $\text{LaCu}_{8,37}\text{Si}_{4,63}$
(структурний тип $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, символ Пірсона *tI56*, просторова група *I4/mcm*,
 $a = 8,05844(5)$, $c = 11,53445(9)$ Å, $R_1 = 0,0568$, $R_p = 0,0921$)

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso} , Å ²
La	4a	0	0	1/4	0,74(2)
Cu1	16k	0,0603(1)	0,2059(1)	0	0,72(2)
Cu2	16l	0,62303(7)	0,12303(7)	0,18186(7)	0,78(2)
M1*	4d	0	1/2	0	0,42(5)
M2**	16l	0,1770(2)	0,6770(2)	0,1166(2)	0,73(4)

*M1 $\equiv 0,805(5)$ Si + $0,195(5)$ Cu; **M2 $\equiv 0,955(3)$ Si + $0,045(3)$ Cu

У подвійній системі La-Cu, яка обмежує досліджувану потрійну систему La-Cu-Si, існує бінарна сполука LaCu_{13} зі структурою типу NaZn_{13} [3]. Структурний тип $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ є надструктурою до цього типу, а також може бути виведений зі структури вихідних компонентів – міді (власний структурний тип, символ Пірсона *cF4*, просторова група *Fm-3m*) та кремнію (C, *cF8*, *Fd-3m*).

[1] Bodak O.I. Crystal structure of $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, Sov. Phys. Crystallogr. 24 (1979) 732-734.

[2] Akselrud L.G., Grin Yu.M., Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu., Fundamensky V.S. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abstr. 12 Eur. Crystallogr. Meet. 3 (1989) 155.

[3] Bloch J.M., Shaltiel D., Davidov D., J. Less-Common Met. 79 (1981) 323-327.

СТРУКТУРА І ОПТИЧЕСЬКІ СВОЙСТВА ІОННИХ МЕЗОМОРФНИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАПРИЛАТА КОБАЛЬТА

Токменко І.І.¹, Мирная Т.А.¹, Яремчук Г.Г.¹, Толочко А.С.²¹Інститут общей и неорганической химии им. В. Вернадского НАН Украины,пр. Паладіна, 32-34, Киев-142, E-mail: Tokmenko.Inna@mail.ru²Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, Киев-023.

Каприлаты металлов являются типичными представителями ионных металлomezоенов, которые образуют термотропные и лиотропные жидкие кристаллы, изотропные и мезоморфные стекла [1, 2]. Особый интерес вызывают мезоморфные алканоаты переходных металлов, образующие жидкие кристаллы и мезоморфные стекла, поглощающие свет в видимом диапазоне длин волн. Они перспективны при создании современных оптических материалов, сред для генерации/модуляции лазерного излучения и голографической записи информации [3].

В настоящей работе были получены мезоморфные стекла на основе бинарных систем каприлата кобальта с каприлатами одновалентных металлов (лития, натрия и калия) и каприлатами двухвалентных металлов (цинка, кадмия и свинца).

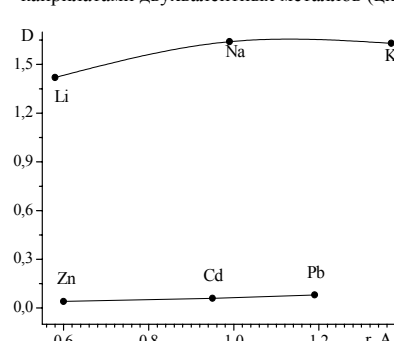


Рис. 1. Зависимость интенсивности основной полосы оптического поглощения иона Со (II) в каприлатных мезоморфных стеклах бинарных смесей $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_n\text{M}\}$ эквимольного состава от ионного радиуса катиона металла второго компонента

Используя метод позитронной аннигиляционной спектроскопии было установлено, что полученные стекла имеют нанопористую структуру. Показано, что структура мезоморфных стекел бинарных систем каприлата кобальта с каприлатами двухвалентных металлов более рыхлая, имеет больший свободный объем, чем структура мезоморфных стекел на основе каприлатов одновалентных металлов.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что полученные мезоморфные стекла сохраняют бислоистую катион-анионную структуру ионной мезофазы. Оценка устойчивости стекел при комнатной температуре показала, что наиболее устойчивое стекло образуется в индивидуальном каприлате кобальта и в его бинарных системах с каприлатами лития и цинка.

Методом электронной спектроскопии показано, что в мезоморфных стеклах на основе каприлата кобальта оптическая плотность стекла является функцией концентрации и природы катиона металла второго компонента бинарной системы и определяется количеством ионов Со (II) в тетраэдрической, октаэдрической или додекаэдрической координации. Было установлено, что оптическая плотность мезоморфных стекел увеличивается при частичной замене ионов Со (II) (до 50 мол.%) на ионы одновалентных металлов, что связано с ростом в системе тетраэдрически и додекаэдрически координированных ионов Со (II). При частичной замене ионов Со (II) на ионы двухвалентных металлов преобладающей формой координации ионов Со (II) в мезоморфных каприлатных стеклах является октаэдрическая, что приводит к значительному уменьшению оптической плотности этих стекел по сравнению со стеклами бинарных систем каприлата кобальта с каприлатами одновалентных металлов (рис.1).

[1] T. Mirnaya, S.Volkov. Green industrial appl. of ionic liquids. NATO Sci.Series II, Kluwer publ., 439, (2002)

[2] I.I. Tokmenko, T.A. Mirnaya, G.G. Yaremchuk. Functional Materials. 17, №4, 460, (2010).

[3] Yu.A. Garbovskiy., A.V. Gridyakina et al. Liquid Crystals. 37, 1411, (2010).

СИНТЕЗ І ДІАГНОСТИКА ГЕКСАФТОРОНИОБАТА ТРИЕТИЛИЗОПРОПИЛАМОНІЯ.

Трачевский В.В. **, Бойко О.И. *, Глушаков В.Г. *, Гудыменко А.М. *

* *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины*** *Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАН Украины*

Известны высокотемпературный (1200К) и среднетемпературный (900К) режимы производства металлов (например, Al, Mg) электролизом. Для организации ресурсно- и энергосберегающих процессов актуальна проблема разработки низкотемпературных (<295К) технологий с использованием апротонных электролитов.

Для реализации такого рода решений разработана методика синтеза и методами рентгенофазового, термического и элементного анализа, а также ИК- и ЯМР ⁹³Nb спектроскопии проведена идентификация гексафторониобата триэтилизопропиламония. Симметрия кристаллов [Net₃i-pr]NbF₆ соответствует кубической сингонии с параметром $a=19,89\pm 0,19\text{Å}$.

Разрабатываемые на основе четвертичных аммониевых солей композиции дают возможность выделять путем электролиза такие активные металлы как Na, Al и др. при t~320-420К, поскольку напряжение разложения фоновых электролитов достигает 4В. Поисковые исследования показали, что при T~370К в хлоридных системах, содержащих AlCl₄⁻ и TaCl₆⁻ на катоде формируется наряду с эвтектическим сплавом интерметаллид TaAl₃, тогда как в соответствии с диаграммой состояния системы Ta-Al соединение TaAl₃ плавится инконгруэнтно при ~2124К, а эвтектический сплав – при 941К.

ИК спектры соединения показали наличие связей Nb-F и отсутствие Nb-O и Nb=O фрагментов.

Дифференциально-термический анализ обнаружил: сложные процессы разложения и термогидролиза характеризуются четырьмя эндоэффектами при T>533К, что указывает на возможность использования [Net₃i-pr]NbF₆ для электрохимического осаждения ниобия при 320÷420К.

Методом ЯМР ⁹³Nb в полярных растворителях показано существование иона NbF₆⁻ с характеристичным значением δ 0 м.д. и семикомпонентной структурой (J_{Nb-F}=335 Гц) линии в спектре. При гидролизе в спектре обнаруживаются линии с δ=325,5 м.д. и пятикомпонентной структурой за счет сверхтонкого взаимодействия Nb-F в составе иона NbOF₅²⁻ (J_{Nb-F}=408 Гц). В неполярных средах наблюдается существование ионных ассоциатов [Net₃i-pr]NbF₆ (δ=45,8 м.д., Δν=2,2 кГц) или, в случае гидролитических превращений, ассоциаты на основе NbOF₅²⁻ (δ=343,8 м.д., Δν=8,8 кГц).

Варьирование рабочих характеристик ячейки при электролизе растворов, состояние ниобия в которых контролировалось методом ЯМР ⁹³Nb, позволило определить оптимальные условия формирования Nb-пленок с заданными характеристиками, что подтверждается данными микроскопии поверхности электродов.

Таким образом, использование низкотемпературных расплавов открывает перспективы получения металлсодержащих композиций в условиях, недоступных порошковой металлургии, газофазному синтезу и т.д.

ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ**La_{0,85}Li_{0,05}M_{0,1}CoO₃ (M = Ca, Sr, Ba)**

*Фесич І.В., *Неділько С.А., **Стрижак П.С., *Дзязько О.Г., **Діденко О.З., **Космамбетова Г.Р.

* *Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, хімічний факультет, вул. Володимирська, 64, 01033 Київ-33 Україна, e-mail: fesych@univ.kiev.ua*** *Институт фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, проспект Науки, 31, 03028 Київ-28 Україна*

Матеріали на основі складних оксидів з перовскітною будовою (ABO₃) широко використовуються в різних галузях техніки завдяки своїм електричним, магнітним та каталітичним властивостям. Часткове заміщення катіонів в А- та/або В-позиціях на іони з більшим або меншим ступенем окиснення призводить до зміни окисного стану перехідного металу та появи структурних дефектів (катіонних та аніонних вакансій), які суттєво впливають на фізико-хімічні властивості перовскітних оксидів. Зокрема, як свідчать літературні джерела, La-вмісні кобальтати демонструють високу активність в реакціях каталітичного окиснення СО та вуглеводнів.

В даній роботі досліджено особливості утворення, будову, оптичні характеристики та каталітичну активність складних кобальтатів лантану, модифікованих катіонами лужноземельних металів та літію.

Синтез оксидів проводили оксалатним методом. Як вихідні речовини використовували розчини нітратів лантану, лужноземельних металів та кобальту. В 0,5М розчин Н₂С₂О₄, нагрітий до температури 80°С, невеликими порціями вливали водні розчини солей металів, змішаних попередньо в необхідних мольних співвідношеннях. Для досягнення рН осадження в реакційну ємність одночасно додавали по краплям при ретельному помішуванні 1М КОН. Після коагуляції осад відфільтровували, промивали водою та висушували при температурі близько 60°С. Шихту перетирали та піддавали термічній обробці з поступовим підняттям температури від 200 до 750°С зі швидкістю 100°С/год. При кінцевій температурі шихту витримували впродовж 36 годин з проміжним перетиранням після 12 та 24 годин термообробки. Було показано, що перовскітна фаза починає формуватися вже при температурі 700°С, про що свідчить відсутність на ІЧ-спектрах піків, які відповідають оксалат- та карбонат-іонам та поява характерних відбиттів на рентгенограмах зразків. При нижчих температурах прожарювання порошок були рентгеноаморфними. Додатки літію вводили шляхом втирання необхідної кількості Li₂СО₃ в шихту з подальшим прожарюванням при 800°С (36 годин).

За даними порошкової рентгенографії було встановлено, що досліджувані зразки є однофазними і мають ромбодричну елементарну комірку (пр. гр. R-3m). Кристалографічні параметри чітко змінюються в залежності від природи допованого металу. При переході від сполук із меншим іонним радіусом замісника (Са) до сполук із більшим за розміром іоном металу (Ва) відбувається збільшення параметра *a* приблизно на 20%, в той час як кут *α* зменшується від 60,79° до 60,63°, відповідно.

Сpektри дифузійного відбиття в діапазоні 200 – 800 нм реєстрували на спектрофотометрі UV/VIS Varian Cary 5000, використовуючи оксид магнію як стандарт. Даний спектроскопічний метод дозволив встановити вплив природи лужноземельного металу на електронну структуру складних оксидів. Для всіх зразків в досліджуваній оптичній області спостерігається лише СПЗ поблизу 200 – 300 нм, причому величина коефіцієнта відбиття зростає при збільшенні радіуса іона-допанта.

Каталітичну активність перовскітів La_{0,85}Li_{0,05}Ca_{0,1}CoO₃ (LLC-1), La_{0,85}Li_{0,05}Sr_{0,1}CoO₃ (LLS-1) та La_{0,85}Li_{0,05}Ba_{0,1}CoO₃ (LLB-1) вивчали в модельній реакції окиснення карбон (II) оксиду киснем в установці проточного типу із хроматографічним визначенням продуктів реакції. Експерименти проводили з використанням газової суміші, яка містила 2% СО, 20% О₂ та 78% He. В результаті проведених досліджень були встановлені наступні послідовності зміни активності каталізаторів:

LLB-1 > LLS-1 > LLC-1 (за температурою досягнення 100% конверсії СО).

Найбільшу каталітичну активність проявляють кобальтати, які містять добавки барію. Для LLB-1 100%-е перетворення СО спостерігається при 200°С, а для LLS-1 та LLC-1 – 230°С та 250°С, відповідно. Тож можна стверджувати, що збільшення іонного радіуса лужноземельного металу призводить до послаблення зв'язку М – О в кристалічній комірниці та сприяє росту каталітичної активності зразка.

Таким чином, оксалатним методом одержано нові перовскітні фази складних кобальтатів лантану, які можуть бути перспективними каталізаторами в реакціях окиснення різного типу органічних сполук.

Напрялений пошук нових матеріалів з різноманітним поєднанням практично важливих властивостей та розробка наукових основ їх отримання являється однією із важливіших задач сучасного матеріалознавства. Вирішення даного завдання тісно пов'язано із дослідженнями фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних систем.

Бінарні та тернарні халькогеніди р-елементів, в тому числі Талію, Бісмуту та Стануму, відносяться до числа важливих функціональних матеріалів. Вони володіють важливими напівпровідниковими, термо-та фотоелектричними властивостями. Електрофізичні властивості напівпровідникових фаз сильно залежать від складу. Тому одним із ефективних шляхів покращення та розширення діапазону властивостей цих речовин полягає у використанні твердих розчинів на їх основі.

Для пошуку твердих розчинів у четверній системі $Tl-Sn-S-Se$ практичним інтересом володіє концентраційна площина $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$. Це обумовлено тим, що її граничні складові характеризуються утворенням широких областей твердих розчинів та наявністю у цій площині тернарних сполук між якими також можна очікувати утворення твердих розчинів. Тернарні сполуки типу Tl_4SnY_3 ($Y=S, Se, Te$) кристалізуються у структурному типі Cr_3B_3 та володіють високими термоелектричними показниками.

Оцінка можливості утворення твердих розчинів у системі $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ за різними критеріями, показала високу імовірність їх утворення. Водночас, інконгруентний характер плавлення Tl_4SnS_3 зумовлює те, що переріз $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ може бути квазібінарним лише у певному температурному інтервалі. Побудова всіх можливих квазібінарних перерізів у четверній системі

$Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ (рис. 1.а.) вказує на те, що навіть часткова квазібінарність перерізу $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ потребує доказу. Це обумовлено тим, що переріз $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ перетинається з іншими можливими квазібінарними перерізами.

Для встановлення квазібінарності перерізів було використано метод В. Гюртлера. Дослідження фазового складу експериментальних точок проводили методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та диференціального термічного аналізу (ДТА). Аналіз отриманих даних вказує на те, що у четверній системі $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ існує два квазібінарних перерізи у широкому температурному інтервалі та три квазібінарних перерізи, які існують у інтервалі температур (рис. 1.б.). Часткова квазібінарність перерізів $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ та $Tl_2Sn_2S_3-Tl_4SnSe_3$ підтверджується експериментально, а перерізу $Tl_2Sn_2S_3-SnS$ випливає з правил М.С. Домбровської.

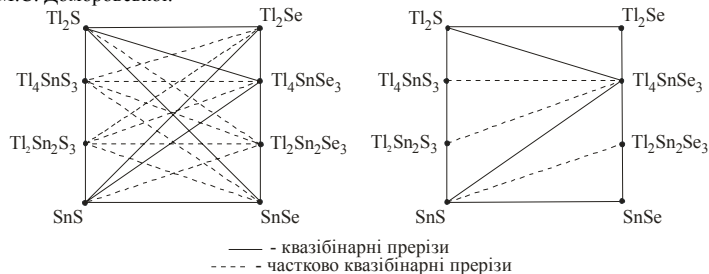


Рис. 1. Квазібінарні та частково квазібінарні перерізи системи $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$: а) можливі перерізи та б) встановлені квазібінарні та частково квазібінарні перерізи

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ синтезовано 9 складів через кожні 10 мол. %. За результатами РФА та ДТА побудовано діаграму стану системи

$Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$. Система $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ є частково квазібінарною. У підсолідусній частині, завдяки ізоструктурності кристалічних структур тернарних сполук н.т.м. $-Tl_4SnS_3$ та Tl_4SnSe_3 утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Утворення неперервного ряду твердих розчинів підтверджується лінійною зміною параметрів ґратки, які були розраховані за допомогою програми Unitcell.

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств соединений со структурой NASICON, получению новых материалов с высокой ионной проводимостью и расширению областей их использования.

С целью получения новых соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, синтезированы нестехиометрические насиконоподобные молибдаты и вольфраматы серебра, магния и алюминия. Образцы $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(ZO_4)_3$ ($Z = Mo, W$), приготовленные с шагом $\Delta x = 0.1$

в интервале $0 \leq x \leq 0.7$, ступенчато отжигали на воздухе через $50^\circ C$, начиная с $350^\circ C$ в случае молибдатов и $500^\circ C$ – в случае вольфраматов. По данным рентгенофазового анализа, однофазные $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(WO_4)_3$, $0.3 \leq x \leq 0.5$ получены отжигом стехиометрических смесей средних солей при $780-800^\circ C$ в течение 150–200 ч, $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(MoO_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.4$ – при $500-550^\circ C$ и времени прокалывания 100–120 ч. Однофазность образца состава $Ag_{0.5}Mg_{0.5}Al_{1.5}(MoO_4)_3$, закаленного от $580-600^\circ C$, позволяет расширить пределы области гомогенности молибдатной фазы при этих температурах вплоть до $x = 0.5$. Выделить в индивидуальном состоянии $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(WO_4)_3$ при $x = 0-0.2$, меняя температуру и время отжига, не удалось: наряду с тройным вольфраматом в отожженных образцах присутствовал $MgWO_4$.

Фазы переменного состава $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(ZO_4)_3$ ($Z = Mo, W$) представляют собой твердые растворы вычитания на основе $AgMgAl(ZO_4)_3$. Рентгенографически установлено, что они изоструктурны тройному молибдату натрия-цинка-скандия [1], имеющего ромбоэдрическую решетку (пр. гр $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Определены параметры элементарных ячеек синтезированных фаз и прослежено влияние состава образцов на их кристаллографические характеристики.

Проведены измерения электропроводности насиконоподобного твердого раствора $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(MoO_4)_3$ и построены зависимости $\lg \sigma$ от обратной температуры для образцов с различными значениями x . Показано, что аррениусовская зависимость σ состоит из двух участков,

и рассчитаны значения энергии активации проводимости для различных температурных интервалов (табл. 1.).

Таблица 1

Значения энергии активации проводимости $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(MoO_4)_3$		
Фаза	Температурный интервал, $^\circ C$	E_a , эВ
$AgMgAl(MoO_4)_3$	195–420	0.81
	455–600	0.39
$Ag_{0.6}Mg_{0.6}Al_{1.4}(MoO_4)_3$	100–420	0.68
	525–570	0.31

Установлено, что выше $420^\circ C$ для $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(MoO_4)_3$ на всех частотах наблюдается значительный рост проводимости в виде сглаженного излома, в результате чего при $550^\circ C$ она достигает значений $6.34 \cdot 10^{-3} - 8.29 \cdot 10^{-3}$ при энергии активации 0.3–0.4 эВ (табл. 1, 2).

Таблица 2

Значения электропроводности $Ag_{1-x}Mg_xAl_{1+x}(MoO_4)_3$ при различных температурах		
Фаза	σ , См/см	
	$300^\circ C$	$550^\circ C$
$AgMgAl(MoO_4)_3$	$3.85 \cdot 10^{-6}$	$8.29 \cdot 10^{-3}$
$Ag_{0.6}Mg_{0.6}Al_{1.4}(MoO_4)_3$	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$6.34 \cdot 10^{-3}$

Эти значения характерны для суперионного состояния и близки к параметрам проводимости лучших из известных ионных проводников по натрию.

Литература

- Лазорьяк Б.И., Ефремов В.А. // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32, № 3. С. 652.

НОВЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МОЛИБДАТЫ В СОЧЕТАНИИ С РУБИДИЕМ И ДВУХВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ Cu, Cd, Pb, Ba: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Цыренова Г.Д.¹, Павлова Н.Н.¹, Баринов Н.Н.², Павлова Э.Т.³¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ²Дальневосточный Геологический институт ДВО РАН, Владивосток³Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6

gtsyrg@mail.ru

Соединения молибдена (VI) с двухвалентными металлами, такими как медь, кадмий, барий, свинец, привлекают внимание исследователей в связи с разнообразием функциональных свойств и областью их применения в электронных устройствах.

Настоящая работа посвящена выявлению, получению новых медь-, кадмий-, барий- и свинец-содержащих молибдатов в сочетании с цирконием и Rb, их детальная характеристика.

Поиск новых тройных молибдатов начинали с изучения тройных солевых систем $Rb_2MoO_4-A_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$ ($A=Cu, Cd, Pb, Ba$) в субсолидусной области. Синтезированы новые соединения общими формулами $Rb_5(A_{0,5}Zr_{1,5})(MoO_4)_6$, $Rb_4AZr_6(MoO_4)_{15}$ ($A=Cu, Cd, Ba, Pb$).

Методом электронной микроскопии изучался локальный элементный состав синтезированных фаз (сканирующий электронный микроскоп LEO14 XX (VP), оснащенный энергодисперсионной системой INCA-350) в различных участках порошкообразных образцов по линиям рубидия, A-двухвалентных металлов, циркония и молибдена. Полученные соотношения катионов Rb:A:Zr:Mo близки к формуле $Rb_5(A_{0,5}Zr_{1,5})(MoO_4)_6$. Определены кристаллографические и термические характеристики тройных фаз (таблица).

Кристаллографические и термические характеристики тройных молибдатов $Rb_5(A_{0,5}Zr_{1,5})(MoO_4)_6$ ($A=Cu, Cd, Pb, Ba$)

Соединение	Пр.гр.	Параметры ячейки, Å		V, Å ³	T _{плав.} , °C	D _{теор.} , г/см ³
		a	c			
Rb ₅ (Cu _{0,5} Zr _{1,5})(MoO ₄) ₆	R 3c	10.6619(6)	38.2896(5)	3755.43	590	4.13
Rb ₅ (Cd _{0,5} Zr _{1,5})(MoO ₄) ₆	R 3c	10.7231(3)	38.5536(2)	3787.23	690	4.16
Rb ₅ (Pb _{0,5} Zr _{1,5})(MoO ₄) ₆	R 3̄	10.7644(6)	38.9021(3)	3864.79	690	4.19
Rb ₅ (Ba _{0,5} Zr _{1,5})(MoO ₄) ₆	R 3̄	10.7773(1)	39.1699(6)	3895.96	680	4.07

Колебательные спектры в инфракрасной области и в интервале комбинационного рассеяния для соединений $Rb_5(A_{0,5}Zr_{1,5})(MoO_4)_6$ подтверждают индивидуальность синтезируемых фаз и их симметрию. Проведено соотношение частот колебаний решетки.

На рисунке показана проекция структуры одного из полученных тройных молибдатов - $Rb_5(Cu_{0,5}Zr_{1,5})(MoO_4)_6$ на плоскость bc, состоящей из последовательно чередующихся двух сортов MoO₄-тетраэдров и (Cu,Zr)O₆-октаэдров, соединяющихся друг с другом через общие кислородные вершины. В больших полостях каркаса размещаются три сорта катионов одновалентного металла. Наличие протяженных каналов в структуре нового соединения $Rb_5(Cu_{0,5}Zr_{1,5})(MoO_4)_6$ создают условия для транспорта ионов рубидия.

Таким образом, впервые синтезированы молибдаты в сочетании Rb, двухвалентных металлов меди (Cd, Pb, Ba) и четырехвалентного циркония, для которых прогнозируется проявление свойств активных диэлектриков.

ВПЛИВ рН РОЗЧИНІВ $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ НА ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ НЕЛЕГОВАНОГО ТА ЛЕГОВАНОГО CdTe

Чухненко П.С., Томашик З.Ф., Стратійчук І.Б., Томашик В.М., Іваніцька В.Г.

Інститут фізики напівпровідників ім.В.Є., Лашкарьова НАН України

м. Київ, пр. Науки 41, tomashyk@isp.kiev.ua

У роботі досліджено характер хімічного розчинення нелегованих та легованих домішками елементів IV-A підгрупи монокристалів CdTe в розчинах $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$. Експерименти проводили на зразках розміром 5×5×2 мм, концентрація легуючих домішок германію, олова, свинцю в основному матеріалі становила $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Травильні композиції готували із водних розчинів 40 %-ної HBr (ос.ч.), 26%-ного $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (ч.д.а.) та 32 %-ної тартратної кислоти ($C_4H_6O_6$) (ч.д.а.).

Хімічне розчинення кристалів реалізовували у відтворюваних гідродинамічних умовах на установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП) при T = 281-305 K та швидкості обертання диску в межах $\gamma = 45-120 \text{ хв}^{-1}$. Процес ХДП проводили протягом 10 хв, після чого зразки одразу послідовно промивали в 1 н. Na₂S₂O₅, 0,5 М NaOH і великою кількістю дистильованої води (час промивки – 10 хв.). Швидкість травлення визначали за різницею товщини зразків до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ІМІГП з точністю ± 0,5 мкм. Значення рН травильних композицій вимірювали за допомогою рН-метра Voltcraft PHT-01ATC із точністю ±0,01 рН. Стан поверхні кристалів після травлення оцінювали за допомогою мікроскопічного аналізу на мікроскопі Leitz із вмонтованою цифровою відеокамерою із збільшенням від 25× до 1600× (таблиця).

№ п/п	Склад травильної композиції: $HBr - (NH_4)_2Cr_2O_7 - C_4H_6O_6$ (об.%)	рН розчину	V _{травл.} , мкм/хв. при $\gamma = 84 \text{ хв}^{-1}$ і T = 294 K				Стан поверхні кристалів після травлення
			CdTe	CdTe(Ge)	CdTe(Sn)	CdTe(Pb)	
1.	22,5 – 70 – 7,5	1,69	0,75	0,75	1,0	0,75	Блискуча
2.	17,5 – 75 – 7,5	2,14	0,1	0,4	0,75	0,4	Матова
3.	12,5 – 80 – 7,5	2,70	0,25	0,1	0,2	0,2	Матова
4.	10 – 75 – 15	4,03	0,3	0,1	0,15	0,1	Блискуча
5.	7,5 – 85 – 7,5	4,37	0,1	0,1	0,2	0,2	Блискуча
6.	5 – 80 – 15	5,45	0,15	0,15	0,2	0,2	Дзеркальна
7.	7,5 – 70 – 22,5	5,30	0,3	0,35	0,25	0,3	Дзеркальна
8.	2,5 – 75 – 22,5	6,08	0,1	0,1	0,1	0,2	Дзеркальна
9.	0 – 70 – 30	5,98	0,3	0,55	0,45	0,55	Дзеркальна

Як видно з таблиці, при зменшенні вмісту HBr у складі травильної композиції значення рН зростає, при цьому покращується якість поверхні. Так, при значеннях $3 > \text{pH} > 2$ протравлена поверхня кристалів є матовою. При подальшому зменшенні вмісту HBr в травнику і значенні $4,5 > \text{pH} > 4$ поверхня кристалів стає блискучою, а при $\text{pH} > 4,5$ – поверхні кристалів набувають дзеркального блиску. Таким чином, на підставі отриманих результатів виявлено залежність між складом травильної композиції, рН розчину та станом поверхні кристалів після ХДП. Вагомою перевагою розроблених у роботі повільних травників є їх висока поліруюча здатність, а також можливість вибирати травники з різним значенням рН і швидкістю полірування в залежності від технологічних задач. Окрім того, використання таких розчинів дозволяє уникнути пошкодження технологічного устаткування внаслідок дії травника, а нейтралізація та утилізація відпрацьованих травильних розчинів із значеннями $\text{pH} > 5$ проходить значно простіше, ніж сильнокислих та сильнолужних.

Оптимізовані склади поліруючих травильних композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ із низькою швидкістю ХДП ($0,1 < v < 0,75$) нелегованих та легованих домішками елементів IV-A підгрупи монокристалів CdTe можна рекомендувати для контрольованого зняття тонкого шару нелегованого та легованого CdTe, а також для травлення напівпровідникових плівок і фінішної обробки монокристалів.

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕРНАРНИХ ГЕРМАНІДІВ НА ПЕРЕРІЗАХ $RGe_2 - R'Ge_2$

Шпирка З.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
z.shpyrka@gmail.com

Потрійні системи $R-R'-Ge$, де R і R' – рідкісноземельний метал (РЗМ) цервієвої або ітрієвої підгрупи, досліджувались на розрізах, що відповідають їх дигерманідам. Структури всіх відомих бінарних дигерманідів РЗМ, згідно з систематики П.І. Крип'якевича [1], належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру. Досліджувані нами системи містять один спільний компонент – германій та два різних РЗМ. Характер взаємодії компонентів в цих системах визначається саме особливостями R-компонентів, адже взаємозамішуватись можуть лише вони.

Результати досліджень потрійних систем $R-R'-Ge$ [2] або окремих перерізів $RGe_2-R'Ge_2$ засвідчують, що їх можна розділити на три групи. Перша – системи, в яких утворюються НРТР (неперервні ряди твердих розчинів), що обумовлене існуванням ізоструктурних бінарних германідів: $Ce-\{La, Eu, Y, Gd, Lu, Yb\}-Ge$, $Dy-\{Tb, Gd\}-Ge$, $Er-Tm-Ge$. До другої групи належать системи, які характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних германідів: $Dy-\{Gd, Er\}-Ge$, $Gd-Tm-Ge$. У системі $La-Ce-Ge$ [3] при 3 % відхиленні атомних радіусів РЗМ утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НРТР). Натомість, відхилення атомного радіусу менше 1% в системі $Dy-Tb-Ge$ [4] за умови ізоструктурності бінарних германідів, приводить до утворення НРТР. Третя група – системи в яких утворюються тернарні сполуки (відхилення атомного радіусу R-компонентів становить 2–3 % і вище). До цієї групи належать системи: $Sc-\{Sm, Y, Dy\}-Ge$, $Dy-\{Ho, Tm, Lu\}-Ge$, $Sm-Lu-Ge$.

Кристалічні структури тернарних сполук, що утворюються в цих системах можна представити комбінацією більш простих структурних типів. Сполуки $Sm_{0,7}Lu_{0,3}Ge_2$, $Dy_{0,6}Lu_{0,4}Ge_2$ і $Dy_{0,5}Tm_{0,5}Ge_2$ належить до структурного типу $DyGe_{1,85}$, який є лінійною комбінацією фрагментів структурних типів AlB_2 і $ZrSi_2$. Три шари тригональних призм в структурі $DyGe_{1,85}$ мають паралельне розміщення осей як і в структурному типі AlB_2 . Подібність $DyGe_{1,85}$ з $ZrSi_2$ полягає в чергуванні стін тригональних призм і ланцюгів з атомів германію, а відмінність – в кількості шарів тригональних призм, що утворюють стіни ($ZrSi_2$ – один шар, $DyGe_{1,85}$ – три шари). Сполука $Dy_{0,5}Ho_{0,5}Ge_{1,75}$ кристалізується у структурному типі $Sm_4Co_{1,2}Ge_7$, який складається із фрагментів $\alpha-ThSi_2$, $ZrSi_2$ і $CeAl_2Ga_2$. Кристалічна структура тернарних сполук $Sc_{0,3}Y_{0,7}Ge_2$ і $ScDy_2Ge_6$ не визначена, але, очевидно, буде містити фрагменти вихідних структурних типів.

Якщо вважати, що визначальну роль в морфотропних переходах відіграє розмірний фактор, тобто атомний радіус РЗМ, то комбінуючи співвідношення кількостей атомів R-більшого розміру та атомів R-меншого розміру так, щоб їх усереднений атомний радіус був в межах допустимих для реалізації відповідного структурного типу бінарних сполук, можна передбачити імовірні склади нових тернарних германідів на перерізах $RGe_2-R'Ge_2$.

[1] Крип'якевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений.- М.: Наука, 1977.- 290 с.

[2] Gladyshevskii E.I., Bodak O.I., Pecharsky V.K. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Ternary Rare-Earth Systems with Metallic Elements / Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth / Eds. K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. – Amsterdam: Elsevier, 1990. – Vol. 13, Ch. 88. – 191 p.

[3] Bodak O.I., Shpyrka Z.M., Mokra I.R. Peculiarities of the interaction of the components in the systems of two rare earth metals and germanium // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 247. – P. 217 – 222.

[4] Драб Л.І., Шпирка З.М. Дослідження перетинів $DyGe_2-RGe_2$, де $R = Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm$ та Lu при 870 K // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2008. – Вип. 49. – Ч. 1. – с. 98–102.

ПЬЕЗОКЕРАМИКА ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА СО СЛОЖНЫМИ ДОБАВКАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ Sr, Fe, F, Mn, Bi, Mg, La, Nb, W, Li, V

Штонда А.С., Климов В.В., Селикова Н.И., Бронников А.Н.

Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк 83001,
ik.lodsh@gmail.com

*НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ, ул. Бакинских комиссаров, 17а, Донецк 83049

Цирконат-титанат свинца (ЦТС) является самым распространенным материалом для изготовления пьезоэлектрической керамики. Его популярность обусловлена тем, что на его основе при введении различных добавок можно получать керамику с различным сочетанием электрофизических параметров. При введении различных добавок в небольших количествах структура ЦТС обычно изменяется незначительно, в то время как электрофизические параметры могут претерпевать существенные изменения (в некоторых случаях на порядок).

Целью исследований являлось получение новых материалов на основе ЦТС для керамики, способной работать в сильных электрических полях. Для этого необходима керамика с низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и высокой механической добротностью (Q_m). Также важно, чтоб такая керамика сохранила высокие значения коэффициента электромеханической связи (k_p) и пьезоэлектрического модуля (d_{31}). В работе изучались свойства пьезоэлектрической керамики ЦТС, модифицированной добавками стронция, железа и фтора, при введении сложной добавки, содержащей MnO_2 , Bi_2O_3 , MgO и четвертый компонент. В качестве четвертого компонента были использованы La_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 , Li_2O или V_2O_5 . Образцы для исследований получали по обычной керамической технологии, основными стадиями которой являются: приготовление исходной шихты, высокотемпературный синтез материала и спекание керамики. Для увеличения реакционной способности материалов использовали высокоэнергетический помол в шаровой планетарной мельнице фирмы Fritsch.

В результате были получены образцы керамики ЦТС со сложными добавками различного типа. Для керамики с каждым типом добавки было подобрано такое соотношение компонентов, которое позволяет получить керамику с лучшим сочетанием электрофизических параметров (таблица).

Таблица

Лучшие электрофизические свойства керамики (Pb, Sr)(Zr, Ti, Fe)O, F с добавками различного типа

Тип добавки	$\text{tg } \delta$	типа				Q_m	$T_C, ^\circ\text{C}$
		$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_p	$d_{31}, \text{пКл/Н}$			
$MnO_2-Bi_2O_3-MgO$	0,002	1160	0,49	90	1300	290	
$MnO_2-Bi_2O_3-MgO-La_2O_3$	0,002	1180	0,46	90	1200	290	
$MnO_2-Bi_2O_3-MgO-Nb_2O_5$	0,003	1800	0,58	160	1000	260	
$MnO_2-Bi_2O_3-MgO-WO_3$	0,004	1400	0,53	110	800	260	
$MnO_2-Bi_2O_3-MgO-Li_2O$	0,004	1220	0,48	100	800	290	
$MnO_2-Bi_2O_3-MgO-V_2O_5$	0,012	1160	0,30	60	700	-	

Было установлено, что минимальные диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) и максимальные значения механической добротности (Q_m) имеет керамика с добавкой $MnO_2-Bi_2O_3-MgO$, но значения коэффициента электромеханической связи (k_p) и пьезомодуля (d_{31}) такой керамики не очень высокие. Введение в керамику с добавкой $MnO_2-Bi_2O_3-MgO$ дополнительно La_2O_3 не приводит к существенным изменениям свойств керамики. Введение же дополнительно Nb_2O_5 приводит к повышению диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), коэффициента связи (k_p) и пьезомодуля (d_{31}). Керамика с такой добавкой также сохраняет достаточно низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), и достаточно высокую механическую добротность (Q_m). Керамика с добавкой, содержащей в качестве четвертого компонента WO_3 , Li_2O или V_2O_5 , имела более высокие значения $\text{tg } \delta$ и более низкие величины $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, k_p , d_{31} и Q_m , чем с добавкой, содержащей Nb_2O_5 .

Керамика со сложной добавкой $MnO_2-Bi_2O_3-MgO-Nb_2O_5$ отличается также низкими диэлектрическими потерями при повышенных температурах и при высоких напряжениях. До температуры 160°C значения $\text{tg } \delta$ не превышают 0,008, а при повышении напряжения до 300 В/мм – не превышают 0,01. Такая керамика обладает структурой перовскита с тетрагональным искажением решетки, имеет мелкокристаллическое строение со средним размером кристаллитов 1–3 мкм и равномерное распределение элементов на границах и внутри кристаллитов. Такая керамика пригодна для работы в сильных электрических полях и при больших нагрузках, например, в качестве ультразвуковых генераторов, пьезотрансформаторов.

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ
ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Sc_2O_3-Fe_2O_3$**

Янчевский О.З., Андрущенко Н. С.

Институт общей и неорганической химии НАНУ, Киев, пр. Паладина 32/34,
yancholz@gmail.com

Практическое использование системы $ZrO_2-Sc_2O_3$, как твердого электролита, сдерживается температурной и временной стабильностью его кубической, типа флюорита (п.г. Fm $\bar{3}m$) структуры, обеспечивающей наивысшую проводимость по анионам O^{2-} . В литературе отмечается положительная роль оксида железа на снижение температур спекания керамики, возможность стабилизации фазы Fm $\bar{3}m$ в твердых растворах $ZrO_2-Sc_2O_3$. В то же время информации о пределах растворимости Fe_2O_3 в системе $ZrO_2-Sc_2O_3-Fe_2O_3$ и стабилизации флюоритоподобной фазы неоднозначна. Поскольку максимальная ионная проводимость твердых электролитов $ZrO_2-Sc_2O_3$ наблюдается при содержании Sc_2O_3 9-11 мол.%, данная работа посвящена изучению влияния замещения позиций скандия ионами Fe^{3+} в системе $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$, где $x = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$.

Из водных растворов $ZrOCl_2$, $Sc(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ путем последовательного осаждения водным раствором аммиака получены легко промываемые осадки. Рассчитанные согласно формуле Дарси коэффициенты фильтрации K_f осадков $ZrO(OH)_2-Sc(OH)_3-FeO(OH)$ составляют $(1 \div 2,5) \cdot 10^{-4}$ см/с, что на порядок и более выше, чем при совместном осаждении; максимум K_f отмечался при $x = 0,03$. После отмывки от примесей воздушно-сухие осадки имели слабо агломерированную структуру с высокой удельной поверхностью.

Фрактальная структура воздушно-сухих порошков - прекурсоров $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ исследовали методом рентгеновского малоуглового рассеяния (МУР). Исходя из анализа кривых МУР, наклона скейлинговых участков в координатах $\lg(I) = f(\lg(q))$, где I – интенсивность рассеяния рентгеновских лучей, q – значения модуля вектора рассеяния проведено моделирование экспериментальных данных, подтверждающих наличие 2-х уровней агрегации. Для низшего уровня агрегации характерно существование массовых фракталов со средними значениями диаметров частиц $d_{фр.1}$: 5,5÷6,9 нм. На втором, высшем структурном уровне при всех значениях x происходит агрегирование частиц массовых фракталов – в поверхностные со средним размером частиц 13.5÷32.5 нм, причем больший размер частиц наблюдался при $x=0$.

Для твердого раствора $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1}$ вблизи 650 °С исследователи отмечают переход из тригональной фазы - $Sc_2Zr_7O_{17}$ (п.г. R $\bar{3}$) до кубической (п.г. Fm $\bar{3}m$). В тоже время согласно нашим данным, при $T \leq 650$ °С порошки-прекурсоры $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ во всем исследуемом диапазоне x характеризуются кубической структурой (п.г. Fm $\bar{3}m$), что объясняется наноразмерным эффектом. Рассчитанные согласно формулы Шеррера, средние размеры частиц твердого раствора $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ при 600 °С составляли 22-25 нм. При повышении температуры термообработки порошков $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ выше 750 °С происходил частичный распад кубической модификации с появлением низко симметричных фаз: тригональной (п.г. R $\bar{3}$) – для $0,01 \leq x$; моноклинной (п.г. P 2₁/c) и тетрагональной (п.г. P4₂/nmc) – для $0,02 \leq x \leq 0,05$. Максимум дестабилизации кубической модификации отмечался при 1000 °С, где для $x = 0,03$ соотношение модификаций Fm $\bar{3}m$: P 2₁/c : P4₂/nmc = 40 : 50 : 10.

Дальнейшее повышение температуры термообработки порошков $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ способствовало стабилизации кубической фазы, однако без железа и при малом его содержании ($x \leq 0,01$) в температурном диапазоне 1000 - 1700 °С фазе Fm $\bar{3}m$ всегда сопутствовала фаза R $\bar{3}$. В диапазоне $0,02 \leq x \leq 0,04$ при температурах выше 1450 °С происходит полная стабилизация высокопроводящей структуры типа флюорита с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,084$ Å ($x=0,02$); $5,078$ Å ($x=0,03$); $5,073$ Å ($x=0,04$). Повышение температуры термообработки приводит к увеличению параметров a . Предел x растворимости Fe_2O_3 в $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ составляет $\approx 0,05$; в этом случае наблюдается понижение симметрии элементарной ячейки до тетрагональной P4₂/nm.

Максимум кажущейся плотности керамики отмечался при $x = 0,03$. Спеченная при 1380 °С керамика $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ является однофазной, со структурой флюорита и относительной плотностью $\geq 97\%$. Таким образом, замещение ионами железа позиций скандия в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ способно повысить температурную стабильность кубической фазы, получить беспористую керамику и снизить ее стоимость.

**ОДЕРЖАННЯ КАТОДНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ
СКЛАДУ $LiM^{II}PO_4$ ($M^{II} = Mn, Co$)**

Яцків М. М.¹, Затовський І. В.¹, Присяжний В. Д.², Слободяник М. С.¹, Глоба Н. І.², Трачевський В. В.³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601,
вул. Володимирська, 60; тел.: (044)239-32-88; e-mail: yats_13@ukr.net

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики 03142,

м. Київ, бульвар Вернадського, 38-А; тел.: (044)423-15-17; e-mail: mbce@ukr.net

³Технічний центр НАН України 04070,

м. Київ, вул. Покровська, 13;

Створення нових матеріалів, які мають електрохімічну активність та є більш досконаліми за існуючі аналоги, є одним з важливих завдань сучасної неорганічної хімії. У цьому відношенні, матеріали на основі $LiFePO_4$ (LFP) та його аналогів, електрохімічні властивості яких описано вперше лише у 1997 році, є досить привабливими для дослідження. Це зумовлено їх високою питомою електрохімічною ємністю (167 мА·год/г), термічною та хімічною стійкістю, безпечністю застосування та незначною собівартістю. Структурною особливістю фосфатів типу $LiM^{II}PO_4$ (просторова група Pnma) є те, що при вилученні іонів літію із кристалічного каркасу не відбувається перебудови його аніонної підґратки, оскільки фосфати $M^{II}PO_4$ та $LiM^{II}PO_4$ є ізоструктурними.

Широкому впровадженню катодних матеріалів на основі LFP перешкоджає ряд технологічних факторів їх синтезу, в першу чергу наявність у їх складі тривалентного заліза, що негативно впливає на електрохімічні характеристики електродів. З цієї точки зору, не менш привабливими для досліджень є $LiMnPO_4$ та $LiCoPO_4$, що залишаються досить маловивченими у порівнянні з LFP. Крім того, потенціали розряду для Mn- та Co-вмісних аналогів відповідно складають 4,1 В та 4,8 В (потенціал переходу $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ рівний 3,5 В), що підвищує потужність при практичному застосуванні катодного матеріалу.

У даній роботі представлено ряд результатів щодо пошуку оптимальних умов синтезу електрохімічно-активних складних фосфатів літію-мангану (II) та літію-кобальту(II). Основними критеріями, якими користувалися при розробці синтезу було винаходження таких умов, які б забезпечували не тільки низьку собівартість, але й одночасно високі електрохімічні характеристики синтезованих матеріалів. Для одержання зразків використано метод високотемпературного твердофазного синтезу, в якому в якості вихідних реагентів застосовано ацетати літію та двовалентних металів, а також дигідрофосфат амонію. Така композиція дозволяє суттєво понизити температуру одержання попередньої прекурсорної суміші. В якості джерела вуглецю, що є необхідним для створення кінцевої композиції та відновного середовища синтезу, використовували лимонну кислоту. Синтези проводили в атмосфері аргону у дві стадії з проміжною перешихтовкою. За даними рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, твердофазної ЯМР-спектроскопії та методів потенціодинамічного й гальваностатичного циклування були визначені температурні режими та час термообробки складних фосфатів, які підтвердили можливість їх практичного застосування.

Встановлено, що оптимальні температури для отримання необхідних полікристалічних фаз знаходяться в інтервалі 600-850°С.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕЙ
НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Авдин В.В., Батист А.А., Лымарь А.А., Кривцов И.В.

Национальный исследовательский университет ГОУ ВПО «Южно-Уральский
государственный
университет», 454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76, avdin@susu.ru

Термолиз оксигидратных гелей переходных элементов приводит к различным фазовым переходам, в том числе к дегидратации различных типов связанной воды. Повышение полидисперсности гелей, образование областей с различной структурной организацией усложняет профиль термолитических кривых: эффекты уширяются, появляются плечи, удвоения и пр. Для разделения сложных эффектов в работах [1, 2] предлагается аппроксимация кривых дифференциального термического анализа (ДТА) куполообразными зависимостями. Данный подход не позволяет создать физическую модель процесса термического разложения, которая однозначно определила бы функцию (или набор функций) для аппроксимации, но позволяет выявить ряд особенностей термолиза: определить число стадий, температурные интервалы процессов и др. В работах [1, 2] аппроксимировали только кривые ДТА (ДСК), поскольку кривая дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), как правило, сильно зашумлена. Использование современных синхронных термических анализаторов и усреднение результатов 3-4 термограмм (с соответствующей нормировкой на массу и учётом базовой линии) позволяет получить незашумленную кривую ДТГ, пригодную для аппроксимации.

Наиболее универсальной функцией, позволяющей успешно аппроксимировать большинство кривых, является функция Гаусса. Площадь под гауссианами, полученными для ДТА (ДСК), имеет физический смысл количества энергии, потраченной (или выделившейся) при протекании процесса, площадь под гауссианами для ДТГ – массы удалённого вещества. Применение совместной аппроксимации кривых ДТА и ДТГ позволяет найти наиболее оптимальные наборы функций Гаусса. Соотношение площадей под гауссианами, полученными для ДТГ карбоната и гидрокарбоната аммония, близко к соотношению молекулярных масс продуктов термолиза, что даёт возможность предположить соответствие гауссианов процессам удаления разных продуктов. Число гауссианов, аппроксимирующих кривые ДТА и ДТГ кристаллогидратов (сульфатов меди, кобальта и др.) равно количеству молекул воды в кристаллогидрате, даже не смотря на равноценность некоторых молекул.

В данной работе исследовали термолиз силикагеля, оксигидратов циркония, иттрия, лантана и композитных гелей на основе силикагеля и перечисленных оксигидратов. Все исследованные образцы подвергали предварительной сушке до постоянной массы над расплавленным хлоридом кальция. Анализ результатов аппроксимации функциями Гаусса термолитических кривых показал, что минимальное число стадий дегидратации оксигидратных материалов – четыре. Снижению количества стадий способствует приближение рН синтеза к рН точки нулевого заряда и увеличение дисперсности образцов; наноструктурированные гели имеют минимальное число стадий термолиза. Для композитных гелей число стадий термолиза как правило меньше или равно числу стадий индивидуальных гелей, полученных в тех же условиях.

Воду, отщепляющуюся от данных материалов, можно условно подразделить на три типа: низко-, средне- и высокотемпературная. Температурные интервалы для данных типов воды зависят от природы матрицеобразующих элементов. Сопоставление со спектрами ИК- и ЯМР¹H показывает, что к низкотемпературной воде относятся мостиковые молекулы воды, координационно связанные двумя матрицеобразующими элементами, а также вода ОН-групп (концевых и мостиковых), расположенных близко так, чтобы их удаление не требовало перестройки оксигидратной матрицы. Среднетемпературная вода отщепляется от концевых ОН-групп, находящихся друг от друга через одно или несколько звеньев полимерной цепи; высокотемпературная вода образуется при дегидратации изолированных ОН-групп, находящихся на значительном расстоянии друг от друга. Сорбционные свойства оксигидратных гелей по отношению к катионам 2-х и 3-х-валентных металлов повышаются при возрастании доли и энергозатрат на удаление среднетемпературной воды и мало зависят от доли и энергозатрат на удаление низко- и высокотемпературной воды.

1. Van Reeuwijk L.P. The thermal dehydration of natural zeolites. – Wageningen: H. Weenman & Zonen B.V., 1974. – 320 p.

2. Leitão M.L.P., Canotilho J., Cruz M.S.C. et al Study of polymorphism from DSC melting curves // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. – V. 68. – P. 397–412.

**МОДЕЛИ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ, СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КОМПЛЕКСНЫХ
ЧАСТИЦ В СИСТЕМАХ Kt(CIO₄)₂ – 3-ГИДРОКСИФЛАВОН – АЦЕТОНИТРИЛ**

Агеенко В.Н., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4
Vera.N.Ageenko@gmail.com

Особое место в химии неводных растворов занимают несимметричные электролиты, интенсивное изучение которых в последнее время связано с разработкой высокоэффективных флуоресцентных зондов на катионы многозарядных металлов. Потенциальными зондами являются и производные флавонола. Несмотря на огромное количество работ и многообразие спектральных методов, посвященных исследованию подобных систем, остается целый ряд неосвещенных вопросов. В литературе зачастую отсутствуют термодинамические характеристики процессов сольватации, ассоциации и комплексообразования, недостаточно обоснован и в большинстве случаев точно не установлен состав и структура образующихся комплексных частиц.

Хорошо известно, что одним из наиболее чувствительных методов к изменению заряда и размера заряженных частиц в растворе является кондуктометрия. Относительная простота кондуктометрического эксперимента и наличие теоретически обоснованных уравнений, описывающих концентрационную зависимость электрической проводимости, позволяют получить важные динамические и структурные характеристики электролитных растворов. В настоящее время для исследования последних также широко используются методы молекулярно-динамического (МД) моделирования, которые позволяют анализировать системы на микроскопическом уровне.

В настоящей работе изложены результаты комплексного исследования влияния размера и природы катиона, температуры, на термодинамику ассоциации, комплексообразования, микроскопической структуры и динамику ионных сольватов и комплексных частиц в растворах перхлоратов двухзарядных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba, Ni) в ацетонитриле с участием 3-гидроксифлавона.

По результатам кондуктометрического и спектроскопического экспериментов установлены модели ионных равновесий в изученных системах и показано, что процесс комплексообразования катионов с 3-гидроксифлавоном в ацетонитриле сопровождается образованием комплексных частиц типа $[MgClO_4(AN)_4flv]^+$, $[Ca(AN)_7flv]^{2+}$, $[Sr(AN)_8flv]^{2+}$, $[BaClO_4(AN)_8flv]^+$ и $[Ni(AN)_5flv]^{2+}$. По результатам кондуктометрического эксперимента, а также квантово-химических расчетов сольватов и комплексов катионов Mg^{2+} и Ni^{2+} с 3-гидроксифлавоном, доказано, что образование комплексов $[MgClO_4(AN)_4flv]^+$ и $[Ni(AN)_5flv]^{2+}$ не сопровождается отрывом протона от гидроксильной группы молекулы лиганда.

По результатам молекулярно-динамического моделирования установлено строение молекулы 3-гидроксифлавона в ацетонитриле, а также структура сольваток комплексов $[MgClO_4(AN)_4flv]^+$, $[Ca(AN)_7flv]^{2+}$, $[Sr(AN)_8flv]^{2+}$ и $[BaClO_4(AN)_8flv]^+$. Показано, что с увеличением радиуса катиона в ряду $Mg^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$ число молекул ацетонитрила в первых сольватных оболочках и радиусы последних увеличиваются, а интенсивность взаимодействия катион – атом азота молекулы ацетонитрила падает. В системах, содержащих Mg^{2+} , Ba^{2+} и ClO_4^- , в процессе комплексообразования катионов с 3-гидроксифлавоном сольватные числа падают на две единицы, а в системах, содержащих Ca^{2+} и Sr^{2+} на одну единицу. При этом комплексообразование с 3-гидроксифлавоном во всех системах осуществляется только через кислород карбонильной группы.

При образовании комплексов $[Ca(AN)_7flv]^{2+}$, $[Sr(AN)_8flv]^{2+}$ и $[BaClO_4(AN)_7flv]^+$ наблюдается частичное сохранение собственной структуры лиганда в ацетонитриле. Образование комплексной частицы $[MgClO_4(AN)_4flv]^+$ сопровождается полным разрывом внутримолекулярной водородной связи в молекуле флавонола. В случае частиц $[MgClO_4(AN)_4flv]^+$ и $[BaClO_4(AN)_7flv]^+$ установлено образование внутримолекулярной водородной связи средней силы между атомом водорода гидроксильной группы молекулы лиганда и атомом кислорода перхлорат аниона.

В доповіді обговорюються питання, що стосуються умов одержання та термічних властивостей нових кристалогідратів складу $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ – перспективних неорганічних матеріалів для різноманітних областей сучасної науки і техніки.

Гідратовані дифосфати $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ вперше синтезовано взаємодією суміші водних розчинів сульфатів цинку та кобальту(II) з розчином калій дифосфату, що взяті у певному співвідношенні. Найбільш значимими параметрами їх синтезу, як було встановлено, є: співвідношення у складі вихідних розчинів $n = P_2O_7^{4-} / \sum Zn^{2+}, Co^{2+} = 0,25$ і $K = Zn^{2+} / Co^{2+}$ в межах $9,00 \pm 0,02$ (атомне); концентрація вихідних розчинів – 0,1 моль/л; тривалість контакту твердої фази з маточним розчином – за досягнення рівноваги; температурний інтервал взаємодії – 293 – 298 К.

З використанням комплексу хімічних та фізико-хімічних методів дослідження встановлено, що за хімічною природою $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ є обмеженим твердим розчином заміщення, області гомогенності (x) якого змінюються від 0 до 0,69.

Утворюється $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0,69$) внаслідок ізоморфного заміщення Zn на Co(II) в октаедрах Zn–O₆ дифосфату-матриці $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Склад насиченого твердого розчину відповідає дифосфату $Zn_{1,31}Co_{0,69}P_2O_7 \cdot 5H_2O$, що містить 21,38 % мас. цинку та 10,13 % мас. кобальту. Спроба замістити в кристалічній структурі $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ більше ніж 21,38 % мас. Zn на Co(II) призводить до утворення механічної суміші двох кристалічних фаз – насиченого твердого розчину $Zn_{1,31}Co_{0,69}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ та фази структури $Co_3P_2O_7 \cdot 6H_2O$.

Встановлено, що $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0,69$) кристалізуються в орторомбічній сингонії і є структурними аналогами $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Параметри та об'єм елементарної комірки дифосфатів зменшуються по мірі заміщення Zn на Co(II) у відповідності до значень ефективних йонних радіусів Zn^{2+} (0,089 нм) і Co^{2+} (0,088 нм). Оцінено вплив природи катіона на енергію водневих зв'язків, що реалізуються в структурі кристалогідратів, та на симетрію дифосфатного аніону.

Термоаналітичними дослідженнями встановлено, що дифосфати твердого розчину $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0,69$) стійкі при нагріванні на повітрі до 345 – 363 К. Подальше підвищення температури призводить до їх зневоднення, яке відбувається в три основні стадії. Перша і друга стадії на кривій ТГ практично не розділяються. На кривій ДТА вони фіксуються двома частково накладеними один на одного ендотермічними ефектами: перший в інтервалі 345 – 408 К (максимум швидкості процесу при 393 К) відповідає видаленню 2,05 моль H_2O (9,53 % мас. втрати маси), в межах другого – 408 – 488 К (максимум при 428 К) втрати маси складають

9,21 % мас., що відповідає видаленню 1,98 моль H_2O . Третя стадія зневоднення $Zn_{1,31}Co_{0,69}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ реалізується в широкому температурному інтервалі (488 – 725 К) з утворенням при 725 – 831 К повністю безводного твердого розчину α - $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0,69$).

Дослідженнями продуктів часткового і повного зневоднення, одержаних за температур теплових ефектів на кривих ДТА $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$, встановлено, що їх термоліз супроводжується складними твердофазними перетвореннями і здійснюється одночасно за двома напрямками.

Відповідно до першого (60 – 55%), утворення α - $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7$ є результатом термічної дегідратації вихідного кристалогідрату. Видалення води при цьому відбувається у вигляді молекулярної одиниці і супроводжується утворенням кристалогідратів меншої гідратності, ідентифікованими рентгенофазовим та ІЧ спектроскопічним аналізами. Другий напрямок реалізується на 40 – 45% і передбачає твердофазну взаємодію конденсованих фосфатів (трифосфатів) і оксидів, що утворюються на проміжних стадіях термолізу $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Загальна схема термічних перетворень зберігається для всіх дифосфатів твердого розчину $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$. Однією з основних особливостей їх термолізу є перебіг процесів аніонної конденсації, внаслідок яких утворюється трифосфат, кількість якого збільшується по мірі заміщення цинку кобальтом. Вплив природи катіона крім того позначається (за інших однакових умов зневоднення) і на температурних режимах утворення частково й повністю зневоднених дифосфатів: із збільшенням значення x від 0 до 0,69 температури утворення проміжних продуктів зневоднення на першій і другій стадії термолізу $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ збільшуються на 5 – 30 °. На третій стадії зневоднення вплив кобальту виявляється ще більш суттєвим: температура утворення безводних α - $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7$ зміщується на 60 – 100 ° в бік більших значень.

В данное время проводятся интенсивные исследования по синтезу и изучению свойств гибридных наноконструктивных материалов на основе полимеров, стекол и жидких кристаллов, допированных наночастицами различной природы. Жидкие кристаллы привлекают внимание исследователей из-за возможности их использования в качестве нанореакторов для синтеза наночастиц заданной формы и размера, а также как матриц для дальнейшей их стабилизации. Твердые наноконструктивные материалы с наночастицами полупроводниковых халькогенидов металлов с размерами от 1 до 5 нм, электронные и оптические свойства которых резко отличаются от свойств объемного материала, представляют особый интерес, поскольку имеют перспективное практическое применение в нанопотонике и наноелектронике.

В данной работе изучены структурные и оптические свойства наночастиц сульфида кадмия, синтезированных темплатным способом в ионных жидких кристаллах на основе капроната кадмия с использованием тиомочевин, как источника сульфид-ионов. При охлаждении жидкокристаллического расплава, содержащего наночастицы CdS, получали гибридный стекловидный наноконструктив. Таким образом были получены мезоморфные стеклообразные гибридные наноконструктивы на основе бинарных систем капроната кадмия и капронатов стронция, свинца, цинка, калия, лития и натрия и исследованы их оптические свойства методами электронной и люминесцентной спектроскопии.

Показано, что катионный состав жидкокристаллической стеклообразной матрицы Cd, M | C₅H₁₁COO, где M = Zn²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ влияет на размер наночастиц CdS в гибридном наноконструктиве, а, следовательно, на его оптические свойства. Введение в жидкокристаллический наноконструктив катионов металлов, увеличивающих ионность матрицы, благоприятствует размягчению среды и укрупнению наночастиц о чем свидетельствует длинноволновой сдвиг максимумов полос экситонного поглощения и флуоресценции. Положение максимума пика экситонного поглощения в спектре электронного поглощения указывает на то, что наночастицы сульфида кадмия, стабилизированные в этих наноконструктивах, имеют размеры в диапазоне от 2 до 4,8 нм, что соответствует энергиям первого максимума экситонного поглощения : 3,8 – 2,6 eV (рис.1).

Для наноконструктивов, в которых присутствуют катионы щелочных металлов K⁺, Na⁺ и Li⁺, наблюдаются четкие интенсивные полосы флуоресценции с максимумами при 458 нм, 462 нм и 480 нм. Небольшой сдвиг полосы флуоресценции по отношению к положению максимума спектра экситонного поглощения позволяет отнести полученный спектр флуоресценции к экситонной люминесценции наночастиц.

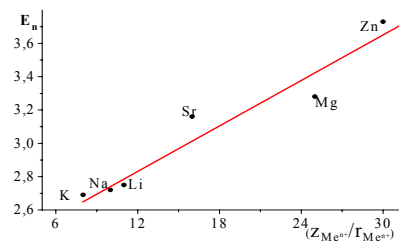


Рис.1. Зависимость энергии E_n первого максимума экситонного поглощения жидкокристаллических стекловидных наноконструктивов в системах Cd, M | C₅H₁₁COO, допированных наночастицами CdS (содержание CdS = 1 мол. %), от ионного потенциала $(Z_M^{n+} / \Gamma_{M^{e-}}) \cdot 10^3$ пм¹ катиона M, где M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺.

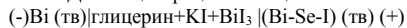
Таким образом, ионные жидкокристаллические фазы алканатов металлов представляют собой наноструктурированные матрицы, симметрия и размеры нанопустот в которых являются принципиальными параметрами, определяющими форму и размер синтезируемых наночастиц. Этот факт в сочетании с возможностью получения застеклованной мезофазы позволяет прогнозировать создание новых наноконструктивов с ценными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Bi-Se-I И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ BiSeIАлиев З.С., Бабанлы Д.М., Мусаева С.С., Бабанлы М.Б.*Бакинский Государственный Университет**Баку, AZ-1148, ул.З.Халилова, 23, БГУ, babanly_mb@rambler.ru*

Халькогалогениды р³-элементов являются перспективными материалами микроэлектроники. Среди них имеются фазы с уникальным сочетанием полупроводниковых, фотоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств [1].

Для разработки методов направленного синтеза и выращивания монокристаллов этих фаз необходимы надежные данные о фазовых равновесиях в соответствующих системах в широкой области составов и фундаментальных термодинамических свойствах промежуточных фаз. Ранее нами были представлены результаты подобного комплексного исследования систем Bi-Te-I [2], Sb-Se-I [3] и As-Te-I [4].

В данной работе представлены результаты комплексного исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Bi-Se-I во всей области составов методами ДТА и РФА, а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 300-400 К.

Сплавы готовили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты или предварительно синтезированных и идентифицированных соединений Bi₂Se₃, BiI₃ и BiSeI в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре на 20-30° ниже солидуса в течение 500-1000ч.

Построены полная Т-х-у диаграмма системы Bi-Se-I, её различные вертикальные сечения и изотермическое сечение при 300 К. Определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты невариантных равновесий.

Подтверждены литературные данные о конгруэнтном плавлении соединения BiSeI при 805 К. Квазибинарные разрезы Bi₂Se₃-BiI₃, BiI₃-Se, BiSeI-Se и Bi-BiSeI триангулируют систему Bi-Se-I на пять подчиненных треугольников: Bi-BiSeI-Bi₂Se₃, Bi-BiSeI-BiI₃, BiSeI-Bi₂Se₃-Se, BiSeI-BiI₃-Se и BiI₃-Se-I. Первые две подсистемы имеют фазовые диаграммы с моновариантным монотектическим и невариантными перитектическими и эвтектическим равновесиями, а три последующие – относятся к типу систем с тройной эвтектикой.

Область расслаивания в подсистеме Bi-BiI₃ значительно проникает вглубь концентрационного треугольника и пересекает квазибинарный разрез Bi-BiSeI. Это приводит к формированию широкой области расслаивания двух жидких фаз, охватывающей подсистемы Bi-BiSeI-Bi₂Se₃ и Bi-BiSeI-BiI₃.

Результаты измерений ЭДС, наряду с контролем и уточнением диаграммы твердофазных равновесий системы Bi-Se-I позволили вычислить парциальные термодинамические функции висмута в сплавах. На основании диаграммы твердофазовых равновесий установлена реакция потенциалобразования для соединения BiSeI, с помощью которой вычислены его стандартные интегральные термодинамические функции образования и стандартная энтропия: $\Delta G_{298}^0 = -97,8 \pm 2,7$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^0 = -98,6 \pm 2,0$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 154,2 \pm 10,4$ Дж/(моль·К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа A^vB^{vi}C^{vii}. М.: Наука, 1982, 114 с.
2. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Aliiev Z.S., Balitsky D.M.. Phase equilibria and thermodynamic properties of the system Bi-Te-I. // J. Alloys and Compounds, 2009, v.481, Issue 1-2, pp.349-353
3. Aliyev Z.S., Musaeva S.S., Babanly D.M., Shevelkov A.V., Babanly M.B. Phase diagram of the Sb-Se-I system and thermodynamic properties of SbSeI. // J. Alloys and Compounds, 2010, v.505, Issue 2, pp.450-455
4. Aliiev Z.S., Babanly D.M., Babanly M.B., Shevelkov A.V., Amiraslanov I.R. Phase diagram and thermodynamic properties of the system As-Te-I // J. Alloys and Compounds, 2011, v. 509, Issue 3, pp. 602-608

КВАНТОВИЙ ПІДХІД ДО ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ДИНАМІКИ ПРИ ЗІТКНЕННЯХ АТОМА З ДВОХАТОМНОЮ МОЛЕКУЛОЮ

Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В.

*Чернівецький національний університет ім.Ю. Федьковича, Коцюбинського 2, Чернівці,**d_babyuk@yahoo.com*

Основа хімічної динаміки при вивченні елементарного акту бімолекулярних реакцій є теорія реакційного розсіювання. Для більшості систем, що взаємодіють, справедливе наближення Борна-Опенгеймера, коли рух електронів і ядер відокремлюється. Якщо до складу реагентів не входять легкі елементи, то динаміку ядер можна вивчати в рамках класичної механіки, зокрема рухом класичних траєкторій на поверхні потенціальної енергії. В протилежному випадку, доводиться враховувати хвильові властивості легких ядер і залучати квантову механіку. Це несе додаткове навантаження на комп'ютерні ресурси, оскільки вони зростають за степеневим законом в залежності від кількості частинок заданих в елементарному акті реакції. Тому поки що повні дослідження стосуються здебільшого систем із трьох реагуючих атомів. Найбільш повну інформацію в квантовому підході дає матриця розсіювання, яка шукається із стаціонарного рівняння Шредингера. З метою економії комп'ютерних ресурсів доцільніше використовувати нестаціонарні методи. Їх перевагою є те, що вивчаються лише ті початкові стани системи, які несуть практичний інтерес. Така економія дозволяє досліджувати реагуючі системи, що містять 4, і навіть 5 атомів.

Метою серії наших робіт є розробка методик і алгоритмів, які придатні для вивчення реакційного розсіювання в системах з великим числом ступенів вільності. Цю проблему можна вирішити лише за умови відсутності вищезгаданої ступеневі залежності, оскільки ніякі суперкомп'ютери не в силах справитись з грандіозною кількістю розрахунків. Найбільш привабливим в цьому напрямку є альтернативний бомівський підхід до квантової механіки. Суть його полягає в заміні хвильової функції Ψ на дві дійсні функції: амплітуду R та фазу S

$$\Psi(\vec{r}, t) = R(\vec{r}, t) e^{iS(\vec{r}, t)/\hbar} \quad (1)$$

Обидві ці функції набагато монотонніші порівняно з хвильовою функцією, тому в чисельних методах суттєво зменшується кількість дискретних точок. Окрім цього, можна побудувати алгоритм, коли ці точки рухаються і заповнюють лише ті ділянки простору, де хвильова функція відмінна від нуля. Ці точки називаються квантовими траєкторіями. Вони є носіями густини ймовірності, яка розраховується з рівнянь одержаних підстановкою (1) в нестаціонарне рівняння Шредингера. Звідти також і виводяться динамічні рівняння для квантових траєкторій.

Як показали наші попередні дослідження, при такому підході в деяких випадках ступеневі залежності може замінюватись на лінійну, а це дає змогу вивчати системи, що містять сотні ступенів вільності. Однак такі дослідження стосувались поки модельних систем. В реальних системах можливий прояв несприятливого чинника, який нівелює переваги квантових траєкторій. Це так звана «проблема вузлів» у хвильовій функції, що формується внаслідок інтерференції різних частин хвильового пакету після його взаємодії з потенціальним бар'єром. Тому за допомогою квантових траєкторій вивчались поки реальні системи, що включають 3 реагуючі атоми. Спочатку розглядались лише колінеарні зіткнення. Такі задачі мають всього 2 ступені вільності. В якості реагуючих систем розглядали реакції обміну $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ та її ізотопний варіант $D + D_2 \rightarrow D_2 + D$, а також $H + HCl \rightarrow HCl + H$. Паралельно проводились і розрахунки за допомогою традиційних квантових методів для співставлення результатів та коригування параметрів чисельних методів інтегрування. Наступним кроком було вивчення реакційних зіткнень при відсутності обертового руху всієї системи. Така задача володіє трьома ступенями вільності. Дослідження торкались наступних реакцій: $H + HCl \rightarrow HCl + H$; $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$; $D + DCl \rightarrow DCl + D$. Поверхня потенціальної енергії для них знаходилась з літературних джерел, де розрахунок здійснювався методом мультиреференсної конфігураційної взаємодії з використанням повного активного простору самоузгодженого поля (CASCF/MRCI+Q). Результатами досліджень були ймовірності реакцій та еволюція квантових траєкторій, яка демонструє наявність тунелювання в таких системах.

Знаходження констант швидкості реакцій вимагає розгляду зіткнень атома з молекулою при всіх можливих значеннях повного моменту імпульсу. Рівняння для квантових траєкторій в цьому випадку є шестивимірні. Тому розрахунки проводились поки в рамках традиційних методів, де при певному виборі системи координат можна звести задачу до тривимірної. Для такого випадку знайдено площі реакційних зіткнень залежно від енергії та константи швидкості реакції залежно від температури. Останні підчиняються рівнянню Ареніуса в діапазоні температур $T=200 - 1000$ К.

**ВЫБОР БАЗИСА И МЕТОДА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
ГИДРАТАЦИИ АМИНОКРЕМНЕЗЕМОВ**

Барабан А.Ю., Иванов В.В., Христенко И.В., Холин Ю.В.

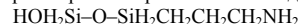
*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 61077,
baraban@univer.kharkov.ua*

Гибридные органо-кремнеземные материалы широко используются в качестве сорбентов, неподвижных фаз для хроматографии, для создания гетерогенных металлокомплексных катализаторов, иммобилизации различных объектов (высокомолекулярных соединений, ферментов, клеток и др.). Наиболее распространенный класс органо-кремнеземных гибридов – кремнеземы с закрепленными на поверхности аминами. Состояние поверхности аминокремнеземов, полярность среды в приповерхностном слое, реакции сорбции этими материалами малых молекул и ионов существенным образом зависят от состояния гидратации реакционноспособных поверхностных групп. Даже современные экспериментальные методы далеко не всегда приводят к однозначным выводам о состоянии гидратации поверхности, что обуславливает необходимость привлечения расчетных методов, прежде всего, квантово-химических.

Непрерывное расширение вычислительных возможностей позволяет проводить неэмпирические расчеты для все больших по числу атомов кластеров, моделирующих поверхность. В такой ситуации особую актуальность приобретает вопрос о выборе расчетных процедур и базисных наборов, позволяющих проводить расчеты на уровне «химической точности» (~ 1 ккал/моль) при минимальной затрате вычислительных ресурсов.

На примере гидратации модельных систем, нами было исследовано влияние параметров базисного набора, в том числе количества диффузионных и поляризационных функций, и методов (Хартри-Фок, DFT, MP2) на результаты расчета геометрических и энергетических характеристик модельных кластеров.

В качестве модели было выбрано кремнийорганическое соединение А:



молекула которого содержит основные структурные элементы характерные для гибридных аминокремнеземов: силоксановый фрагмент, силанольную и аминопропильную группы. Для описания процессов гидратации к модельному соединению последовательно присоединялось четыре молекулы воды

Расчеты энергии ($E_{\text{гидр } i}$) и энтальпии ($\Delta H_{\text{гидр } i}^{298}$) последовательного присоединения молекул воды к кластеру А проводилось в соответствии с формулой:

$$X_{\text{гидр } i} = X\{A+i\text{H}_2\text{O}\} - X\{A+(i-1)\text{H}_2\text{O}\} - X\{\text{H}_2\text{O}\},$$

где i – число молекул воды в системе, X – рассчитанная энергия или энтальпия системы, соответствующие ее оптимальной геометрии.

Включение диффузных функций в базисный набор приводит к уменьшению абсолютных значений $E_{\text{гидр } i}$ на 10-15%, а $\Delta H_{\text{гидр } i}^{298}$ – на 20-25 % (переход от 6-31G(d,p) к 6-31++G(d,p)). При переходе от базиса 6-31G++(d,p) к 6-31G++(2d,2p) энергетические характеристики последовательного присоединения молекул воды ($E_{\text{гидр } i}$ и $\Delta H_{\text{гидр } i}^{298}$) меняются в среднем на 15-20 %.

Усложнение дважды валентно расщепленного базиса в приближении Хартри-Фока более чем 6-31G++(2d,2p), не оказывает существенного влияния на результаты расчетов

Использование трижды валентно расщепленного базиса 6-311G++(2d,2p) не приводит к значительному изменении рассчитанных энергетических и геометрических характеристик.

Учет корреляционных эффектов (DFT, MP2) приводит к значительному изменению значения рассчитанных характеристик (при переходе от Хартри-Фока к DFT $\Delta E_{\text{гидр } i}$ около 35%, а к MP2 порядка 60%), но влияние числа поляризационных и диффузных функций в базисе на результаты расчетов такое же, как в приближении Хартри-Фока.

Расчеты проводились с использованием программного пакета на основе GAMESS.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ УСЛОВИЯХ**

Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Шапорев А.С., Иванов В.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 31, runetta05@mail.ru*

Нанокристаллические функциональные материалы на основе диоксида титана привлекают все большее внимание исследователей благодаря целому ряду уникальных физико-химических свойств. Результаты работ по фотоэлектрохимическому расщеплению воды на поверхности TiO_2 инициировали значительный научный интерес к изучению фотокаталитических свойств диоксида титана. Помимо того, нанокристаллический TiO_2 рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных материалов для создания фотоэлектрических ячеек «гретцелевского» типа – нового класса фотоэлектрических преобразователей, вызывающих сенсориализаторы на основе органических красителей. Необходимо отметить, что полупроводниковый электрод в таких преобразователях должен обладать высокой удельной поверхностью (10-200 m^2/g), поскольку передача электронов осуществляется лишь через слой красителя, непосредственно примыкающим к полупроводнику.

Целью настоящей работы являлось выявление количественной корреляции типа: «параметры синтеза» – «физико-химические свойства» – «фотокаталитические свойства» и разработка стратегии получения наноразмерных оксидных материалов на основе TiO_2 с высокой фотокаталитической активностью и заданными морфологическими параметрами.

В ходе работы гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом из серноокислых и азотноокислых растворов сульфата титанила синтезированы нанокристаллические порошки диоксида титана с размером частиц 10-100 нм. Определено влияние основных параметров гидротермального синтеза, включая состав прекурсоров и продолжительность обработки, на микроморфологию, физико-химические свойства и фотокаталитическую активность нанокристаллического диоксида титана в модельной реакции фотодеградация диазокрасителя метилового оранжевого.

Установлено, что микроволновая обработка реакционных смесей в гидротермальных условиях способствует существенному (в 2-6 раз) уменьшению среднего размера частиц анатаза и увеличению величины удельной поверхности образцов, однако не приводит к получению высокоэффективных фотокатализаторов. Дополнительный отжиг полученных нанопорошков TiO_2 позволяет добиться увеличения их фотокаталитической активности в 1,2–1,5 раза. В то же время, высокая удельная площадь поверхности порошков TiO_2 , получаемых данным методом (100 m^2/g и более) делает их весьма перспективными для использования в композиционных солнечных элементах «гретцелевского» типа.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 10-03-01187.

Стендові доповіді. Фізико-неорганічна хімія та нанохімія
**ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ В ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕ ДЛЯ
 БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Баранчиков А.Е., Гасымова Г.А., Иванова О.С., Щербаков А.Б., Иванов В.К.
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
 119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 31, runetta05@mail.ru

Оксид гадолиния и твердые растворы на его основе являются крайне перспективными для создания материалов биомедицинского назначения, в частности контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии.

Традиционно для получения Gd_2O_3 и гадолинийсодержащих оксидных фаз используются методы, основанные на осаждении и соосаждении гидроксосоединений соответствующих металлов из водных растворов с использованием сильных оснований (щелочи, водный раствор аммиака), либо медленно гидролизующихся агентов (гексаметиленetetрамин, мочевины) с последующей термической обработкой образующихся прекурсоров при относительно высоких температурах (до $1000^\circ C$). Основные недостатки данного подхода связаны с достаточно большим размером индивидуальных частиц (20–200 нм) и высокой степенью агрегированности получаемых порошков, что делает полученные таким образом материалы непригодными для использования в области медицины.

В настоящей работе для синтеза нанокристаллических гадолинийсодержащих оксидных материалов использовался модифицированный гликольный метод, включающий растворение нитратов солей РЗЭ (III) в пропиленгликоле при нагревании до $140^\circ C$ и последующую изотермическую выдержку при температуре кипения растворителя.

К основным преимуществам гликольного метода относятся: возможность получения пропиленгликольных золь оксидных наночастиц, устойчивых к введению полярных и неполярных растворителей, таких как толуол, изопропанол и гептан, а так же возможность получения частиц оксидов РЗЭ заданного размера за счет варьирования температуры обработки, состава растворителя и концентрации раствора. Следует особо отметить, что пропиленгликоль не токсичен, что позволяет использовать полученные золи в биомедицинских целях.

По данным РФА, синтезированные образцы оксида гадолиния и твердых растворов на его основе являются однофазными с размером частиц менее 5 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Полученные частицы являются слабо агрегированными.

Результаты РСМА показали, что в состав твердых растворов входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации допирующих РЗЭ в исходных гликольных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается.

Таким образом, гликольный метод позволяет получить нанокристаллический оксид гадолиния и твердые растворы заданного состава на его основе с размером частиц менее 5 нм и низкой степенью агрегированности, что позволяет использовать наноматериалы на основе оксида гадолиния для решения ряда задач биомедицинского назначения.

Работа выполнена в рамках проектов МК-4829.2010.3 и РФФИ 11-03-00828.

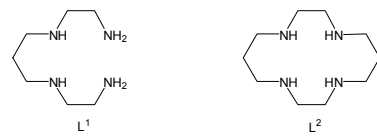
Стендові доповіді. Фізико-неорганічна хімія та нанохімія
**ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ПОЛЛОКСОМЕТАЛАТНИХ КОМПЛЕКСІВ
 НІКЕЛЮ І МІДІ НА ПЕРЕБІГ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ З УТВОРЕННЯ
 НАНОЧАСТОЧОК МЕТАЛІЧНОГО СРІБЛА**

Барна А.В., Лампека Я.Д.
 Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ-
 28, проспект Науки 31, lampeka@adamant.net

Полюксометалати (ПОМ) використовуються як ефективні редокс реагенти в багатьох процесах, зокрема, при відновленні іонів металів до нульвалентного стану (Ag, Au, Pd, Pt, Ru тощо) в гомогенних розчинах. Метою даної роботи було встановлення впливу хімічної природи сполук на основі ПОМ на перебіг окисно-відновних процесів за участю срібла(I) і розробка зручного способу отримання композитних матеріалів на основі ПОМ і наночастинок металічного срібла.

Об'єктами дослідження були нерозчинні в воді кристалічні сполуки, що містили як катіонну складову комплекси нікелю(II) і міді(II) з тетраамінами L^1 та L^2 та аніони ПОМ кегінівського типу $[EM_1_2O_{40}]^{n-}$ ($M=Mo$ або W , $E=P$, $n=3$ або Si^{IV} , $n=4$). Перед проведенням експериментів комплекси ПОМ попередньо відновлювали фотохімічним шляхом.

Проведені дослідження показали, що перебіг процесів визначається як катіонною, так і аніонною складовими ПОМ. Зокрема, гетерофазна взаємодія водного розчину $AgNO_3$ зі сполуками, що містили макроциклічний катіон $[ML^2]^{2+}$ не приводить до утворення металічного срібла. В той же час, практично всі сполуки, що містили катіон $[ML^1]^{2+}$, відновлюють срібло до нульвалентного стану, однак ефективність таких процесів, виражену як кількість атомів утвореного металу на формульну одиницю комплексу (величина n , табл.), суттєво залежить від природи ПОМ.



Таблиця. Кількість металічного срібла, що утворюється при дії відновлених ПОМ, і середній розмір d його наночастинок (за даними трансмісійної електронної мікроскопії)

Вихідний ПОМ	n	d (нм)	Відносне стандартне відхилення (%)
$[Cu(L^1)]_2[SiW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$	2	6.2	± 35
$[Cu(L^1)]_2[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	7	9.6	± 35
$[Cu(L^1)]_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 6H_2O$	15	7.2	± 54
$[Ni(L^1)]_3[HSiW_{12}O_{40}]_2 \cdot 4H_2O$	~1	9.6	± 47
$[Ni(L^1)]_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 10H_2O$	13	9.1	± 27
$[Ni(L^1)]_2[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$	12	5.6	± 50
$[Ni(L^1)]_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 8H_2O$	18	8.5	± 42

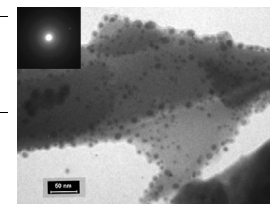


Рис. Фотографія ТЕМ продукту взаємодії з $AgNO_3$ комплексу $[Ni(L^1)]_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 8H_2O$

Крім даних ТЕМ, підтвердженням утворення кубічної модифікації металічного срібла в досліджених процесах є наявність на дифрактограмах продуктів характерних рефлексів при кутах 2θ 38,1 і $44,2^\circ$.

Враховуючи та, що величини n є досить великими, можна припустити, що джерелом електронів, необхідних для відновлення срібла, є координований аміний ліганд катіону. Вірогідно, інертність в процесах, що розглядаються, сполук, які містять макроциклічний катіон, пояснюється саме тим, що ліганд L^2 більш стійкий до окислення, ніж його нециклічний аналог L^1 .

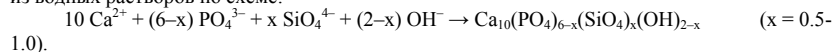
Робота виконана за часткової фінансової підтримки НАН України в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

В медицине, в частности в остеопластической хирургии, используются материалы на основе гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Известно, что анионные и катионные замещения в синтетическом ГА оказывают значительное влияние на его взаимодействие с протеинами, клетками и внеклеточными жидкостями организма.

В частности силикатные группы в ГА существенно повышают скорость остеогенеза *in vivo* при имплантировании керамики. Процесс ремоделирования костной ткани, включающий образование коллагеновых фибрилл и последующую кристаллизацию на них апатита происходит вдвое быстрее на кремнийсодержащем ГА (ГА-Si), чем в его отсутствие.

Синтез кремнийсодержащих порошков проводили при нагревании методом осаждения из водных растворов по схеме:



При этом исследовали влияние исходных компонентов, температуры и pH синтеза на состав выделенных осадков.

I-реакцию осуществляли 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, NH_4OH (30 %), $t = 65-70^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{снтт}} = 11,0$.

II-реакция проходила в водных растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,22 моль/л), Na_2HPO_4 (0,33 моль/л), Na_2SiO_3 (0,25 моль/л), NaOH (1,16 моль/л), $t = 100^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{снтт}} = 13,5$. Высокое значение pH обеспечивали с целью перехода метасиликат-аниона SiO_3^{2-} в орто-форму SiO_4^{4-} , необходимую для образования ГА-Si.

По результатам химического и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) образцов прокаленных при $t = 900^\circ\text{C}$ и 1200°C установлено присутствие в них кремния. Порошки, выделенные с использованием ТЭОС, отличаются более полным осаждением кремния; в тоже время, в реакциях с силикатом натрия экспериментальные значения содержания Si (мас. %, ат. %) оказываются незначительно ниже расчетных. Атомное соотношение составляет $\text{Ca/P} = 1,6 - 1,7$, что близко к теоретическому для ГА.

Изучение морфологии поверхности порошков (*I-реакция*) после их термообработки при $t = 900^\circ\text{C}$ методом сканирующей электронной (растровой) микроскопии (СЭМ) показало неравномерное распределение частиц по размеру (0,8-16 мкм), которые представляют собой осколки неопределенной формы. Использование увеличения в 40000 раз позволило обнаружить присутствие мелкодисперсных частиц в виде сплюснутых гранул с размытыми краями размером 115-150 нм.

По данным РФА установлено присутствие фазы со структурой апатита, рефлексы которой смещены в сторону больших углов θ , что может быть обусловлено образованием ГА-Si. Увеличение температуры термообработки до $t = 1200^\circ\text{C}$ сопровождается разложением апатита с образованием смеси $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ), CaSiO_3 и неидентифицированной фазы. Образцы полученные в результате *II-реакции* прокаленные при $t = 900^\circ\text{C}$ также представляют собой апатитоподобную фазу, которая начинает разлагаться при $t = 1200^\circ\text{C}$ с образованием ТКФ.

ИК-спектры всех кремнийсодержащих продуктов характеризуются полосами поглощения соответствующими колебаниям ГА. Полосы 1020-1090(ν_3), 960-860(ν_1), 600, 570 (ν_4), 470 (ν_2) cm^{-1} отвечают колебаниям фосфатных групп, поглощения 3570 и 630 cm^{-1} – колебаниям гидроксильных групп, а полосы слабой интенсивности $\nu = 500$ и 800, 892 cm^{-1} характерны для ионов SiO_4^{4-} .

Исследование порошков методом СЭМ выделенных по *II-реакции* показало присутствие частиц округлой формы с размером зерен 0,2-0,3 мкм, образующие объемную рыхлую массу. При увеличении в 40000 раз образцы представляют собой частицы в виде гранул размером 120-200 нм.

Съемка поверхности ГА-Si фаз в характеристическом рентгеновском излучении (Ca K α 1, P K α 1, Si K α 1, O K α 1) обнаруживает равномерное распределение Ca, P, Si, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов.

Предложен метод расчета термодинамических характеристик процесса ступенчатой ассоциации 1-1-электролитов с учетом равновесия конверсии контактных ионных пар (CIP) в сольватноразделенные (SSIP) из экспериментальных политермических кондуктометрических данных. Расчет констант ассоциации проводили по уравнению Ли-Уитона в модификации Петибриджа-Таба.

При разделении констант и термодинамических характеристик ассоциации учитывали следующие равновесия:



На основании схемы (1) получено уравнение связи констант ступенчатой ассоциации (K_{ass}^{CIP} , K_{ass}^{SSIP}) с экспериментально наблюдаемыми (K_{ass}):

$$K_{ass} = \left(K_{ass}^{CIP} \right)^{\frac{K_{ass}^{CIP}}{K_{ass}^{CIP} + K_{ass}^{SSIP}}} \left(K_{ass}^{SSIP} \right)^{\frac{K_{ass}^{SSIP}}{K_{ass}^{CIP} + K_{ass}^{SSIP}}} \quad (2)$$

Используя первое приближение Улиха для температурной зависимости констант равновесия, получили следующее уравнение:

$$\ln K_{ass,j}(T) = \frac{T_j \Delta S_{SSIP}^0 - \Delta H_{SSIP}^0}{1 + \exp \left[\frac{T_j (\Delta S_{CIP}^0 - \Delta S_{SSIP}^0) + \Delta H_{SSIP}^0 - \Delta H_{CIP}^0}{RT_j} \right]} + \frac{(T_j \Delta S_{CIP}^0 - \Delta H_{CIP}^0) \exp \left[\frac{T_j (\Delta S_{CIP}^0 - \Delta S_{SSIP}^0) + \Delta H_{SSIP}^0 - \Delta H_{CIP}^0}{RT_j} \right]}{1 + \exp \left[\frac{T_j (\Delta S_{CIP}^0 - \Delta S_{SSIP}^0) + \Delta H_{SSIP}^0 - \Delta H_{CIP}^0}{RT_j} \right]} \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой систему нелинейных уравнений, в которой каждое уравнение является зависимостью экспериментальной константы ассоциации $\ln K_{ass,j}$ от температуры T_j . При решении системы нелинейных уравнений необходим корректный выбор начальных приближений.

Начальные приближения термодинамических характеристик для SSIP:

$$\Delta H_{SSIP}^0 = -Rf' \left(\frac{1}{T_{\min}} \right); \Delta S_{SSIP}^0 = R \left(f \left(\frac{1}{T_{\min}} \right) - \frac{1}{T_{\min}} f' \left(\frac{1}{T_{\min}} \right) \right) \quad (4)$$

Начальные приближения термодинамических характеристик для CIP:

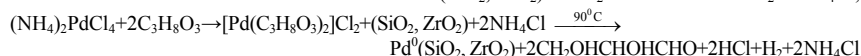
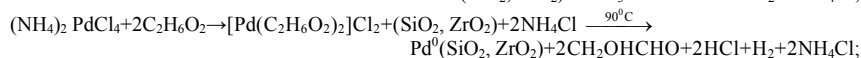
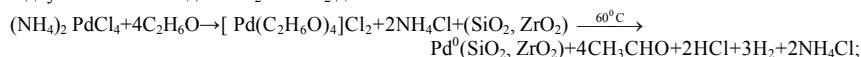
$$\Delta H_{CIP}^0 = -Rf'' \left(\frac{1}{T_{\max}} \right); \Delta S_{CIP}^0 = R \left(f'' \left(\frac{1}{T_{\max}} \right) - \frac{1}{T_{\max}} f'' \left(\frac{1}{T_{\max}} \right) \right) \quad (5)$$

Решением системы уравнений (3) находят уточненные значения ΔH_{SSIP}^0 , ΔS_{SSIP}^0 , ΔH_{CIP}^0 , ΔS_{CIP}^0 .

Метод расчета термодинамических характеристик процесса ступенчатой ассоциации был апробирован на электролитных системах: ионофор (NaI, KI, KSCN, NaBr, LiCl, RbI, Et4NI, Pr4NI, Bu4NClO4) – н-спирт (этанол, пропанол); ионоген (HCl, HBr, HI) – н-спирт (метанол-октанол).

Достоинствами предложенного метода является малое количество исходных допущений (независимость изменения энтальпии и энтропии реакции от температуры) и наиболее полное использование всех экспериментальных данных для расчетов (электрическая проводимость, плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость), что обуславливает хорошую согласованность полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Для синтезу наногетероструктур Pd в органічних розчинниках був використаний метод введення в органічні системи дрібнодисперсних оксидів – SiO₂ і ZrO₂ та сорбції на них наночастинок паладію. Нанесення наночастинок паладію на оксиди SiO₂ та ZrO₂ відбувалося при термодеструкції сольватокмплесів Pd(II) до Pd⁰ в етанолі, етиленгліколі, гліцерині. Відновлення утворених сольватокмплесів ([Pd(C₂H₆O)₄]²⁺, [Pd(C₂H₆O)₂]²⁺, [Pd(C₃H₈O)₂]²⁺) відбувалося на оксидах SiO₂ та ZrO₂ до Pd⁰ за схемою:



Обґрунтуванням запропонованих схем процесів відновлення сольватокмплесів Pd(II) до Pd(0) та сорбції металевих наночастинок паладію на поверхні дрібнодисперсних оксидів SiO₂ та ZrO₂ в рідкій фазі є спектроскопічні дослідження таких систем. Встановлено, що поряд з відновленням Pd(II) до Pd⁰, відбувається окислення спиртів до відповідних альдегідів - етилового CH₃CHO, етиленгліколевого CH₂OHCHO та гліцеринового CH₂OHCHONCHO. Підтвердженням утворення альдегідів є наявність в ІЧ-спектрах поглинання для досліджуваних систем характерної смуги валентного коливання карбонільної групи альдегідів: при 1730 см⁻¹ для етилового; 1685 см⁻¹ для етиленгліколевого; 1700 см⁻¹ для гліцеринового альдегідів. Крім того, по даним газової хроматографії в зібраних газових зразках при відновленні Pd(II) до Pd⁰, зафіксовані продукти реакції HCl та H₂. Проведений рентенофазовий аналіз осадів, виділених після реакції і промивки, показав утворення металу паладію на поверхні оксидів SiO₂ та ZrO₂ з утворенням наногетероструктур.

По даним просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих наногетероструктур паладію на оксидах SiO₂ та ZrO₂ становить – 20-36 нм в досліджуваних системах.

Підтвердженням утворення наногетероструктур паладію з оксидами SiO₂ та ZrO₂ дав метод ЕСХА, використаний нами для дослідження стану паладію, силіцію та цирконію після термодеструкції сольватокмплесів Pd(II) до Pd(0) на поверхні SiO₂ та ZrO₂.

Із спектрів ЕСХА досліджуваних зразків, де паладій сорбовано на поверхні SiO₂ та ZrO₂ в етанолі, етиленгліколі та гліцерині, отримано електронний стан рівнів паладію 3d_{3/2} (M_{IV} – оболонка), 3d_{5/2} (M_V – оболонка) та силіцію 2P_{1/2} (L_{II}-оболонка) на поверхні SiO₂ і цирконію 3d_{3/2} (M_{IV} – оболонка) на поверхні ZrO₂. Для М-оболонки Pd, адсорбованого на поверхні SiO₂ та ZrO₂, відбувається хімічний зсув (M_{IV} – 339,8 еВ; 341,3 еВ, M_V – 334,8 еВ; 336,3 еВ – відповідно з SiO₂ та ZrO₂) відносно вільного металевого Pd (M_{IV} – 340 еВ, M_V – 335 еВ). Аналогічний хімічний зсув відбувається і для оболонки L_{II} (103,4 еВ) атомів Si (L_{II} – 103 еВ) в SiO₂, а також для оболонки M_{IV} (182,4 еВ) атомів Zr (M_{IV} 182,7 еВ) в ZrO₂.

Зміни енергії зв'язку внутрішніх електронів для паладію, силіцію та цирконію може бути пояснено перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок при утворенні хімічного зв'язку. Так як хімічний зсув для оболонок атомів паладію і силіцію і цирконію незначний, то зв'язок дуже слабкий і не приводить до змін валентного стану паладію та силіцію і цирконію від початкового.

Зміни, що спостерігаються можливо інтерпретувати в рамках іонної взаємодії між паладієм та SiO₂ і ZrO₂. При цьому валентні електрони паладію не проникають в середину атомних остовів і тому хімічні зсуви для всіх внутрішніх електронів повинні бути однакові. Така картина спостерігається в наших експериментах для М-оболонки паладію, де відстань між M_{IV} та M_V-оболонками зберігається 5 еВ як для вільного металу, так і сорбованого.

Результати досліджень по синтезу наногетероструктур паладію з дрібнодисперсними оксидами SiO₂ та ZrO₂ можуть бути використані при створенні селективних адсорбентів, смісних плівок, нових каталізаторів та інш.

В последние годы для создания плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией и т.д. все более насущной становится потребность в нанодисперсных порошках люминесцентных материалов с высокой морфологической однородностью и высокой эффективностью люминесценции в нужном диапазоне длин волн. Одним из наиболее перспективных и универсальных методов синтеза нанокристаллических материалов является гидротермально-микроволновая обработка, которая позволяет направленно изменять фазовый состав и морфологию продуктов синтеза, улучшая их свойства.

В связи с этим основной целью работы являлась разработка методики гидротермально-микроволнового синтеза нанокристаллических порошков однофазных твердых растворов состава YV_{1-x}P_xO₄:Eu (x = 0 – 1), характеризующихся низкой степенью агрегированности и интенсивной люминесценцией при возбуждении УФ-излучением, путем кристаллизации свежесозданных гелей.

В результате выполнения работы была создана методика гидротермально-микроволнового синтеза нанопорошков состава YV_{1-x}P_xO₄:Eu, позволяющая существенно сократить продолжительность и снизить температуру процесса, получая при этом высокодисперсные продукты с узким распределением частиц по размерам. Было показано, что микроморфология синтезированных твердых растворов состава YV_{1-x}P_xO₄:Eu существенно зависит от их состава, причем по мере увеличения значения x происходит увеличение размеров частиц и степени их агрегированности. Также были исследованы люминесцентные характеристики нанопорошков состава YV_{1-x}P_xO₄:Eu и показано, что с увеличением x в пределах от 0 до 0,6 происходит линейное уменьшение приведенной интенсивности люминесценции, а дальнейшее увеличение степени замещения не оказывает влияния на люминесцентные характеристики синтезируемых нанопорошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ MORFOLOGИИ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ГИДРОКСОКАРБОНАТА ИТТРИЯ

Чувашова И.Г.¹, Ванецев А.С.¹, Копица Г.П.², Гайтко О.М.¹, Соколов М.Н.¹, Hagramus V.³
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва,
Ленинский пр-кт 31, e-mail: vanetsev@gmail.com*

²*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, Россия, 188300,
Ленинградская обл., Гатчина, Орлова роца*

³*GKSS Research Centre, Германия, 21502, Гестрахт, Макс-Планк-Штрассе 1*

Синтез порошков люминофоров с высокой степенью монодисперсности привлекает внимание ученых не только с фундаментальной, но с прикладной точки зрения, поскольку является перспективным путем создания таких высокотехнологичных устройств как плазменные панели, дисплеи с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективные источники света будущего поколения, термолюминесцентные дозиметры, данных оксидных соединений с частицами сферической формы и среднего размера от 50 до 500 нм.

Для получения подобных порошков особенно перспективными являются подходы «мягкой химии», позволяющие значительно сократить временные и энергетические затраты при синтезе дисперсных материалов. В частности, для синтеза порошков P3Э хорошо зарекомендовал себя метод медленного высокотемпературного гидролиза солей в водных растворах в присутствии мочевины. Ранее нами была разработана модификация данного метода, заключающаяся в использовании микроволнового воздействия для нагрева образцов. Это позволило существенно повысить выход конечного продукта реакции, что имеет исключительную важность для данного процесса, поскольку при использовании обычного нагревания выход реакции в подобных процессах очень низок (10-20 %).

Основной целью настоящей работы являлось исследование влияния параметров синтеза, на микро- и мезоструктуру монодисперсных порошков гидроксокарбонатов P3Э, характеризующихся частицами сферической формы и получаемых в ходе медленного гидролиза соответствующих нитратов в присутствии мочевины при микроволновом воздействии. Объектом исследования в работе были монодисперсные порошки Y(OH)CO₃*xH₂O.

Проведено исследование влияния pH раствора и мольного избытка мочевины на микроморфологию и мезоструктуру монодисперсных порошков Y(OH)CO₃*xH₂O. Показана возможность направленного синтеза монодисперсных порошков Y(OH)CO₃*xH₂O с частицами заданного размера в диапазоне 50-500 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ **$Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Чувашова И.Г., Ванцев А.С., Гайто О.М., Соколов М.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-кт 31, e-mail: vanetsev@gmail.com

Создание ряда высокотехнологичных устройств (плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективных источников света нового поколения, термолюминесцентных дозиметров и т.д.) предъявляет строгие требования к функциональным характеристикам используемых при этом люминесцентных материалов, включая высокий квантовый выход люминесценции и заданное положение полос поглощения и испускания. Одними из самых перспективных и широко исследуемых люминесцентных материалов-источников красного света, отвечающих вышеперечисленным требованиям, являются активированные ионами Eu^{3+} порошки оксида иттрия и гадолиния ($Y_2O_3:Eu$ и $Gd_2O_3:Eu$). Ранее нами были разработаны методики микроволнового синтеза монодисперсных порошков данных оксидных соединений с частицами сферической формы и среднего размера от 50 до 500 нм.

Следует отметить, что основной переход иона Eu^{3+} является запрещенным и его интенсивность определяется в основном характером и симметрией окружения данного иона в матрице. При этом локальное искажение симметрии зачастую приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции. Поэтому в качестве матриц помимо индивидуальных оксидов большой интерес представляют твердые растворы, в которых как раз и возможны локальные искажения структуры.

В связи с этим основной целью работы являлась разработка простого в технологической реализации и экономичного метода синтеза монодисперсных порошков люминесцентных материалов на основе твердых растворов оксидов иттрия и гадолиния, допированных ионами Eu^{3+} ($Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$, где $x = 0 - 1$), а также исследование зависимости микроморфологии и люминесцентных характеристик данных соединений от соотношения иттрия и гадолиния в твердом растворе.

В результате выполнения работы была создана методика микроволнового синтеза монодисперсных порошков $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ ($x = 0 - 1$) с частицами сферической размера с использованием методики медленного гидролиза в присутствии мочевины с последующим высокотемпературным отжигом. Была выявлена линейная зависимость размера частиц от соотношения иттрия и гадолиния в твердом растворе. Исследовано влияние состава твердого раствора на относительную интенсивность люминесценции синтезируемых порошков $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$. Показано, что интенсивность люминесценции для твердых растворов с любым соотношением иттрия и гадолиния всегда выше, чем для входящих в него индивидуальных оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕТАНОЛА И АЦЕТОНИТРИЛА С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Ворошилова Ю.В., Рябчунова А. В, Смага С. Р., Лукинова Е.В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4 voroshylova@gmail.com

В последние годы ионные жидкости (ИЖ) привлекают к себе все большее внимание научного сообщества. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как пренебрежимо малое давление насыщенных паров, негорючесть, широкий температурный интервал жидкого состояния, высокая растворяющая способность и широкое электрохимическое окно ИЖ находят многочисленные применения в качестве реакционных сред, экстрагентов и растворителей. Бинарные жидкие системы на основе ИЖ и апротонных дипольных растворителей рассматриваются в настоящее время как новый класс электролитов для химических источников тока и суперконденсаторов.

Несмотря на широкие возможности практического применения ИЖ в литературе наблюдается недостаток данных о физико-химических свойствах бинарных смесей на основе ионных и молекулярных жидкостей.

Таким образом, актуальным является экспериментальное исследование транспортных свойств и микроскопической структуры в смесях на основе ИЖ и неводных растворителей. В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования смесей ИЖ бромид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBr), тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIMBF₄), тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBF₄), тетрафторбората 1-гексил-3-метилимидазолия (HexMIMBF₄), трифторметилсульфата (трифлата) 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMTF) и тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния (BMPBF₄) в ацетонитриле (AN) и метаноле (MeOH) ИЖ при температурах 5, 15, 25, 35, 45 и 55°C.

По экспериментальным кондуктометрическим данным с помощью уравнения Ли-Уитона были определены значения предельных молярных электрических проводимостей, A_0 , констант ионной ассоциации, K_a , и параметров наибольшего сближения ионов, R , для каждой ИЖ.

На основе анализа полученных данных установлено, что значения предельных молярных электропроводностей (A_0) и логарифмов констант ассоциации ($\lg K_a$) линейно возрастают с ростом температуры. Параметр наибольшего сближения для всех ИЖ в смесях с AN в пределах погрешности равен сумме структурных радиусов катиона и аниона и практически не меняется с ростом температуры, тогда как для MeOH наблюдается значительный рост данного параметра. Выявлено, что ИЖ в AN характеризуются невысокими значениями констант ассоциации, слабо меняющимися с температурой, причем значение констант ассоциации практически не зависит от размера и природы катиона ИЖ, однако существенно зависят от природы и размера аниона. Последний факт указывает на то, что ИЖ образуют в ацетонитрильных растворах контактные ионные пары со схожей структурой, при этом расстояние между ионами в такой паре зависит главным образом от размера аниона. В метаноле наибольшими значениями A_0 и $\lg K_a$ обладает EMIMBF₄, наименьшими – BMIMBr. ИЖ BMIMBF₄ и BMIMTf характеризуются практически одинаковыми значениями A_0 и $\lg K_a$ при всех исследованных температурах.

В работе проанализирован вклад предельной ионной проводимости ионов в общую проводимость ИЖ при 25°C. По закону Стокса были рассчитаны эффективные динамические радиусы ионов и проанализировано влияние эффектов сольватации в исследованных системах.

Полученные закономерности обсуждены исходя из особенностей ионной сольватации и характера межмолекулярных взаимодействий в растворителе.

Общезвестно использование кобальта в качестве легирующего компонента специальных сплавов с высокой твердостью и термостойкостью. Сплавы кобальта с благородными металлами, такие как Co–Ag, Co–Pd, обладают высокой каталитической активностью и служат катализаторами различных химических соединений, например, сплавы. Жаропрочные сплавы на основе кобальта применяют для изготовления частей двигателей внутреннего сгорания, турбин, реактивных двигателей, атомно-энергетических установок. Кобальт входит также в состав ряда магнитных сплавов (Co–Fe, Co–Ni и др.). Стали, легированные кобальтом, а также хромом, никелем, вольфрамом, молибденом, применяют в химическом машиностроении для изготовления аппаратуры, противостоящей действию кислот, щелочей и других химических веществ.

Разработка экологически безопасных технологий сплавов и получение материалов с заданными функциональными свойствами и эксплуатационными характеристиками становятся все более актуальными в связи с ужесточением законодательных требований и ограничений в промышленности. Электроосаждение является достаточно экономичным способом синтеза тонкопленочных материалов, который эффективно переносится из лабораторных условий в промышленные, и имеет ряд преимуществ по сравнению с другими технологиями. Электрохимический метод позволяет сравнительно легко контролировать процесс зарождения центров кристаллизации и роста кристаллов, вследствие чего появляется возможность управлять составом, структурой и морфологией поверхности покрытий сплавами, учитывая тот факт, что размерный фактор является одним из наиболее важных параметров, определяющих свойства синтезируемого материала. Функциональные свойства электролитических сплавов кобальта определяются их химическим составом, который в свою очередь зависит от состава электролита и режимов электролиза (плотности тока, температуры электролита, гидродинамического режима и др.). Бинарные сплавы кобальта с железом либо серебром являются примером систем с большим разнообразием функциональных свойств, сочетающих высокое сопротивление механическому износу, коррозии, каталитическую активность, магнитные характеристики и т.п.

Уровень внутренних напряжений в покрытиях сплавами кобальта предопределяет их эксплуатационные свойства. Кобальт, выделяющийся на катоде с высоким перенапряжением, обладает избыточным запасом поверхностной энергии и высокими внутренними напряжениями, что приводит к растрескиванию покрытий, отслаиванию от подложки, ухудшению антикоррозионных свойств, при этом снижается усталостная прочность покрываемых изделий. Установлено, что внутренние напряжения электроосажденного из цитратного и сульфатного электролитов сплава Fe–Co, независимо от соотношения компонентов и режимов электролиза, всегда имеют положительный знак и находятся в пределах от 50 до 90 МПа при осаждении из цитратного электролита и от 40 до 75 МПа при осаждении из сульфатного. Полученные результаты позволяют рекомендовать покрытия Fe–Co, как износ- и коррозионностойкие, а также применять для наращивания толстых слоев в гальванопластике.

Сплав Fe–Co с содержанием кобальта до 30 % масс. обладает высокой намагнитченностью насыщения (1700 Гс), которая практически не уступает характеристике металлургического сплава подобного состава, пик намагнитченности которого – 1900 Гс. Меньшее значение указанного параметра для электролитического сплава связано с включением в покрытие оксидных соединений, о чем свидетельствуют результаты микрорентгеноспектрального анализа пленок. Следует отметить, что коэрцитивная сила покрытий сплавами возрастает с увеличением содержания железа и снижением толщины.

Исследования показали, что сплавы Fe–Co и Ag–Co обладают высокой каталитической активностью в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях, в частности, снижая температуру окисления углеводородов на 200 – 300 °С в сравнении с традиционными контактами на основе благородных металлов. По коррозионной стойкости в атмосферных условиях и слабоминерализованных водных средах их можно отнести к классу весьма стойких материалов.

Широкий диапазон функциональных свойств электролитических покрытий сплавами кобальта с железом и серебром предопределяет их использование в различных отраслях промышленности и коммунальном хозяйстве.

Базаров Б. Г., Гроссман В. Г., Базарова Ж. Г., Чимитова О. Д., Базарова Ц. Т.
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская федерация, 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: grossman@mail.ru

Настоящая работа является продолжением проводимых нами систематических исследований фазовых равновесий в системах типа $Me_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (Me = Tl, Rb). Ранее при изучении систем с участием молибдатов лантанидов было выявлено три группы новых тройных молибдатов $Me_3LnHf(MoO_4)_6$ (Ln=Ce–Lu), $Me_2LnHf_2(MoO_4)_{6,5}$ (Ln=Ce–Lu) и $TlLnHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (Ln=Ce–Nd) [1,2].

Данное исследование посвящено установлению характера фазообразования в системах $Me_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (Me = Tl, Rb, R = Fe, Cr, Al) в субсолидусной области.

С использованием данных по двойным ограничивающим системам методом "пересекающихся разрезов" исследованы системы $Me_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (Me = Tl, Rb, R = Fe, Cr, Al) в субсолидусной области (450–600 °С). Выявленные квазибинарные разрезы исследовали через 5–10 мол. %. Достижение равновесия контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker", с использованием CuK_{α} -излучения. В системах образуются соединения составов $Me_3RnHf(MoO_4)_6$ и $Me(R_nHf_{0.5})(MoO_4)_3$. $Me_3RnHf(MoO_4)_6$ получен в интервале температур 450–550 °С, где время отжига составило 100 ч. $Me(R_nHf_{0.5})(MoO_4)_3$ получен при температуре 500–600 °С в течение 50 ч.

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены кристаллы нового тройного молибдата состава 1:1:1 – $Tl(FeHf_{0.5})(MoO_4)_3$.

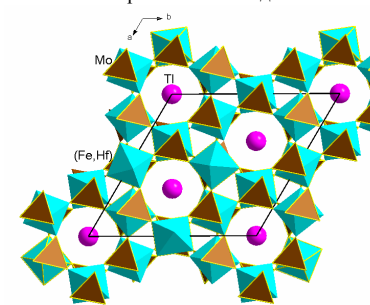


Рис. Смешанный каркас из тетраэдров MoO_4 и октаэдров $(Fe,Hf)O_6$ в кристаллической структуре $TlFeHf_{0.5}(MoO_4)_3$ – проекция слоя на плоскость (001). Атомы Tl изображены кружками.

По дифракционным рентгеновским данным (автоматический дифрактометр X8Apeх, MoK_{α} -излучение, 1252 F(hkl), $R=0.0313$) уточнены его состав и кристаллическая структура. Размеры тригональной элементарной ячейки: $a = b = 13.0324(2) \text{ \AA}$, $c = 11.8083(3) \text{ \AA}$, $V = 1736.87(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, пр. гр. $R \bar{3}$. Кристаллическую структуру исследованного молибдата можно описать как трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся MoO_4 -тетраэдров и октаэдров $(Fe,Hf)O_6$, соединяющихся друг с другом через общие O-вершины. В образующихся вдоль оси 3 широких каналах размещаются катионы таллия (рис.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$, где $Ln=La-Lu$ в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т.53, № 11. – С.1910–1916.
2. Чимитова О.Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых тройных молибдатов в системах $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (Ln=La–Lu): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск. 2008. 25 с.

Исследования поведения катионных кислот и процессов взаимодействия оксидов с расплавленными ионными галогенидами являются одним из наиболее стабильно развивающихся направлений современной химии ионных расплавов. Это связано с широким использованием расплавленных солей в качестве растворителей в безотходных экологически чистых технологических процессах. Что касается расплавленных йодидов щелочных металлов, то соответствующие расплавы используются для выращивания наиболее востребованных сцинтилляционных монокристаллов.

Современные тенденции сцинтилляционного материаловедения связаны с использованием ультрачистого сырья, что в ряде случаев дает возможность получить уникальные по свойствам материалы. Отдельной ветвью является очистка расплавов от кислородсодержащих примесей *in situ*, путем обработки расплава непосредственно перед выращиванием катионными кислотами (Me^{n+}) для перевода примесей в малорастворимые в расплаве оксиды по общей схеме:



Полнота протекания такого процесса слева направо зависит от величины произведения растворимости соответствующего оксида в данном расплаве.

Целью работы было исследование растворимости оксидов (CdO , ZnO , NiO и EuO) в расплаве CsI при 700 °C. Исследование производилось методом потенциометрического титрования от кислоты (Me^{n+}) к основанию (O^{2-}). Для контроля равновесной моляльности оксид-ионов использовалась цепь:



где YSZ – твердоэлектролитная мембрана $0,9ZrO_2 \cdot 0,1Y_2O_3$.

На основании значений произведений растворимости ($pK_{s,CdO}=6,80 \pm 0,2$, $pK_{s,ZnO}=10,0 \pm 0,5$, $pK_{s,NiO}=11,2 \pm 0,2$ и $pK_{s,EuO}=13,1 \pm 0,2$) все изученные оксиды могут быть отнесены к практически нерастворимым в расплаве CsI . Растворимость оксидов в расплаве CsI снижается по мере уменьшения радиуса катиона, растворимость EuO не подчиняется указанной закономерности. Зависимость растворимости оксидов щелочноземельных (CaO , SrO , BaO) [1] и d-элементов (CdO , ZnO , NiO) от поляризующего действия катиона по Гольдшмидту ($Zr_{Me^{2+}}^{-2}$, где Z – формальный заряд катиона металла, $r_{Me^{2+}}$ – его радиус) аппроксимируется следующим уравнением:

$$pK_{s,MeO} = 0,35(\pm 0,3) + 0,205(\pm 0,01) \cdot Zr_{Me^{2+}}^{-2}, \quad (3)$$

которое может быть использовано для оценки произведения растворимости оксида на основании заряда и радиуса соответствующего катиона.

При переходе от хлоридного расплава ($KCl-NaCl$ [2]) к йодидному (CsI) наблюдается значительное уменьшение растворимости оксидов (в 10-30 раз), что объясняется в рамках концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований снижением прочности комплексов, образованных жесткими катионными кислотами при переходе от жесткого основания Cl^- к мягкому I^- .

Что касается возможности использования изученных оксидов для очистки расплава CsI , то она определяется, исходя из того, что начальная моляльность кислородсодержащих примесей в расплаве CsI находится на уровне $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹, а растворимость оксидов, оцененная по формуле $s_{MeO} = K_{s,MeO}^{1/2}$, равна (моль·кг⁻¹) $4,0 \cdot 10^{-4}$ для CdO , $1,0 \cdot 10^{-5}$ для ZnO , $2,5 \cdot 10^{-6}$ для NiO и $2,82 \cdot 10^{-7}$ для EuO . Приведенные данные позволяют сделать заключение о принципиальной пригодности для очистки йодидных расплавов катионов Zn^{2+} , Ni^{2+} и Eu^{2+} .

1. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г., Демирская О.В., Журн. физ. хим. -1997.-Т.71, N2.-С.371-373.
2. Чергинец В.Л., Баник В.В., Расплавы.-1991.-N1.-С.66-69

Интерес к пористым координационным полимерам (ПКП) переходных металлов обусловлен, среди многих причин, возможностями их применения для разделения, хранения и очистки газов, в том числе перспективных топливных газов (в частности, водорода). В отличие от сорбентов других классов, структура ПКП может быть относительно легко модифицирована путем изменения органических лигандов и металлосодержащих блоков, что позволяет в широких пределах варьировать сорбционные характеристики таких соединений.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния строения органических лигандов (L) – трис-2,4,6-(4-пиридил)пиридина (L1, Рис. 1), трис-2,4,6-(4-пиридил)триазина (L2) и бис-3,5-ди-[E-(3-пиридилметилден)]-8-(3-пиридил)дидипентано[b,e]пиридина (L3) на сорбционные характеристики ПКП состава $\{Fe_2MO((CH_3)_3CCO_2)_6\}_x(L)$ (где $x = 1$ или 1,5, а $M = Co^{2+}$ или Ni^{2+}).

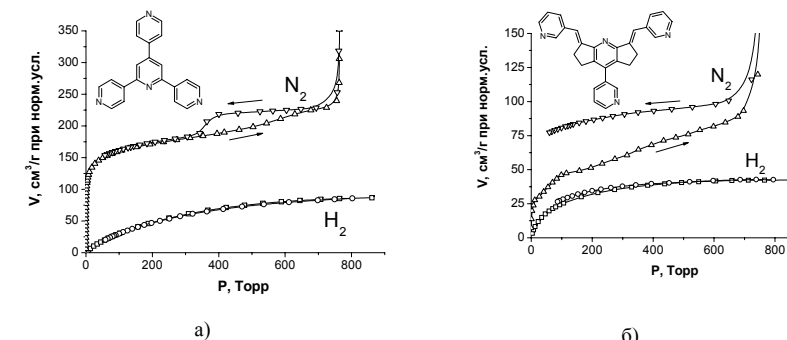


Рис. 1. Изотермы сорбции N_2 и H_2 для $\{Fe_2CoO((CH_3)_3CCO_2)_6\}_{1,5}(L1)$ (а) и $\{Fe_2CoO((CH_3)_3CCO_2)_6\}(L3)$ (б)

Установлено, что взаимодействие трехъядерных комплексов $Fe_2MO((CH_3)_3CCO_2)_6(HRiv)_3$ с лигандами L приводит к образованию ПКП $\{Fe_2MO((CH_3)_3CCO_2)_6\}_x(L)$. Комплексы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и дериватографии.

По данным сорбции N_2 при 77 К полученные ПКП имеют микропористую структуру ($D_{пор}$ порядка 6 Å). Соединения на основе L1 и L2 характеризуются существенно более высокими значениями удельной площади поверхности ($S_{ВЕТ}$ до 630 м²/г) и объема микропор (V_{micro} до 0,26 см³/г) по сравнению с комплексами на основе L3 ($S_{ВЕТ}$ 130 м²/г, V_{micro} 0,09 см³/г). Анализ изотерм сорбции H_2 по уравнению Ленгмюра позволяет заключить, что предельная сорбционная емкость комплексов с L1 и L2 по H_2 ($u(H_2)_{max}$) достигает 1,06 % (при 77 К), тогда как $u(H_2)_{max}$ для соединений с L3 достигает 0,43 %. Однако, эффективность "использования" поверхности для сорбции H_2 (масса H_2 на 1 м² поверхности) в соединениях с L3 примерно в 2 раза выше, чем в случае ПКП с L1 и L2, что может быть связано с разными геометрическими характеристиками пор в исследованных соединениях.

Работа частично поддержана целевой комплексной программой научных исследований НАН Украины "Фундаментальные проблемы водородной энергетики".

Стендові доповіді. Фізико-неорганічна хімія та нанохімія
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ РЕНИЯ(III) С ФОСФОЛИПИДАМИ
И ВЫСШИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ
МИКРОЧАСТИЦ**

Егорова Д.Е., Штеменко А.В.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, пр.Гагарина,8, Dino4ka_Ego@ukr.net

В настоящее время к материалам в наносостоянии проявляется огромный интерес в связи с реальной возможностью практической реализации их уникальных свойств в разнообразных областях науки и техники. В основе качественно новых достижений в научно-технических разработках на наноуровне лежит использование новых, ранее не известных свойств и функциональных возможностей материальных систем при переходе к наномасштабам. Широкое применение нанотехнологии нашли в биологии и медицине. Среди приоритетов нанобиотехнологии и наномедицины является создание лекарственных препаратов или контейнеров для адресной доставки лекарств в клетки – мишени, для чего служат нанолипосомы и твердые наночастицы.

Были получены липосомы и твердые частицы, на основе кластерных соединений рения(III) в качестве противоопухолевых веществ. Микрочастицы были получены методом гидратации тонкой пленки с последующей ультразвуковой обработкой и проведен их физико-химический анализ.

Было показано, что при использовании липосом уменьшается эффективная доза вещества, а так же кластеры рения(III) доходят до клетки – мишени в активной форме и не деградируют. Этому способствует как строение липосомной оболочки, так и взаимодействие комплексных соединений дирения(III) с фосфатидилхолином, как одним из составляющих лецитина - основного компонента для создания липосом. Данные изучения формирования липосом показали, что в результате взаимодействия комплексных соединений дирения(III) с фосфатидилхолином, как одним из основных составляющих лецитина, происходит моноконтатная координация фосфатной группы фосфатидилхолина к кластерному центру Re_2^{6+} . Изучение устойчивости комплексов дирения(III) в липосомной оболочке спектродетекторными методами показала, что такая координация стабилизирует четверную связь Re-Re, увеличивая стойкость к гидролизу.

В процессе формирования твердых наночастиц на основе твердых липидов происходит взаимодействие кластерных соединений дирения(III) с составляющими поверхностных липидов растений. Такое взаимодействие способствует получению наноразмеров. Полнота включения комплексов дирения(III) в микрокапсулы составляет более 50%.

Размеры частиц изучались такими методами, как нефелометрический метод, метод светорассеяния и методами электронной микроскопии. Согласно полученным данным средний размер частиц после обработки ультразвуком составляет 150 нм.

Рядом биологических экспериментов [1] показано, что кластерные соединения рения(III), находясь в инкапсулированном виде являются более эффективными, чем водные растворы этих соединений. Достигнув клетки, липосомная оболочка кластеров рения(III) сливается с липидным матриксом мембраны клетки. При этом липидный компонент липосомы встраивается в мембрану клетки, а комплексное соединение дирения(III) подобно троянскому коню проникает в цитоплазму, где комплексные соединения дирения(III) взаимодействует с соединениями внутриклеточной среды, проявляя противоопухолевую активность. Такое взаимодействие приводит к исчезновению опухоли у подопытных животных.

Таким образом полученные липосомные препараты на основе комплексных соединений дирения(III) могут успешно применяться в медицинской практике.

[1] Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dichlorotetra- μ -isobutiratodirhenium(III): Enhancement of Cisplatin Action and RBC-stabilizing Properties// Anticancer Research 2007. – v.27,pp. 2487-2492.

Стендові доповіді. Фізико-неорганічна хімія та нанохімія
**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРЕДЕЛЬНОЙ МОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОВОДИМОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ**

Ефимов П.В., Жолновач А.М.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы,4
Харьков, Украина, pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua*

Теоретическое описание подвижности ионов при бесконечном разведении еще далеко от своего завершения. Континуальные и молекулярные подходы в той или иной степени используют гидродинамическое приближение. Данный подход основывается на представлении о движении частицы (иона) в «вязкой» среде под действием результирующих сил. Классификацию моделей удобно построить на приближенном решении уравнения Стокса, предложенном Волинсом, обобщив его на случай различных граничных условий на поверхности движущейся сферы.

$$\lambda_i^0 = \int_{R_i}^{\infty} \frac{|z|eF}{A\pi\eta(r)r^2} dr = \frac{|z|eF}{\zeta}$$

A – определяется граничными условиями на поверхности сферы радиуса R, $\eta(r)$ – зависимость вязкости от расстояния до центра иона.

Предлагается разделить гидродинамические модели по следующим категориям, в зависимости от факторов, определяющих взаимодействие ион – растворитель.

1) Модели, учитывающие кроме гидродинамического трения (ζ_0), некую дополнительную компоненту ($\Delta\zeta$) в коэффициенте трения

$$\zeta = \zeta_0 + \Delta\zeta$$

При этом природа дополнительного коэффициента трения может быть различной. К таким подходам можно отнести, например, аттракционный коэффициент трения в теории Волинса.

2) Модели, рассматривающие различные граничные условия на поверхности движущейся сферы. Данный подход, как правило, сводится к варьированию граничных условий от абсолютного прилипания A=6, до абсолютного скольжения A=4, однако, не ограничивается этим. Для несферических частиц значение A должно включать в себя также фактор формы.

3) Модели, учитывающие влияние взаимодействия ион – растворитель посредством изменения величины движущейся частицы. Как правило, рассматривается как эффективная добавка ΔR к ионному радиусу или ΔV к ионному объему. К таким подходам, в частности, принадлежит концепция «сольвентберга». Радиус движущейся частицы, в таком случае, называется радиусом Стокса.

4) Модели, в явном, или не явном виде, использующие зависимость локальной вязкости от расстояния до центра иона. В данном контексте следует понимать под термином «вязкость» степень влияния молекул растворителя на подвижность частиц, функционально аналогичную влиянию вязкости жидкости на движение макроскопического тела в ней. В основе определения зависимости $\eta(r)$ лежит ряд допущений касающихся возможности скачкообразного изменения вязкости при определенных значениях r и физической природы $\eta(r)$. Вне зависимости от выбора функции $\eta(r)$ должно выполняться соотношение

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \eta(r) = \eta$$

Выражения для локальной вязкости можно разделить на два класса, использующие:

- а) концепцию свободного объема;
- б) экспоненциальную зависимость от величины обратной температуры.

Возможно также применение комбинированных моделей.

Предлагается ряд гидродинамических моделей и их вариантов, основанных на частных решениях обобщенного уравнения Стокса. Разнообразие моделей и положенных в их основание предположений является вынужденной мерой, связанной с недостаточными знаниями механизмов динамики ионной сольватации. Каждая из предлагаемых моделей концентрирует внимание на каких-то отдельных аспектах ионной сольватации пренебрегая иными. Критерием применимости может служить сравнение значений полученных в рамках модельных представлений с экспериментальными данными.

Такое рассмотрение, очевидно, не является всеобщим и единственно возможным. Тем не менее, взгляд с «традиционных» гидродинамических позиций не потерял своей актуальности вследствие относительной простоты и практической применимости.

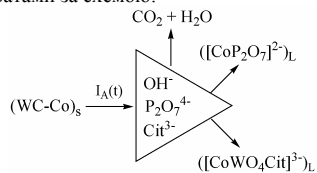
КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ В ПОЛІЛІГАНДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Срмоленко І. Ю., Вєдь М. В., Сахненко М. Д., Зюбанова С. І., Андрощук Д. С.
 Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
 м. Харків, вул. Фрунзе, 21, vmv@kpi.kharkov.ua

Вольфрам – рідкісний метал, природні ресурси якого вичерпуються, а в Україні сировинна база навіть відсутня, тому вторинна сировина вольфраму стає головним джерелом цього металу та його сполук. Вольфрам є не тільки стратегічним матеріалом, а й доволі розповсюдженим легувальним елементом для забезпечення червонотривкості швидкозварюваних сталей типу P9 – P18, підвищення жаротривкості сплавів нікелю, отримання твердих сплавів карбїду вольфраму з кобальтом ВКЗ – ВК10 для виробництва твердосплавних хірургічних і різальних інструментів, лопаток турбін тощо. Швидкості різання інструментами на основі твердих сплавів в 3 – 4 рази перевершують швидкості різання інструментами з швидкозварюваної сталі. Крім того відомо, що оксиди вольфраму виявляють каталітичні властивості та застосовуються як складова контактів у реакціях неорганічного синтезу. Переробка брукху та вторинної сировини дозволяє повернути вольфрам до обігу і вирішити ряд найважливіших проблем, зокрема поліпшення екологічного стану довкілля, зниження капітальних і енергетичних витрат, підвищення виробництва рідкісних металів, створення малошкідливих технологій. Тому значну увагу приділяють рециклінгу сплавів вольфраму, організованому таким чином, щоб продукти переробки вторинної сировини безпосередньо можна було використовувати для отримання нових матеріалів. У цьому сенсі перспективними вбачаються електрохімічні методи, які дозволяють керувати як анодним розчиненням компонентів сплаву, так і катодними процесами синтезу функціональних вольфрамвмісних покривів.

Анодне розчинення сплаву WC-Co досягається в лужному електроліті при додаванні лігандів – цитрат- (Cit^{3-}) і дифосфат- ($\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$) іонів, які забезпечують окиснення обох складових сплаву. Встановлено, що за присутності хлорид-іонів на фоні 0,5 М дифосфатів при рН 9,7 селективне розчинення кобальту відбувається за потенціалів (0,9 – 1,1) В, а окиснення карбїду вольфраму з утворенням діоксиду карбону і вольфрамат(VI) іонів – при більш високих потенціалах (1,5 – 1,9 В). Оптимальною для активного розчинення сплаву є концентрація хлоридів на рівні 0,3 – 0,4 моль/дм³. Цитратний електроліт з рН 12,7 більш придатний для селективного розчинення обох фаз сплаву WC-Co, ніж дифосфатний, що пояснюється утворенням розчинніших сполук обох металів. Цитратні електроліти дозволяють проводити ефективну анодну обробку сплаву без додавання хлоридів та досягати при цьому розчинення обох компонентів сплаву, але суттєве прискорення процесу відбувається при імпульсному режимі травлення.

Дослідження процесу анодного розчинення сплаву ВК-10, який містить до 90% вольфраму, довели, що у полілігандних лужних електролітах на основі дифосфатів і цитратів спостерігається диференційована спорідненість компонентів до лігандів: кобальт утворює міцніші комплекси з дифосфат-іонами ($K_{\text{f}}[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-} = 10^{-6}$), а вольфрамат – гетероядерні комплекси з кобальтом і цитратами за схемою:



Ефективність полілігандного електроліту майже на порядок величини перевищує монолігандні системи. Анодний вихід за струмом значно більший 100 %, що свідчить про перебіг як електрохімічного, так і хімічного окиснення компонентів сплаву і відсутність явища пасивації. За результатами температурно-кінетичних досліджень встановлено, що енергія активації E_a анодного процесу становить близько 50 кДж/моль і відповідає кінетичному контролю.

Запропоновано склади електролітів, режими анодного розчинення і схему вилучення утворених сполук вольфраму, а також принципи подальшого використання електролітів для формування функціональних покривів.

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ УСТОЙЧИВОГО МЕЗОПОРИСТОГО НАНОСТРУКТУРНОГО АНАТАЗА

Ермохіна Н.И.^{(1)*}, Ільїн В.Г.⁽¹⁾, Бухтияров В.К.⁽¹⁾, Цыба Н.Н.⁽²⁾, Пузий А.М.⁽²⁾, Климчук Д.А.⁽³⁾, Шербатюк Н.Н.⁽³⁾

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАНУ, Украина 03028, г.Киев, пр.Науки, 31⁽¹⁾; Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАНУ, Украина 03164, г.Киев, ул.Генерала Наумова, 13⁽²⁾; Институт ботаники им.Н.Г.Холодного НАНУ, Украина 01601, г.Киев, ул.Терещенковская, 2⁽³⁾

Fax: 38(044)5256664; *E-mail: natbur@inphyschem-nas.kiev.ua

Материалы на основе мезопористого диоксида титана представляют чрезвычайный интерес как сорбенты, фотокатализаторы и т.д.

Ранее нами был предложен подход к темплатному золь-гель синтезу мезопористого TiO_2 [1,2], позволивший получить новые материалы, которые по своим текстурным характеристикам и фотокаталитическим свойствам не уступают известным аналогам, а в ряде случаев значительно их превосходят [3].

В данной работе в рамках этого подхода исследовано влияние введения в реакцию смесь, содержащую прекурсор (тетрабутоксид титана) и темплат (комплексы краун-эфиров или насыщенные одноосновные карбоновые кислоты), небольших добавок редкоземельных металлов и поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также режимов термообработки на степень кристаллизации, текстурные характеристики и морфологию образцов наноразмерного мезопористого TiO_2 . Морфология и размер частиц образцов TiO_2 исследованы методами SEM, TEM, рентгенофазового анализа. Пористая структура описана по изотермам адсорбции-десорбции N_2 .

Аморфные образцы TiO_2 , полученные при комнатной температуре (обладают удельной поверхностью, превышающей $650 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) последовательно подвергали гидротермальной обработке (175°C) и кальцинированию (500°C). В процессе термообработки происходит кристаллизация анатаза (размер кристаллитов 5-10 нм) при полном отсутствии образования примесей кристаллических фаз брукита и рутила. Примечательно, что довольно значительная кристаллизация анатаза происходит при длительном хранении аморфного темплатированного ксерогеля при комнатной температуре.

Образцы мезопористого наноразмерного TiO_2 характеризуются однородностью и хорошо развитой поверхностью (величина удельной поверхности некоторых образцов составляет более $170 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Мезопоры в образцах (в том числе с рекордно большим диаметром пор 27,4 нм, а также с бимодальным распределением пор по размерам) возникают вследствие агрегации наночастиц в ансамбли. В ряде случаев такие агрегированные частицы (размер 1,1-3,2 мкм) материала имеют четкую сферическую морфологию. Получен образец анатаза (размер кристаллитов 7,2 нм) с диаметром пор 17,5 нм, удельной поверхностью $137 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и объемом пор $0,98 \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Такие уникальные текстурные характеристики кристаллического TiO_2 свидетельствуют о широких перспективах развития нашего способа для селективного синтеза мезопористого наноразмерного анатаза как материала для формирования высокоэффективных фотокатализаторов.

1. Н.И.Ермохіна, В.И.Литвин, В.Г.Ильїн, П.А.Манорик. Темплатный синтез мезопористого диоксида титана с использованием комплексов металлов с краун-эфирами. // Укр.хим.журн.-2007.- Т. 73, № 1-2, -С. 21-25.

2. Патент України № 76796. Катализатор фотохімічних реакцій на основі мезопористого діоксиду титану та спосіб його одержання. П.А.Манорик, Н.І.Єрмохіна, В.І.Литвин, Ільїн В.Г., Кучмії С.Я., О.В.Шульженко та інші. Опубл. 15.09.2006р. Бюл. № 9.

3. A.V. Korzhak, N.I. Ermokhina, A. L. Stroyuk, V.K. Bukhtiyarov, A.E. Raevskaya, V.I. Litvin, S.Ya. Kuchmiy, V.G. Ilyin, P.A. Manorik. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO_2 /metal nanocomposites. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.-2008.-V. 198, № 2-3, -P. 126-134.

Цель настоящего исследования – поиск новых сложных бромидных композиций, пропускающих в дальней ИК-области спектра. Соединения бромидов цинка, кадмия и ртути с бромидом цезия пропускают в дальней ИК-области спектра (до 40 мкм), обладают большими значениями показателей преломления, что свидетельствует о перспективности использования данных бромидных композиций в качестве передающих сред с большой областью прозрачности. Исследование взаимодействия в четверной системе $\text{CsBr-ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-HgBr}_2$ мы начали с изучения взаимодействия в тройной системе $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$, являющейся разрезом указанной четверной системы. В литературе отсутствуют сведения о тройной системе $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$.

Диаграммы состояния двойных систем $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4$, $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$ и $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$, ограничивающих тройную систему $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$, изученные нами ранее, представляют собой диаграммы состояния с непрерывными твердыми растворами (I тип Розебома).

Исходные соединения Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn, Cd, Hg}$) синтезировали из очищенных бромидов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 650 °С. Для приведения в равновесное состояние сплавы отжигали в течение 3 сут при температурах ниже температур их плавления. Образцы тройной системы получали из синтезированных тройных соединений при температуре 600 °С и отжигали при температурах ниже температур ликвидуса. Синтез образцов осуществляли в вакуумированных кварцевых сосудиках Степанова, навески составляли 1 г.

При исследовании образцов использовали методы дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) анализов, измерения микротвердости, показателей преломления и ИК-спектроскопии. Теплоту и энтропию плавления соединений Cs_2ZnBr_4 , Cs_2CdBr_4 и Cs_2HgBr_4 определяли методом количественного ДТА.

Диаграмма состояния тройной системы $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$, изученная нами впервые, представляет собой диаграмму с непрерывными твердыми растворами. Для подтверждения этого нами были изучены два политермических разреза А и Б. Разрез А: Cs_2ZnBr_4 – (30 мол.% Cs_2CdBr_4 + 70 мол.% Cs_2HgBr_4), разрез Б: Cs_2ZnBr_4 – (70 мол.% Cs_2CdBr_4 + 30 мол.% Cs_2HgBr_4). Диаграммы плавокости разрезов А и Б тройной системы $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$, а также расположение изотерм на поверхности ликвидуса, свидетельствуют об образовании в указанной тройной системе непрерывных твердых растворов (без экстремумов). Определены зависимости изменения температуры плавления; параметров элементарной ячейки; экспериментальной плотности; микротвердости и показателей преломления в зависимости от молекулярной массы соединений Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn, Cd, Hg}$). При переходе от Cs_2ZnBr_4 к Cs_2HgBr_4 температура плавления и микротвердость падают, что косвенно свидетельствует об ослаблении прочности химической связи в этом ряду, плотность и показатели преломления возрастают, параметры элементарной ячейки изменяются незначительно. Изменение указанных свойств в зависимости от молекулярной массы соединений Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn, Cd, Hg}$), образующих между собой непрерывный ряд твердых растворов, носит линейный характер. Впервые определены плотность соединения Cs_2ZnBr_4 , микротвердость соединений Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn, Cd, Hg}$). ИК-спектры пропускания этих соединений показали пропускание до 70-80 % в области спектра до 25-40 мкм. Все соединения устойчивы на воздухе.

Учитывая совокупность физических свойств компонентов системы (прозрачность в дальней ИК-области спектра, большие значения показателей преломления и др.), а также наличие непрерывного ряда твердых растворов в данной системе, тройная система $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4\text{-Cs}_2\text{HgBr}_4$ представляет интерес для получения материалов для ИК-техники.

Трихлориды лантанидов при нормальных условиях в зависимости от размера иона металла РЗЭ образуют различные кристаллические модификации: хлориды от лантана до гадолиния имеют гексагональную структуру C_{6h}^2 (тип UCl_3 , $z = 2$, к.ч. = 9); трихлорид тербия образует орторомбическую кристаллическую решетку (тип PuBr_3 , D_{2h}^{17} , $z = 4$, к.ч. = 8); трихлориды металлов от диспрозия до лютетия и иттрия имеют моноклинную кристаллическую решетку симметрии C_{2h}^3 (тип AlCl_3 , $z = 4$, к.ч. = 6). Расплавы хлоридов РЗЭ (независимо от их строения в кристаллическом состоянии) состоят из искаженных октаэдров LnCl_6 , объединенных мостиковой связью посредством анионов хлора в так называемую «сетчатую» пространственную структуру.

В данной работе представлены результаты систематических исследований изменения структуры трихлоридов РЗЭ от лантана до диспрозия в кристаллическом состоянии от комнатной температуры до $T_{пл}$, а также при фазовом переходе кристалл-расплав методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

В результате проведенных нами экспериментов установлено, что в зависимости от принадлежности трихлорида РЗЭ к той или иной кристаллической модификации увеличение температуры образца имеет различное влияние на его структуру.

Для трихлорида тербия наблюдаемые изменения в спектральной картине при температурах выше 500 °С указывают на фазовый переход, связанный с перестройкой орторомбической структуры (D_{2h}^{17} , $z = 4$, к.ч. = 8) в высокотемпературную тетрагональную (D_{4h}^{14} , $z = 2$, к.ч. = 6).

В литературе приводятся противоречивые сведения о существовании фазового перехода П рода для трихлоридов гадолиния и диспрозия – двух ближайших соседей тербия в ряду РЗЭ периодической таблицы Д.И. Менделеева. Нами с использованием методов КРС-спектроскопии, синхронного термического и масс-спектрометрического анализа было установлено, что моноклинная структура симметрии C_{2h}^3 (тип AlCl_3) кристаллического трихлорида диспрозия и гексагональная структура симметрии C_{6h}^2 (тип UCl_3) трихлорида гадолиния во всем исследованном интервале температур от комнатной до соответствующих $T_{пл}$ не изменяются. Фазовых переходов в твердом состоянии не выявлено.

При систематическом исследовании изменения спектральных характеристик установлено различие в температурных зависимостях характеристических колебательных частот для хлоридов РЗЭ, принадлежащих различным структурным типам, вблизи температуры фазового перехода кристалл – расплав: для трихлорида диспрозия наблюдали последовательный сдвиг характеристических колебательных частот в область меньших значений, а для трихлоридов РЗЭ от лантана до гадолиния обнаружено возрастание колебательных частот в области предплавления (рис. 1), что интерпретировано как увеличение числа кристаллических дефектов за счет ослабления части связей $\text{Ln} - \text{Cl}$ и уменьшения координационного числа анионов хлора около иона металла РЗЭ.

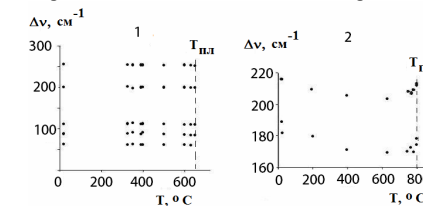


Рис. 1. Положение максимумов интенсивности колебательных полос кристаллических DyCl_3 (1) и PrCl_3 (2) в зависимости от температуры.

Установлено, что более существенные изменения структуры трихлоридов РЗЭ происходят при их плавлении. Зарегистрированные спектры всех изученных расплавленных трихлоридов РЗЭ подобны, что подтверждает изоструктурность этих расплавов. Причем структурный фазовый переход при плавлении трихлоридов РЗЭ от лантана до гадолиния, проявляющийся в понижении координационного числа (n) Ln(III) до шести и значительном сокращении межатомных расстояний в комплексных группировках LnCl_n , находит свое отражение как в качественном изменении общей спектральной картины, так и в существенном возрастании колебательных частот. Для трихлоридов диспрозия и тербия положение колебательной полосы ($\sim 250 \text{ см}^{-1}$) практически не изменяется, что указывает на сохранение при их плавлении локальной октаэдрической группировки и координационного числа анионов хлора, равного 6.

Сера в соединениях с хлором может иметь различную валентность. Её высшее (IV), малоустойчивое уже при комнатной температуре, валентное состояние стабилизируется при комплексообразовании в соединениях типа $m[\text{SCl}_3]^+ \cdot [\text{MCl}_n]^m$, где $M = \text{Al}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{Au}, \text{Os}$ и др. Однако и эти соединения почти все распадаются при нагревании ещё в твёрдом состоянии с понижением степени окисления серы и выделением хлора. Тем не менее авторам работы [1] и нам [2] удалось получить расплавы соединений $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ и $[\text{SCl}_3][\text{GaCl}_4]$, соответственно, и зарегистрировать их спектры комбинационного рассеяния (КР). В хлорной атмосфере при повышенных давлениях эти расплавы состоят из тех же комплексных ионов: SCl_3^+ , AlCl_4^- и GaCl_4^- , что и соответствующие кристаллические соединения.

В продолжение проведённых работ [1, 2] нами *in situ* с помощью спектроскопии КР исследованы твёрдые и жидкие фазы, образующиеся в системах хлоридов серы с хлоридами алюминия и галлия при различных температурах и концентрациях при повышенных (6 – 60 атм) давлениях Cl_2 . Спектры хлоридов регистрировали непосредственно через стенки запаянных реакционных кварцевых ампул [2].

Смеси хлоридов переплавляли в запаянных ампулах в присутствии жидкого хлора. Однако, при мольно-долевом соотношении хлоридов серы и алюминия $\sim 1/2$, образование гипотетического хлорокомплекса $[\text{SCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ не было обнаружено, поскольку в спектрах КР солевых плавов (рис. 1) зафиксированы только полосы комплексных катионов $[\text{SCl}_3]^+$ и анионов $[\text{AlCl}_4]^-$, а также твердого AlCl_3 . Компонентами солевых плавов при различных температурах являются известные кристаллические соединения $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ и AlCl_3 . При плавлении смеси хлоридов указанного состава в хлорной атмосфере, при повышенных давлениях (до 60 атм), наблюдали образование прозрачного с желтым оттенком расплава. В его спектрах КР при различных температурах доминируют интенсивные полосы ионов SCl_3^+ (симметрия C_{3v}) четырехвалентной серы: $\nu_1(A_1) - 506$, $\nu_2(A_1) - 278$, $\nu_3(E) - 528$ и $\nu_4(E) - 207$ cm^{-1} и анионов Al_2Cl_7^- (симметрия D_{3d} или C_{2v}): 307, 165 и 96 cm^{-1} (рис. 1). В небольших концентрациях отмечено присутствие и других частиц, поскольку в спектрах расплава проявляются также наиболее интенсивные полосы неплоских мостиковых димерных молекул Al_2Cl_6 : (342 – A_{1g} и 105 cm^{-1} – A_{1g}) и анионов $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ – с максимумом при 396 cm^{-1} .

С помощью КР - спектроскопии установлено, что при определённых условиях в системах $\text{AlCl}_3\text{-SCl}_4$ и $\text{GaCl}_3\text{-SCl}_4$ существуют расплавы, содержащие малоустойчивые ионы серы (IV), не только при составах, отвечающих стехиометрии соединений $[\text{SCl}_3][\text{MCl}_4]$ с $M = \text{Al}, \text{Ga}$ [1, 2], но и при более высоких содержаниях трихлоридов. Структурными составляющими расплавленных смесей являются комплексные катионы SCl_3^+ и, в зависимости от концентрации в интервале 50 – 100 мол.% MCl_3 , комплексные анионы MCl_4^- , M_2Cl_7^- , $(\text{M}_3\text{Cl}_{10}^-)$ и молекулы M_2Cl_6 ($M = \text{Al}, \text{Ga}$).

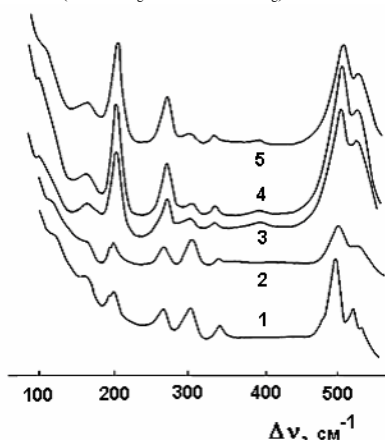


Рис. 1. Спектры КР плава (1, 2) и расплава (3-5) смеси SCl_4 и AlCl_3 , взятых в мольно-долевом соотношении 1/2, при 20

(1), 107 (2), 170 (3), 184 (4) и 201 °C (5).

1. Doorenbos H.E., Evans J.C., Kagel R.O. // J. Phys. Chem. -1970. -74, № 18. -P. 3385-3387.

2. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. // Расплавы. -2010. -№ 3. -С. 40-47.

Проблема описания электрических свойств сопряженных систем была и остается труднейшей задачей для квантовой химии. Принципиальная сложность проблемы связана с необходимостью очень точного учета эффектов электронной корреляции (ЭК). В ряде работ было показано, что хартри-фоковские (*Hartree-Fock*, HF) значения поляризуемости (Π) и гиперполяризуемости (ГП) могут оказаться неадекватными (по порядку величины и/или знаку) в сравнении с точным методом полного конфигурационного взаимодействия (*Full Configuration Interaction*, FCI). Разумеется, FCI нельзя воспринимать как практический расчетный метод, поскольку необходимость учета миллионов электронно-возбужденных конфигураций ограничивает его применение лишь небольшим набором сопряженных молекул. Поэтому, актуальной задачей является поиск методов способных учесть значительную долю ЭК, но, в тоже время, оперирующих лишь относительно небольшим количеством параметров коррелированной волновой функции. Таковым является метод связанных кластеров (*Coupled Cluster*, CC), обычно с точным учетом однократных и двукратных конфигураций – CCSD. Множество примеров характеризует метод как эффективный в стандартных *ab initio* расчетах. Однако, применение CCSD в рамках полумпирических подходов, например с использованием гамильтонианов Хаббарда или Паризера-Парра-Попла (ППП), практически отсутствует. В представленной работе описано применение теории CCSD в расчетах Π и ГП различных сопряженных систем. Рассмотрены как относительно простые системы: полиены, циклополиены, полиацены, полиины, кумулены, так и фуллерены и фрагменты нанотрубок. Изучена также эффективность метода в описании поляризуемостей несвязанных (или слабо связанных π-сопряженных фрагментов).

Рассчитанные величины ГП, полученные в рамках CCSD, практически совпадают с экспериментальными данными. Так, средняя величина ГП $\langle \gamma \rangle$ для полиена $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ в методе CCSD составляет $10.5 \cdot 10^5$ ат.ед., тогда как экспериментальное значение $\langle \gamma \rangle_{\text{exp}} = 11.3 \cdot 10^5$ ат.ед.

Важно отметить, что RHF и MP2 существенно завышают $\langle \gamma \rangle$ и в целом описывают неверную зависимость $\langle \gamma \rangle$ от числа углеродных атомов в полиенах.

Исследованы возможности *локальной CCSD теории ЭК*. В качестве одноэлектронного базиса впервые предложено использовать орбитали несвязанных молекул этилена (*Covalent Unbonded Ethylens*, CUE), которые локализованы на соседних узлах молекулы или нанотрубки. Выбор такого базиса видится чрезвычайно эффективным поскольку: 1) не проводится предварительный HF расчет МО, который для нанотрубок чреват расходимостью из-за эффектов квазивыврождения; 2) нет необходимости проведения процедуры локализации МО; 3) значительно упрощается процедура преобразования двухэлектронных интегралов. По нашим расчетам неоднозначность выбора связывания соседних пар атомов в исследуемой системе незначительно сказывается на результатах для Π и ГП. Так средняя Π фуллерена C_{60} $\langle \alpha \rangle^\pi = 222.9$ ат. ед., с учетом аддитивности σ-вкладов дает величину $\langle \alpha \rangle = \langle \alpha \rangle^\pi + \langle \alpha \rangle^\sigma = 536.1$ ат. ед., которая вполне соответствует экспериментальной $\langle \alpha \rangle_{\text{exp}} = 579$ ат. ед. Для второй ГП молекулы C_{60} мы получили величину $\langle \gamma \rangle = 5.6 \cdot 10^4$ ат. ед., которая может быть непосредственно сопоставлена с экспериментальной оценкой $\langle \gamma \rangle_{\text{exp}} = 9.3(\pm 1.3) \cdot 10^4$ ат. ед.

В целом показано, что полумпирический подход в теории CC позволяет адекватно (с высокой точностью) описать как отдельные молекулы, так и комплексы.

В концентрации треугольнике Гиббса $TiO_2 - Co_3O_4 - Fe_3O_4$ образуются твердые растворы со структурной шпинели, которые занимают область составов, ограниченную химическими соединениями: $Co_3O_4, CoFe_2O_4, Fe_3O_4, Fe_2TiO_4, Co_2TiO_4$. Они представляют интерес для радиоэлектронной промышленности, так как используются в функциональных материалах, из которых изготавливают элементы запоминающих устройств с термостабильными свойствами. Однако исследованы они недостаточно. В частности, отсутствуют надежные данные по описанию зависимости свойств от состава в указанной области шпинельных твердых растворов. Предложенный для этой цели метод триангуляции подвергся в литературе критике, как недостаточно корректен и не имеющий физического обоснования. Целью настоящей работы являлось получение зависимости состав-свойство с помощью разработанного нами термодинамического метода, который опробован на ряде систем и дал положительные результаты. Метод заключается в установлении термодинамическим расчетом номенклатуры химических соединений и участков твердых растворов с аддитивной зависимостью свойств, в которых компонентами, определяющими свойства, являются соединения, расположенные в их вершинах. Количественным критерием образования соединений является изменение энергии Гиббса ΔG_T^o , протекающих при этом реакций ионных (оксидных) превращений. Например, если оксиду $CoFe_2O_4$ отвечает твердый раствор, то ионный состав суммируется:

$$\frac{2}{3}(Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4) + \frac{1}{3}(Co^{2+}Co_2^{3+}O_4) = Co^{2+}\frac{2}{3}Co_2^{3+}\frac{2}{3}Fe_2^{2+}Fe_3^{3+}O_4, \quad (1)$$

если соединение – происходит ионное превращение:

$$\frac{2}{3}(Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4) + \frac{1}{3}(Co^{2+}Co_2^{3+}O_4) = Co^{2+}Fe_2^{3+}O_4(CoO \cdot Fe_2O_3) \quad (2)$$

Предполагая, что общая составляющая – смешение – одинакова и поэтому, опуская её, (1), (2) можно записать в виде свободных оксидов:

$$\frac{2}{3}FeO + \frac{2}{3}Fe_2O_3 + \frac{1}{3}CoO + \frac{1}{3}Co_2O_3 = \frac{2}{3}FeO + \frac{1}{3}CoO + \frac{2}{3}Fe_2O_3 + \frac{1}{3}Co_2O_3, \quad (1')$$

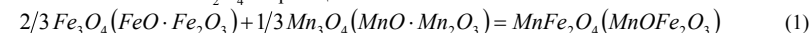
$$\frac{2}{3}FeO + \frac{2}{3}Fe_2O_3 + \frac{1}{3}CoO + \frac{1}{3}Co_2O_3 = CoO + Fe_2O_3 \quad (2')$$

Рассчитанные для (1'), (2') значения изменения энергии Гиббса (кДж) по уравнению $\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o$ соответственно равны нулю и -53,78+0,003Т, что свидетельствует об образовании соединения $Co^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ и согласуется с экспериментом.

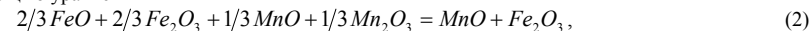
Таким образом, система $Fe_3O_4(Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4) - Co_3O_4(Co^{2+}Co_2^{3+}O_4)$ разбивается на два концентрационных участка: $Fe_3O_4 - CoFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4 - Co_3O_4$. В пределах их структурно малочувствительные свойства (в частности, параметр решетки, точка Кюри, магнитный момент) твердых растворов описываются по правилу аддитивности, исходя из свойств шпинелей, ограничивающих эти участки. Этот вывод подтвержден экспериментальными данными.

Аналогичным путем было найдено, что вся область шпинельных растворов разбивается на два концентрационных участка: треугольник $Co_3O_4 - NiFe_2O_4 - Co_2TiO_4$ и четырехугольник $NiFe_2O_4 - Co_2TiO_4 - Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4$, в пределах которых свойства твердых растворов определяются свойствами химических соединений, расположенных в их вершинах по закону аддитивности. Причиной формирования участков растворов с аддитивными свойствами является самопроизвольное движение системы к устойчивому состоянию за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений с образованием реальных компонентов раствора – химических соединений. Результаты физико-химического анализа системы $TiO_2 - Co_3O_4 - Fe_3O_4$ подтверждают корректность термодинамического метода и физическую необоснованность метода триангуляции.

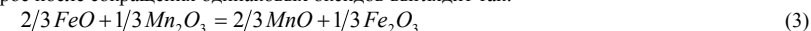
При прогнозировании зависимостей состав-свойство с помощью термодинамического метода исходят из направления протекания реакций ионных превращений, которые устанавливают по знаку изменения энергии Гиббса $\Delta G_T^o(u.n.)$ без учета энергии смешения $\Delta G_T^o(см.)$. Очевидно, что такое допущение можно считать обоснованным, если направление протекания реакций ионных превращений при температуре синтеза совпадает с направлением протекания реакций образования шпинельных оксидов. Оценим это на примере образования шпинели $MnFe_2O_4$ по реакции:



Если не учитывать смешение оксидов, то их можно записать в свободном виде с помощью уравнения



которое после сокращения одинаковых оксидов выглядит так:



Видно, что (3) описывает взаимодействие только тех оксидов, которые претерпевают превращение вследствие ионных изменений при образовании $MnFe_2O_4$.

Энергию смешения находим по разности между энергией образования $MnFe_2O_4$ и энергией исходных при этом оксидных (ионных) превращений

$$\Delta G_T^o(см.) = \Delta G_T^o(обр.) - \Delta G_T^o(u.n.) \quad (4)$$

Изменения энергии Гиббса реакций (1), (3) определяли по уравнению

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \cdot \Delta S_T^o \quad (5)$$

Необходимые ΔH_{298}^o , ΔS_{298}^o , ΔH_T^o и ΔS_T^o вычисляли по уравнениям:

$$\Delta H_{298}^o = \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^o)_{кон.} - \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^o)_{нач.}, \quad (6)$$

$$\Delta S_{298}^o = \sum(n_i \cdot S_{i,298}^o)_{кон.} - \sum(n_i \cdot S_{i,298}^o)_{нач.}, \quad (7)$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \sum[n_i(H_T^o - H_{298}^o)_i]_{кон.} - \sum[n_i(H_T^o - H_{298}^o)_i]_{нач.}, \quad (8)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \sum[n_i(S_T^o - S_{298}^o)_i]_{кон.} - \sum[n_i(S_T^o - S_{298}^o)_i]_{нач.} \quad (9)$$

Результаты расчетов для различных температур приведены в таблице.

Температура, К	$\Delta G_T^o(обр.)$, кДж	$\Delta G_T^o(u.n.)$, кДж	$\Delta G_T^o(см.)$, кДж
298	-21,36	-32,02	10,66
1000	-27,78	-29,59	1,81
1200	-29,30*	-29,66	0,36
1250(T _z)	-29,60*	-29,60	0
1350	-30,50*	-29,58	-0,92
1520	-31,75*	-29,50*	-2,25

*Значения, найденные линейной экстраполяцией рассчитанных данных.

Видно, что $\Delta G_T^o(u.n.)$ намного меньше $\Delta G_T^o(см.)$, поэтому может служить критерием направления реакций образования шпинелей. Впервые установлено существование характерной температуры (точки) T_z, при которой $\Delta G_T^o(см.)=0$ и $\Delta G_T^o(u.n.)=\Delta G_T^o(обр.)$. Примечательно, что в области этой точки $\Delta G_T^o(см.)$ меняет знак. Выше этой температуры $\Delta G_T^o(см.)$ становится отрицательной и содействует протеканию процесса образования шпинели.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ce_xMe_{1-x}O_y$ (Me = Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Yb) В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ В ПРИСУТСТВИИ ГМТА

Иванова О.С., Долгополова Е.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 31, runetta05@mail.ru

В последнее десятилетие материалы на основе диоксида церия привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, обусловленным, в первую очередь, зависимостью кислородной нестехиометрии CeO_{2-x} от размеров частиц, которая наиболее ярко проявляется при их уменьшении до 5–10 нм. Отметим, что именно кислородная нестехиометрия CeO_{2-x} является ключевым фактором, определяющим уникальную биологическую активность этого материала. Дополнительного увеличения кислородной нестехиометрии нанокристаллического диоксида церия можно добиться за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами.

Для получения твердых растворов на основе CeO_{2-x} традиционно применяют методы твердофазного синтеза, приводящие к формированию достаточно крупных (до 1 мкм и более) частиц. В настоящей работе разработан метод получения твердых растворов на основе диоксида церия состава $Ce_xMe_{1-x}O_y$ (Me = Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Yb) в нанокристаллическом состоянии. Синтез твердых растворов проводили из смешанных водных растворов, содержащих гексанитратоцерат(IV) аммония, нитрат соли РЗЭ (III) и гексаметиленetetрамин, при этом молярное соотношение реагентов составляло $Ce:Me:ГМТА = (1-x):x:10$, где $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ мольных %.

Согласно данным РФА, полученные образцы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). По мере увеличения номинальной степени допирования от 0 до 20 % наблюдается смещение положения дифракционных максимумов в сторону меньших (Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd) и больших (Yb) углов, соответственно, что свидетельствует о вхождении ионов РЗЭ в кристаллическую решетку диоксида церия. Уточнение параметров кристаллической решетки были выполнены методом Ритвельда. Установлено, что все полученные зависимости параметра ячейки от номинального содержания допирующего реагента являются линейными, т.е. соответствуют правилу Вегарда для твердых растворов. При увеличении концентрации РЗЭ от 0 до 20 мольных % размер частиц уменьшается практически вдвое (от 7 до 4 нм), что согласуется с данными ПЭМ.

Результаты РСМА показали, что в состав твердых растворов входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации РЗЭ в исходных водных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается. Найденные значения относительного содержания допантов в пределах погрешности РСМА совпадают с номинальным (заложеным при синтезе) составом исходных реакционных смесей. Для таких элементов, как Nd и Pr, использование РСМА для количественного определения состава соответствующих твердых растворов на основе диоксида церия малоинформативно, поскольку L -линии в спектрах этих элементов накладываются на соответствующие линии церия. При использовании лазерного масс-анализатора ЭМАЛ-2 было показано, что относительное содержание допантов совпадает с номинальным и для неодима и празеодимсодержащих твердых растворов, состав которых не может быть достоверно определен методом РСМА.

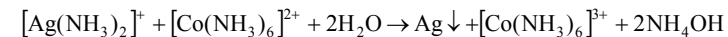
Таким образом, разработанный в данной работе метод синтеза позволяет получить твердые растворы оксидов РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Yb) в диоксиде церия, состав которых соответствует составу исходных реакционных смесей, а размер составляет менее 10 нм (в ряде случаев менее 5 нм).

Работа выполнена в рамках проектов МК-4829.2010.3 и РФФИ 11-03-00828.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМЫ СЕРЕБРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ БЕЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В ОБЪЕМЕ РАСТВОРАВ.Д. Калугин^{1,2}, Н.С. Опалева¹, О.В. Сидоренко³, М.В. Кустов², О.А. Бешенцева⁴, Т.А. Бородинка¹¹Научно-исследовательский институт химии ХНУ имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61077, Украина, e-mail: kalugin.v.d@mail.ru²Национальный университет гражданской защиты Украины, ул. Чернышевского, 94, Харьков, 61023, Украина³Харьковский национальный педагогический университет имени Г.С. Сковороды, ул. Артема, 29, Харьков, 61002, Украина⁴Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, ул. Петровского, 25, Харьков, 61002, Украина

Известно [1], что все аммиачные растворы серебрения диэлектриков (Д) с различными восстановителями (К-На-тарtrat, инвертированный сахар, $NaBH_4$, N_2H_4 , NH_2OH , метол и др.) имеют общий недостаток – осаждение металла в значительной мере происходит в объеме раствора, т.е. процесс осуществляется по неавтокаталитическому механизму, поэтому скорость осаждения металла на Д мала, а, следовательно, малы и толщины плёнок Ag (δ).

Свободными от указанных недостатков процесса химического серебрения являются аммиачные растворы Co(II), т.к. ионы Co(II) в этих растворах образуют устойчивые комплексы типа $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ [2] и поэтому потенциал стандартной окислительно-восстановительной (Ох/Red) системы Co(II)/ Co(III), равный + 1,84 В, резко смещается в область менее положительных значений. В этом случае оказывается термодинамически возможной реакция восстановления Ag^+ , которая локализуется только на поверхности активированного Д и далее (в диапазоне pH 8-12) протекает по автокаталитическому механизму в соответствии с уравнением:



Экспериментальная проверка стабильности этой системы металлизации показала, что осаждение Ag интенсивно происходит в первые ≈ 30 мин после сливания растворов восстановителя и окислителя, затем окраска раствора от малиновокрасной ($[Co(NH_3)_6]^{2+}$) переходит к темнокоричневому ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$), после чего скорость восстановления резко падает и практически оказывается равной нулю уже после 2^x часов стояния. В этом случае необходимо также отметить, что явления изменения цвета раствора и резкого снижения скорости осаждения серебра абсолютно подобны по количественным показателям (τ , V, δ) при проведении опытов как из одной порций раствора, так и из вновь приготовленных порций растворов для каждого значения времени наблюдения.

Выводы. Изучена система химического осаждения Ag (на основе $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}/[Co(NH_3)_6]^{3+}$ Ох/Red - системы) на активированном Д по автокаталитическому механизму, без осаждения Me в объеме раствора. Изучение зависимости V (скорость осаждения) – ω (скорость вращения цилиндрического Д-образца) в этой системе позволило подтвердить полное проявление механизма гидродинамического ограничения скорости химического осаждения металлов в системах, в которых отсутствуют процессы восстановления в реакционном объеме.

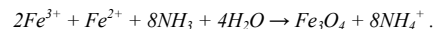
ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова; Под. ред. В.В. Свиридова. – Мн.: Изд-во «Университетское», 1987. – 270 с.

2. Скопенко В.В., Савранский Л.Л. Координаційна хімія: Підручник. – К.: Либідь, 2004. – 424с.

Сучасні дослідження в галузі хімії та фізики свідчать про широкі перспективи практичного використання магнітних наноматеріалів [1]. Однією із сфер застосування магнітних нанокмозитів є одержання адсорбційних бар'єрів для катіонів важких металів [2, 3]. Перевагою таких адсорбентів, на відміну від немагнітних, є те, що при наявності високої сорбційної ємності, ними можна керувати магнітним полем. Їх застосування суттєво спрощує загальний адсорбційний процес, оскільки стадія відокремлення відпрацьованого сорбенту може бути замінена магнітною сепарацією. Серед мінеральних речовин, що надають магнітних властивостей синтезованим матеріалам, важливе місце належить магнетиту.

Мета даної роботи – дослідження адсорбційних властивостей магнетиту щодо катіонів важких металів, зокрема Pb^{2+} та Cu^{2+} . Для синтезу магнетиту використовували золь-гель метод Елмора



Стабілізацію магнетиту проводили олеїною кислотою, одержаний золь осаджували в магнітному полі. Методами рентгеноструктурного аналізу ідентифікована фаза Fe_3O_4 , вивчені магнітні властивості магнетиту.

Дослідження адсорбційних характеристик магнетиту щодо катіонів Cu^{2+} та Pb^{2+} проводили у статичному режимі зі стандартних водних розчинів солей з концентраціями від 10^{-6} до 10^{-4} моль/л (рН = 8,03, 298 К). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом (іонмір І-160). Наважку сорбенту (0,1 г) струшували протягом 3 год. із 15 мл розчинів, що містять різну кількість відповідного металу. Концентрацію катіонів у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С - 115 М у полум'яній суміші ацетилен-повітря. Вимірювання проводили при довжині хвилі 324,7 нм - для Cu^{2+} , 283,3 нм - для Pb^{2+} .

На основі одержаних результатів побудовані початкові ділянки ізотерм адсорбції катіонів та обчислені параметри, що характеризують адсорбцію за рівнянням Ленгмюра. На рис. 1 наведено початкові ізотерми адсорбції Cu^{2+} та Pb^{2+} на поверхні Fe_3O_4 .

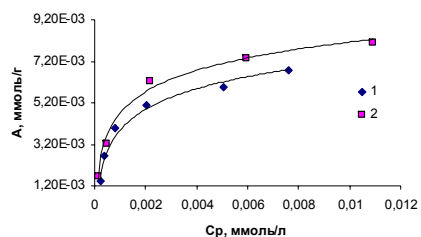


Рис. 1. Ізотерми адсорбції іонів Pb^{2+} (1) та Cu^{2+} (2) магнетитом.

Криві ізотерм адсорбції свідчать про високі адсорбційні властивості магнетиту щодо Cu^{2+} та Pb^{2+} . Константи A_{max} , отримані з відповідних графіків Ленгмюра, для досліджених композитів при 298 К знаходяться в межах 0,79 мг/г та 6,5 мг/г для Cu^{2+} та Pb^{2+} відповідно.

Ступінь вилучення катіонів знаходиться в межах 82% для Cu^{2+} та 93% для Pb^{2+} .

Обговорюється вплив хімічного модифікування поверхні магнетиту на адсорбційну ємність магніточутливих нанокмозитів.

1. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications.* A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (eds.). Springer: 2009. -425 p.

2. *Abdusalam Uheida, German Salazar-Alvarez, Eva Björkman Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution //Journal of Colloid and Interface Science.* – 2006. – Vol. 298, Is. 2. – P. 501-507

3. *Yuen-Hua Wang, Su-Hsia Lin and Ruey-Shin Juang Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents //Journal of Hazardous Materials.* – 2003. - Vol. 102, Is. 2 – 3. - P. 291 – 302.

В присутствии биологических микроагрегатов количественные характеристики химического равновесия (константы диссоциации, константы комплексообразования) могут существенно изменяться по сравнению с водными растворами. Поэтому актуальным является поиск простых и стабильных модельных систем для исследования процессов ионизации, комплексообразования и агрегации. Мицеллярные растворы неионного поверхностно-активного вещества Бридж 35 получили в последнее время широкое распространение в качестве подвижных фаз в жидкостной хроматографии. Удержание биологически-активных веществ в таком варианте ВЭЖХ часто связывают со способностью веществ проникать через биологические мембраны [1]. Однако влияние растворов неионных ПАВ на кислотно-основные равновесия и комплексообразование связывают чаще всего лишь с изменением диэлектрической проницаемости растворов по аналогии со смешанными водно-органическими растворителями: мицеллярная среда должна способствовать стабилизации наименее заряженной протолитической формы.

В этой работе методом потенциометрического титрования изучено влияние мицеллярной среды Бридж 35 на протолитические свойства 4-х аминокислотных кислот: 1-гидрокси-3-аминопропилен-1,1-дифосфоновой, 1-гидрокси-3-диметиламинопропилен-1,1-дифосфоновой, 1-гидрокси-3-морфолинопропилендифосфоновой, 1-гидрокси-4-аминобутилен-1,1-дифосфоновой кислот.

Установлено, что мицеллярная среда Бридж 35 оказывает значительный эффект на силу многоосновных дифосфоновых кислот [2]. Интересно, что значения pK_{a2} увеличиваются, а pK_{a3} - pK_{a5} сильно уменьшаются. А сами эффекты мицеллярной среды в некоторых случаях достигают 4 единиц pK_{a} , что свидетельствует о значительном связывании отдельных протолитических форм мицеллярными агрегатами ПАВ. Известно, что влияние мицеллярной среды на константы диссоциации протолитов зависит от концентрации ПАВ в растворе или концентрации мицелл. При изучении зависимости значений pK_{a}^{app} от концентрации Бридж 35 оказалось, что показатели констант диссоциации сначала резко изменяются, после чего, на зависимости pK_{a}^{app} от концентрации Бридж 35 наблюдается плато.

Таким образом, влияние мицеллярной среды неионного ПАВ Бридж 35 на протолитические свойства аминокислотных кислот приводит к сближению значений pK_{a2}^{app} - pK_{a5}^{app} и сужению областей преобладания промежуточных протолитических форм. Эффект мицеллярной среды неионного ПАВ для pK_{a2}^{app} и pK_{a5}^{app} согласуется с ранее обнаруженными закономерностями. В то же время в мицеллярных растворах Бридж 35 наблюдается уменьшение pK_{a3}^{app} и pK_{a4}^{app} по сравнению с водными растворами, что противоречит простой аналогии между мицеллярными растворами неионного ПАВ и водно-органическими растворителями.

Влияние ультрамикрорегетерогенной среды на комплексообразование $Ca(II)$ и $Mg(II)$ с дифосфоновыми кислотами выражается в значительном сдвиге областей преобладания комплексов в сторону более низких рН. В некоторых случаях изменяется также модель комплексообразования, что подтверждает необходимость изучения комплексообразования дифосфоновых кислот в биомиметических средах для прогнозирования процессов в биологических системах.

1. Escuder-Gilbert L. Biopartitioning micellar chromatography to predict ecotoxicity / L. Escuder-Gilbert, Y. Martín-Biosca, S. Sagrado, R. M. Villanueva-Camañas and M. J. Medina-Hernández // *Anal. Chim. Acta* – 2001. – Vol. 448, No. 1-2. – P. 173-185.

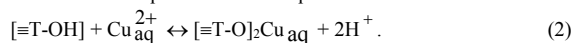
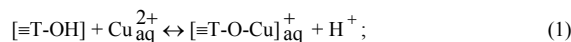
2. Бойченко А.П., Сидоренко А.Ю., Марков В.В., Ле Конг Х., Матвеева А.Г., Логинова Л.П. Влияние мицеллярной среды бридж 35 на протолитические свойства ряда аминокислотных кислот // *Вісник Харківського національного університету.* № 895. Хімія. Вип. 18(41) — 2010. — С. 56-64.

Сведения о механизмах формирования и составе поверхностных комплексов палладия(II) и меди(II) в литературе очень ограничены и в основном относятся к раннему периоду исследований закрепленных металлокомплексных соединений на оксидных носителях. Механизм формирования поверхностных комплексов на таких носителях зависит от их физико-химических свойств, среди которых определяющими являются ионообменные свойства функциональных групп и способность понижать термодинамическую активность адсорбированной воды [1].

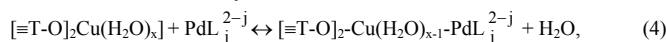
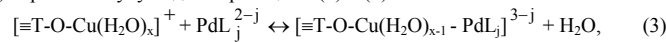
В случае природных полифазных носителей, в частности, базальтовых туфов, механизм формирования поверхностных комплексов определяется множеством факторов: структура алюмосиликатных фаз; соотношение nSi/nAl; кислотные, ионообменные свойства функциональных групп; наличие катионов и анионов, влияющих на локализацию ионов металла и их координационное окружение; термодинамическая активность адсорбированной воды. Из-за многообразия и различия свойств центров адсорбции базальтовых туфов ($\equiv\text{AlOH}$, $\equiv\text{SiOH}$, $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$) формирование поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов осложняется конкуренцией между Pd(II) и Cu(II) за активные центры поверхности, различием прочности связи каждого иона металла с поверхностью носителя [2, 3].

В данной работе в качестве носителей были использованы три образца кислотно-модифицированных базальтовых туфов – Н-БТ(1)-6, Н-БТ(1)^{*}-6 и Н-БТ(2)-6, исходными материалами для которых служили, соответственно, базальтовые туфы Польшкого месторождения – П-БТ(1) и П-БТ(1)^{*} (взяты на разной глубине залегания) и Берестовецкого месторождения П-БТ(2). Кислотное модифицирование осуществлялось 3М HNO₃ при 100 °С в течение 6 часов.

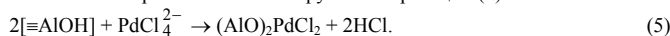
По совокупности полученных данных был сделан вывод, что на поверхности всех изученных образцов кислотно-модифицированных базальтовых туфов Cu²⁺ адсорбируется избирательно и в результате ионообменных реакций (1) и (2), имеющих место в области монослойного заполнения поверхности, образует прочные связи с функциональными группами носителя:



При сохраняющейся постоянной степени заполнения поверхности разных Н-БТ-6 ионами Cu²⁺ доля палладия(II), прочно связанного с поверхностью носителя, возрастает в ряду Н-БТ(1)-6 << Н-БТ(1)^{*}-6 < Н-БТ(2)-6. Сделан вывод, что часть палладия(II) слабо связывается в комплекс с медью(II) через молекулу воды по реакциям (3) и (4)



а часть прочно закрепляется на некаркасных $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ -группах по реакции (5)



Медно-палладиевые комплексы (3) и (4) тестированы на каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода.

Установлено, что активность медно-палладиевых комплексов (3), (4) убывает в ряду носителей Н-БТ(1)-6 >> Н-БТ(1)^{*}-6 ~ Н-БТ(2)-6, что обусловлено увеличением доли прочносвязанного с поверхностью Н-БТ по реакции (5) палладия(II), малоактивного в реакции окисления СО.

Литература

1. Ракитская Т.Л. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан, В.Я. Волкова – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Адсорбция меди(II) природным и кислотно-модифицированным цеолитом – базальтовым туфом / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, В.Я. Волкова, А.Н. Захария // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С.183–186.
3. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом / Т.Л. Ракитская, В.О. Василечко, Т.А. Киосе, [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т.83, № 7. – С. 1079–1084.

Для создания устройств спинтроники необходимо осуществлять инжекцию электронов с определенным спиновым состоянием из ферромагнетика в полупроводник. В этой связи нужны полупроводниковые ферромагнетики с высокой температурой Кюри (T_c). В данной работе получение материалов, сочетающих магнитные и полупроводниковые свойства, осуществляется синтезом твердых растворов (Cu_{0,5}Fe_{0,5-x})In_xCr₂S₄ на основе полупроводниковых шпинелей – высокотемпературного ферримангнетика Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr₂S₄ (T_c ≈ 347 К) и антиферромагнетика Cu_{0,5}In_{0,5}Cr₂S₄ (T_N = 35 К). Измерения магнитных свойств проводили на SQUID магнетометре в интервале температур 4 – 300 К в полях 50 Э и 40 кЭ. Синтез (Cu_{0,5}Fe_{0,5-x})In_xCr₂S₄ (0 < x < 0,5) выполняли методом твердофазных реакций из элементов высокой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах. РФА показал наличие непрерывного ряда твердых растворов (Cu_{0,5}Fe_{0,5-x})In_xCr₂S₄. Полученные данные приведены в таблице.

Состав, x(In)	Параметр решетк и	σ, 4К Гс*см/молекуль	μ на молекулу, μВ	μ _{теор} на молекулу, μВ	T _c (T _f , T _N), К
0	9,902	18498	3,31	3,5	T _c ≈ 347 К
0,1	9,931	21016	3,76	2,8	T _c ≈ 290 К
0,2	9,957	19581	3,50	2,1	T _c ≈ 228 К
0,3	9,993	14062	2,52	1,4	T _c ≈ 137 К, T _f = 30К
0,4	10,018	7008	1,25	0,7	T _N = 43 К
0,48	10,05	551	0,10	0,14	T _N = 43К
0,5	10,061	40	0,01	0	T _N = 38К

На основе экспериментальных результатов построена магнитная фазовая диаграмма для твердых растворов (Cu_{0,5}Fe_{0,5-x})In_xCr₂S₄. Показано существование следующих магнитных областей: парамагнитной, ферримангнитной, антиферромагнитной и области спинового стекла. Ферримангнитная фаза с высокой температурой Кюри занимает интервал составов 0 ≤ x ≤ 0,3 (T_c = 347 – 137 К); антиферромагнитная – область 0,41 ≤ x ≤ 0,5 (T_N = 43 – 38 К). Переход от ферримангнетика к антиферромагнетике происходит через состояние спинового стекла.

Для (Cu_{0,5}Fe_{0,5-x})In_xCr₂S₄ характерно антиферромагнитное взаимодействие двух подрешеток – октаэдрической (Cr³⁺) и тетраэдрической (Fe³⁺), которое определяет магнитные свойства синтезированных соединений. Исходя из экспериментального магнитного момента на молекулу, и магнитного момента иона Cr³⁺, взятого равным 3 μВ, были рассчитаны значения магнитного момента, на ион Fe³⁺, которые возрастали с разбавлением тетраэдрической подрешетки при введении In³⁺. При высоких степенях замещения наблюдалась кластеризация магнитных ионов Fe³⁺ с упорядоченным их распределением по тетраэдрическим пустотам. Полученные данные согласуются с расчетными значениями при учете небольшого ковалентного вклада, связанного с уменьшением угла магнитного обмена (Fe³⁺ – S²⁻ – Cr³⁺).

Работа выполнена при содействии РФФИ (проект № 09-03-00645) и Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-8503.2010.3).

ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ, АЛЬБУМІНУ ТА АМІНОЦУКРІВ

Клименко Н. Ю., Новікова О. А., Місчанчук Б. Г., Галаган Н. П.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чука НАН України, Київ, Україна, e-mail: nklymenko@ukr.net

Фізико-хімічні властивості поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК) сприяють створення на його основі наноконкомпозитів (НК) з використанням біомолекул, що є перспективним для біотехнології. Метою даного дослідження було вивчення здатності до адсорбції N-ацетил-D-глюкозаміну (GlcNAc) та D-галактозаміну (D-GalN) на поверхні як вихідного, так і модифікованого білком сироватковим альбуміном (БСА) ВДК; вивчення особливостей формування приповерхневого шару створених НК та визначення їх біоактивності.

Методом рівноважної адсорбції отримано НК на основі ВДК ($S_{\text{max}} = 285 \text{ м}^2/\text{г}$) та БСА (рН = 4,8). Після десорбції, висушування та механічного подрібнення даний НК (ВДК/БСА) використовували як адсорбент при дослідженні адсорбції GlcNAc та D-GalN. Співвідношення адсорбат:адсорбент — 1:10, діапазон концентрацій 0,2-1,6 мг/мл. Адсорбційні дослідження проводили на фотоелектроколориметрі КФК-2, спектрофотометрі Lambda-35 (Perkin Elmer, USA) при поглинанні 450-650 нм. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR. Термічний розклад GlcNAc та D-GalN досліджували методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) на приладі MX 7304 A (Суми, Україна). Біологічну активність НК визначали методом лазерно-кореляційної спектроскопії на програмно-апаратному комплексі „Spectrolas Instruments. Model LDS MQE” (Україна).

Встановлено, що величина граничної адсорбції (Γ_{∞}) D-GalN на поверхні ВДК становить $0,21 \text{ мг}/\text{м}^2$ та майже в 1,5 разів перевищує значення Γ_{∞} GlcNAc на ВДК ($0,13 \text{ мг}/\text{м}^2$). Це можна пояснити відсутністю у першого СО- та CH_3 -груп, які перешкоджають „наліпанню” молекули аміноцукру на поверхні адсорбенту, що в свою чергу призводить до більш сильного утримання молекули D-GalN на ВДК. Модифікування поверхні ВДК білком призводить до зменшення адсорбції як D-GalN ($\Gamma_{\infty} = 0,13 \text{ мг}/\text{м}^2$), так і GlcNAc ($\Gamma_{\infty} = 0,047 \text{ мг}/\text{м}^2$). Однак адсорбція першого майже в 3 рази більша за адсорбцію GlcNAc на ВДК/БСА, що зумовлено великою адсорбцією БСА на ВДК ($1,44 \text{ мг}/\text{м}^2$).

В ІЧ-спектрах вуглеводів, модифікованих на поверхні ВДК та ВДК/БСА спостерігається відповідно зменшення та повне зникнення смуги поглинання вільних силанольних груп (3750 см^{-1}), що підтверджує їх зв'язування з функціональними групами адсорбованих молекул. При цьому в ІЧ-спектрах композитів ВДК/БСА/GlcNAc та ВДК/БСА/D-GalN спостерігали смуги поглинання, характерні як для БСА в неадсорбованому стані (Амід I — 1650 см^{-1} та Амід II — 1550 см^{-1}), так і для аміноцукру: 1730 см^{-1} — коливання СО-групи; 1545 см^{-1} і 1650 см^{-1} , а також 1520 см^{-1} — деформаційні коливання відповідно NH_2 - та NH -груп.

Методом ТПД МС обох аміноцукрів у присутності БСА встановлено виділення води (18 а.о.м.) в три стадії при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ та $200\text{-}270 \text{ }^\circ\text{C}$. При цьому кількість виділення води залежить від кількості адсорбованого білка. Підтверджено припущення, що при адсорбції аміноцукрів гідратна оболонка руйнується лише частково. При термолізі НК з білком спостерігається виділення сірководню (34 а.о.м.), який належить сірковмісним амінокислотам в складі альбуміну. Це свідчить про порушення внутрішньомолекулярних зв'язків у молекулі білка. Порівняльний аналіз термограм одержаних НК вказує на різний механізм адсорбції GlcNAc та D-GalN, незалежно від наявності білка на поверхні адсорбенту.

Біологічна активність НК визначена на гаметах сільгосптварин по параметрам їх руху. Встановлено, що одержані НК (в межах певних концентрацій) сприяють життєздатності клітин після їх реконсервації — етапу, який використовується в біотехнології довгострокового збереження генофонду. Модифікування білком поверхні ВДК зменшує біоактивність НК, створених на їх основі.

Таким чином, присутність молекули БСА на поверхні адсорбенту впливає не тільки на адсорбцію аміноцукру, його зв'язування з поверхнею носія з утворенням амідного зв'язку за рахунок аміногруп білка та вуглеводів, але і на шлях термічного розкладу утвореного композиту, особливо вуглеводів, що входять до його складу. Встановлено, що структурні особливості формування поверхневого шару НК визначають їх біоактивність.

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК НА ТЕРМОЛИЗ АММОНИЙ НИТРАТА В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

И.Л. Коваленко, В.П. Куприн

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск, пр. Гагарина, 8, aragorn@rambler.ru, kuprinvp@mail.ru

Аммиачная селитра (АС) является массовым компонентом промышленных энергонасыщенных систем, которые используются для взрывной разработки рудных и нерудных месторождений. В таких системах аммоний нитрат выполняет роль окислителя и вопрос его чувствительности к инициирующему воздействию, скорости и механизма термического разложения, а также влияния добавок различного характера на процесс термолитиза является чрезвычайно актуальным.

Согласно существующим представлениям, разложение аммоний нитрата после точки плавления идет преимущественно с образованием N_2O , NO , азота и NH_3 . Катализатором процесса, по мнению ряда авторов, является азотная кислота, что подтверждается экспериментами в запаянных ампулах.

Представляло интерес уточнить механизм разложения аммоний нитрата в открытых системах. Термический анализ аммоний нитрата в открытых системах при различных скоростях нагрева с последующим двойным дифференцированием ДТА-кривой позволил определить характеристические температуры, при которых происходит изменение хода процесса. Кинетические расчеты по данным метода изотермических серий, показали, что термическое разложение АС в интервале температур $200\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ описывается кинетическим уравнением первого порядка и идет преимущественно с образованием N_2O и NO . Рассчитанная энергия активации составляет порядка $110 \text{ кДж}/\text{моль}$.

С повышением температуры до $260 \text{ }^\circ\text{C}$ зависимость степени превращения АС от времени приобретает практически линейный характер, что указывает на нулевой порядок реакции, а, следовательно, и на каталитический характер процесса. При этом каталитическое действие оказывает не азотная кислота, а образующийся при ее разложении диоксид азота. Результаты термодинамических расчетов показали, что при температурах $260\text{-}270 \text{ }^\circ\text{C}$ степень превращения азотной кислоты в NO_2 превышает 99 %. При этом, взаимодействие NO_2 с нитратом аммония приводит к образованию азотной кислоты, что обеспечивает автокаталитический характер процесса и возможность реализации разложения по механизму теплового взрыва с образованием молекулярных азота и кислорода. Экспериментально определенная динамика выделения оксидов NO и NO_2 в области приведенных температур подтверждает данные представления.

Таким образом, можно предположить, что добавки, которые предотвращают накопление в системе азотной кислоты или диоксида азота будут тормозить экзотермическое разложение аммоний нитрата. А добавки, которые обеспечивают повышение температуры за счет экзотермической реакции с накапливающейся азотной кислотой или способные доокислять NO , должны существенно интенсифицировать процесс и повышать чувствительность аммиачной селитры и энергонасыщенных систем на их основе.

Так, присутствие щелочных добавок, аминов, карбамида приводит к флегматизации аммоний нитрата и торможению самоускоряющегося термического разложения за счет поглощения диоксида азота, что подтверждается данными газового анализа.

С другой стороны, присутствие в системе неорганических пероксидов, и в частности пероксида водорода, соляной кислоты или неорганических хлоридов существенно ускоряет разложение, как аммиачной селитры, так и гетерогенных систем АС/углеводородный компонент. При этом пероксиды обеспечивают доокисление оксида азота и более раннее образование катализатора термолитиза (NO_2). Действие соляной кислоты и хлоридов щелочных металлов можно объяснить как образованием в системе нитрозилхлорида, который обладает большой окислительной способностью, так и каталитическим действием катионов металлов, установленным А.П. Глазковой.

Козин В.Ф., Буряк Н.И.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
пр. Палладина 32/34, г. Киев-142, 03680, Украина, e-mail otelchuk @ionc.kiev.ua

Наноразмерные металлические частицы висмута высокой чистоты обладают комплексом физико-химических свойств, благодаря которым он применяется в электронной промышленности, в частности, в полупроводниковой технике, при производстве лазерных диодов, перестраиваемых инфракрасных источников, светодиодов. Однако традиционные методы получения наноразмерных материалов на основе висмута являются очень ресурсо- и энергозатратными. Прямой характер межзонных переходов, большая ширина запрещенной зоны, образование твердых растворов изоморфного замещения способствует значительному расширению спектрального диапазона работы изготавливаемых на его основе светонизлучающих и фотоприемных устройств. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых подходов к синтезу таких материалов. Одним из методов получения наноразмерных материалов может быть контактное взаимодействие M^0/M^{n+} в расплавленных средах [1-4].

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика и механизм образования соединений висмута в низших степенях окисления в системе $Bi^0-BiCl_3-ZnCl_2-NH_4Cl$. Показано, что при контакте металлического висмута с ионами Bi^{3+} в этом расплаве образуются интермедиаты Bi^+ и кластеры $[Bi_5]^{3+}$ по реакциям:

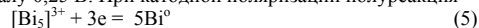


Образование интермедиатов Bi^+ характеризуется появлением на спектрах электронного поглощения полос в области 18000 см^{-1} , кластеров $[Bi_5]^{3+}$ - в области 14000 см^{-1} . Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Bi^{3+} с металлическим висмутом использована для оценки кинетических параметров образования интермедиатов Bi^+ и кластеров $[Bi_5]^{3+}$. Константы скорости образования интермедиатов Bi^+ и кластеров $[Bi_5]^{3+}$ вычислены по углу наклона линейной зависимости $\lg(D_t - D_\infty)$ от t и оцениваются величинами $3,33 \cdot 10^{-3}$ и $2,31 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Электрохимические исследования электродных процессов на висмутовых электродах зарегистрировали протекание реакции



которая отвечает стационарному потенциалу 0,25 В. При катодной поляризации полуреакция



при том же равновесном потенциале 0,25 В из-за высокой скорости обменных реакций протекают реакции химического диспергирования металлического висмута. Первый этап получения наноразмерных частиц металлического висмута – насыщение электролита соединениями висмута в нижней степени окисления по реакции (1). Вторым этапом после насыщения электролита ионами (интермедиатами) Bi^+ следует понижение температуры солевой системы, содержащие насыщенные интермедиаты Bi^+ и кластеры $[Bi_5]^{3+}$ вследствие чего наблюдается снижение равновесия реакции диспропорционирования



с образованием наноразмерных частиц металлического висмута. Константа равновесия реакции (6) $K_p = [Bi^+]^{27} / [Bi^{3+}]$ составила $3 \cdot 10^6 \text{ М}^2$.

Установлен режим образования наноразмерных порошков металлического висмута, которые образуются в интервале температур 200-250 °С. Показано, что размер металлических наночастиц висмута по данным просвечивающей электронной спектроскопии составляет 20-50 нм. Результаты проведенного исследования могут быть использованы для получения металлических частиц висмута в электронной промышленности.

1. А.с. № 1095676 СССР Мки³. С 25 С, 5/04 В.Ф.Козин, И.А.Шека, Л.Ф.Козин, С.В.Волков. - Оpubл. 03.05.1984.-Бюл. Изобрет. № 20. -С.197.

2. А.с. № 822489 СССР Мки³. С 01 G, 29/00 В.Ф.Козин, И.А.Шека, Л.Ф.Козин. - Оpubл. 03.05.1981.-Бюл. Изобрет. №14.-С.305.

3. А.с. № 1512150 СССР Мки⁴. С 22 В, 30/06 В.Ф.Козин, И.А.Шека, С.В.Волков.- Оpubл. 03.05.1989.-Бюл. Изобрет. №36.-258.

4. Волков С.В., Буряк Н.И., Козин В.Ф., Шека И.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1991. №3.- С.311.

В.В. Косилов¹, С.И. Чернухин¹, И.В. Романова², С.А. Кириллов^{1,2}

¹Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

бул. акад. Вернадского, 38 а, Киев-03142, E-mail kir@i.kiev.ua;

²Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

ул. ген. Наумова 13, Киев-03164, E-mail khain@ispe.kiev.ua

Одним из главных направлений в разработке современных химических источников тока (ХИТ) является не только повышение их удельной емкости и энергии, но и достижение высокой мощности, что позволит использовать их в системах с особыми требованиями, в частности, в автомобильной промышленности. Начиная с 2000 г. в литературе активно обсуждается возможность использования соединений состава $LiMPO_4$ (где M – переходный металл), в первую очередь, литий-железо фосфата $LiFePO_4$, как катодных материалов для ХИТ нового поколения. Эти материалы дешевы, безопасны, и привлекают внимание производителей благодаря «обычной» величине рабочего напряжения (3,4 В относительно лития) и высокой плотности энергии.

Среди известных недостатков указанных соединений отмечают необходимость использования гидротермального метода синтеза и исключительно низкую электронную проводимость, причем последнее обстоятельство требует существенных изменений в технологии изготовления электродов для ХИТ. Поэтому разработка альтернативных методов синтеза соединений состава $LiMPO_4$ и модифицирование их проводимости являются неотложными проблемами материаловедения ХИТ.

Целью настоящей работы были разработка условий получения композитов $LiFePO_4/C$ исходя из цитратных прекурсоров, исследование морфологии и электрохимических свойств синтезированных веществ. Свойства прекурсоров и композитов $LiFePO_4/C$ охарактеризованы с помощью дериватографии, термопрограммированного разложения с масс-спектрометрической регистрацией продуктов распада, порометрии, рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии. Электрохимические характеристики синтезированных материалов изучены в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Физико-химические и электрохимические параметры полученных композитов сопоставлены со свойствами коммерческого образца $LiFePO_4/C$ производства фирмы Südcemie (ФРГ).

Исследование термического разложения прекурсоров и электрохимических характеристик синтезированных материалов позволило предложить оптимальную схему пиролиза образцов и получить нанодисперсные мезопористые композиты $LiFePO_4/C$ с размером кристаллитов около 20 нм, удельной поверхностью более $60 \text{ м}^2/\text{г}$ и регулируемым количеством углерода (7,6-12,5 % масс.). Частицы композита представляют собой агломераты кристаллитов видимого сечения порядка 100-120 нм. Показано, что удельная поверхность и распределение пор по радиусам при вариации содержания углерода в образце практически не изменяются. Это свидетельствует о том, что измеряемая поверхность и пористость свойственны именно $LiFePO_4$, а не углероду.

Данные электрохимических исследований свидетельствуют, что удельная емкость синтезированного материала (134 мАч/г) сопоставима с таковой для коммерческого образца (148 мАч/г). Синтезированный материал обнаруживает способность разряжаться значительно большими токами, чем коммерческий образец, и после нагрузки током 8500 мА/г полностью восстанавливает свою удельную емкость. Это свидетельствует о перспективности его использования в электрохимических устройствах высокой мощности.

Краснянчин Я. Н., Пантелеймонов А. В., Холин Ю. В.
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
61077, Харьков, площадь Свободы, 4,
yaroslava.kr@mail.ru

Растворители являются активными участниками химического процесса, определяя направление реакции, ее скорость и выход продуктов. До настоящего времени не создано единой универсальной системы классификации растворителей. Их классифицируют на основе химических и физических свойств, а также по способности сходным образом влиять на ход химического процесса (классификации по Брэнстеду, Райхардту, Паркеру).

В докладе рассмотрено применение различных хемометрических методов для классификации растворителей по массивам их физико-химических характеристик. Использовали следующие хемометрические методы: линейный дискриминантный анализ, метод К-средних, нечеткий метод К-средних, а также ряд алгоритмов искусственных нейронных сетей, отличающихся по своей архитектуре. Искусственные нейронные сети – это математические модели, состоящие из элементарных единиц обработки информации (нейронов). Методы классификации реализованы в MATLAB 6.5.

Апробацию методов проводили на тестовой выборке, включавшей 56 растворителей, каждый из которых описывается тремя сольватохромными параметрами. Для реализации алгоритмов искусственных нейронных сетей были подобраны управляющие параметры: число нейронов, вид функции активации, коэффициент обучения; для алгоритмов с обучением определен оптимальный состав обучающей выборки. С использованием «модели грубых промахов» проверена робастность использованных хемометрических процедур и устойчивость классификации к наличию в данных пропусков (случайным образом удаляли определенное число значений свойств и при обработке массива данных заменяли образовавшиеся пропуски средними значениями соответствующего свойства). Показана удовлетворительная надежность работы алгоритмов искусственных нейронных сетей для классификации тестовой выборки.

Созданные искусственные нейронные сети применили для классификации 76 растворителей, характеризующихся девятью свойствами (параметр растворимости, поверхностное натяжение, дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, эмпирический параметр кислотности растворителя как донора водородных связей, эмпирический параметр полярности и поляризуемости, эмпирический параметр полярности Райхардта, структурированность растворителя). В результате предложена классификация набора растворителей на 5 групп:

- 1) неполярные алифатические углеводороды;
- 2) ароматические неполярные углеводороды и неполярные полигалогенпроизводные;
- 3) полярные галогенпроизводные и циклические эфиры;
- 4) амфипротонные растворители (спирты, вода);
- 5) высокополярные растворители (соединения, содержащие азотные функциональные группы, диметилсульфоксид, пропиленкарбонат).

Полученная классификация соответствует химической природе соединений.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (проект № 811/23–11).

И.В. Кривоцв., В.В. Авдин
Национальный исследовательский университет ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет», 454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76, zapasoul@gmail.com

Смешанные гели получали введением раствора оксихлорида циркония в раствор метасиликата натрия (КЦ) и раствора метасиликата натрия в раствор оксихлорида циркония (ЦК). pH синтеза меняли в интервале 4–11 с шагом 1 ед. pH, мольное соотношение Si/Zr составляло 1/1. Для сравнения изучили индивидуальные гели, полученные из тех же солей при pH 6 и 7 для силикагелей (К) и pH 4, 6, 8, 10 для цирконогелей (Ц), а также силикагели марок КСМГ и КСКГ. Образцы сушили до постоянной массы в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция при комнатной температуре.

Удельная поверхность, определенная по адсорбции азота, для силикагелей КСМГ составляет 640 м²/г, КСКГ – 500 м²/г. Данный показатель в 2-3 раза превосходит соответствующие значения для гелей КЦ, и более чем на два порядка – для гелей ЦК. Сорбционные свойства образцов по отношению к катионам Ca²⁺ и Y³⁺ иные: смешанные гели, как КЦ, так и ЦК, обладают примерно равными сорбционными емкостями (КЦ лучше сорбируют ионы Y³⁺, а ЦК – ионы Ca²⁺), которые в 2-3 раза выше данных показателей у индивидуальных гелей К и Ц и почти на порядок выше, чем у промышленных силикагелей КСКГ и КСМГ. Таким образом, сорбционные свойства исследованных оксигидратных гелей по отношению к катионам металлов определяются не площадью поверхности, а количеством и доступностью сорбционных центров.

По данным электронной микроскопии гели КЦ состоят из частиц с размерами 40–50 нм и в основном представляют смесь гранул цирконогеля и силикагеля. Образцы ЦК содержат частицы с диаметром 100–160 нм и, вероятно, имеют сополимерную природу. В ИК спектрах гелей ЦК присутствуют максимумы поглощения с частотами 987–984 и 668–662 см⁻¹, характерные для валентных и деформационных колебаний связей Si–O–Zr [1, 2]. На спектрах ЯМР¹H (широких линий) образцов ЦК практически не проявляются протоны, принадлежащие слабосвязанным ОН-группам, но хорошо обнаруживаются протоны ОН-мостиков.

Термический и рентгенофазовый анализ полученных образцов показывает, что переход аморфного ZrO₂ в кристаллический сдвигается с ≈430°C в образцах Ц до 830–900°C в гелях ЦК и до ≈930°C в гелях КЦ. В композитных гелях, как и в цирконогелях, сначала образуется метастабильная тетрагональная фаза, которая при дальнейшем нагревании переходит в стабильную моноклинную. Подобные явления отмечались и для других двухкомпонентных оксидных систем [3, 4, 5].

При синтезе образцов КЦ раствор оксихлорида циркония попадает в маточный раствор, имеющий pH≈12. Ион циркония быстро гидролизует и образует зародыши оксигидрата циркония. pH маточного раствора постепенно снижается, кремниевая кислота начинает полимеризоваться, что разделяет зёрна оксигидрата циркония и препятствует их дальнейшему росту. При синтезе образцов ЦК капли силиката натрия попадают в маточный раствор с pH<2, при котором, согласно Айлеру [6] полимеризация кремниевой кислоты протекает очень медленно. Вероятно, силикат-ионы взаимодействуют с ионами циркония с образованием сополимерных структур. Таким образом, порядок введения реагентов в маточный раствор определяет соотношение областей композитных гелей со структурой из смешанных зёрен и сополимерной структурой.

Литература:

1. Wu Z.G., Zhao Y.X., Liu D.S. // Microporous and Mesoporous Materials. 2004. No 68. P. 127–132.
2. Kongwudthiti S., Praserthdam P., et. all. // J. of Mater. Process. Tech., 2003. No. 136. – P. 186–189.
3. Вольхин В.В., Жарньельская А.Л., Леонтьева Г.В. // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 5. С. 723–728.
4. Husein Tel, Yksel Altas, Meral Eral, et. all. Chem. Engineering. J. 2010. V. 161. P. 151–160.
5. El-Naggar I.M., Mowafy E.A., et. all. // Solid State Ionics. 2007. V.178. P. 741–747.
6. Iler, R.K. The Chemistry of Silica / R.K. Iler. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.

АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИГИДРАТОВ
СОСТАВА $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, ГДЕ М - Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV)

Куделко Е.О., Мальцева Т.В., Беляков В.Н.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского

Национальной академии наук Украины

E-mail: kudelko@ionc.kiev.ua

В работе представлены результаты исследования анионообменной функции сорбционных материалов полученных золь-гель методом на основе оксигидрата алюминия и оксидов многовалентных металлов IV группы состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, где М - Zr (IV), Ti (IV) Sn (IV), $x=0,0-0,7$. Найдено, что введение второго оксидного компонента в гидратированный Al_2O_3 приводит к получению стойких полимерных соединений, которые являются сорбционно-активными в рабочем диапазоне кислотности $pH = 2,5 - 10,5$. Изучены сорбционные свойства материалов по отношению к ионам Cr (VI): рассчитаны величины равновесной адсорбции (G , $mg \cdot g^{-1}$), констант Ленгмюра (K), а также коэффициент диффузии (D , $m^2 \cdot c^{-1}$) ионов Cr(VI) из растворов с исходными значениями $pH=2,5; 10,5$.

В соответствии с полученными данными, анионообменная способность двойных оксигидратов по отношению к ионам Cr (VI) возрастает в ряду: $Ti_{0,5}Al_{0,5}O_y \cdot nH_2O < Sn_{0,7}Al_{0,3}O_y \cdot nH_2O < Zr_{0,7}Al_{0,3}O_y \cdot nH_2O^* < Zr_{0,7}Al_{0,3}O_y \cdot nH_2O^{**}$ (образец $Zr_{0,5}Al_{0,5}O_y \cdot nH_2O^*$ синтезирован с использованием раствора $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, $Zr_{0,5}Al_{0,5}O_y \cdot nH_2O^{**}$ – с использованием $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). Образование внутрисферных и внешнесферных поверхностных комплексов определяется как присутствием и количеством заряженных ионных форм, конкурирующих между собой, так и природой поверхностных групп. В растворе заряженные частицы Cr(VI) могут находиться в различных формах, таких как H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$. Соотношение форм ионов в растворе и на поверхности сорбента зависит от pH среды. Доминирующими поверхностными группами в широком диапазоне величины pH являются положительно заряженные - группы SOH_2^+ , а доминирующие адсорбирующиеся формы - $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} (S-поверхность). Исследованы кинетические характеристики оксигидратных сорбентов при поглощении из 0,001 М растворов с исходной величиной $pH = 2,5; 10,5$. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что сорбенты обладают сходными кинетическими свойствами. Время достижения величины сорбции, составляющей половину предельной, составляет от 2 до 7 минут для фракции 0,25 мм, коэффициенты диффузии адсорбированных ионов $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} изменяются в пределах $0,1-0,4 \cdot 10^{-11} m^2 \cdot c^{-1}$.

Величины ионной проводимости оксигидратов после поглощения ионов Cr (VI) составляют $0,01-0,05 \text{ См} \cdot m^{-1}$, что, наряду с хорошими кинетическими характеристиками оксигидратов, подтверждает возможность их применения в современных ионообменных технологиях, в частности, в электродеинициационной очистке воды. Из предельной величины удельной проводимости оксигидратов, насыщенных ионами Cr(VI), были рассчитаны значения подвижности адсорбированных ионов в фазе оксигидратов, а также проведено сравнение величин подвижности, рассчитанных из коэффициентов диффузии (\bar{u}_1) и удельной проводимости оксигидратов (\bar{u}_2).

Таблица.

Коэффициент распределения, предельная адсорбция и равновесное значение pH раствора

Оксигидрат	Исходная pH 10,5			Исходная pH 2,5		
	K	G, мг·г ⁻¹	pHравн	K	G, мг·г ⁻¹	pHравн
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	4277	16	7,1	-	-	-
$Zr_{0,7}Al_{0,3}O_y \cdot H_2O^*$	14020	12	6,7	2711	40	2,6
$Zr_{0,7}Al_{0,3}O_y \cdot H_2O^{**}$	6868	17	5,3	4600	43	3,8
$Sn_{0,7}Al_{0,3}O_y \cdot nH_2O$	8648	7	7,6	2287	36	2,9
$Ti_{0,5}Al_{0,5}O_y \cdot nH_2O$	512	4	7,7	45,2	10	2,2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ $Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ В АЦЕТОНЕ

Кулик Р.С., Чигирин О.И., Лукинова Е.В., *Матвеев В.В., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

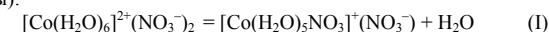
61077 Харьков, пл. Свободы, 4

*Санкт-Петербургский государственный университет,

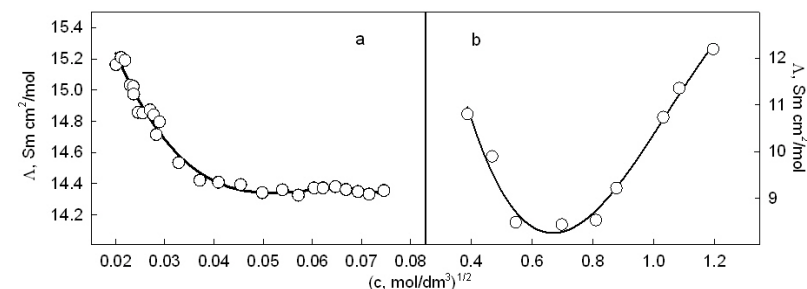
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, ул. Ульяновская, 3.

rosekulchem@gmail.com

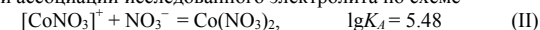
Ранее [1], методом ЯМР на ядре азота-14 было показано, что в ацетоновом растворе кристаллогидрата нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ при уменьшении концентрации соли (разбавлении безводным ацетоном) быстро возрастает количество внутрисферных комплексов, причем происходит этот процесс за счет преобразования внешнесферных ионных пар во внутрисферные (комплексы):



В данной работе раствор аналогичного состава был исследован при 25 °С кондуктометрическим методом в области разбавленных ($4,5 \cdot 10^{-4} - 5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, рис. 1,а) и концентрированных (0,15 – 1,43 моль/дм³, рис. 1,б) растворов с целью выяснения особенностей ионной ассоциации и комплексообразования в зависимости от концентрации электролита.

Рис. 1. Молярная проводимость растворов $Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ в ацетоне: (а) разбавленная область, (б) концентрированная область.

С использованием кондуктометрических данных в разбавленной области и авторских оценок предельной молярной проводимости и параметра наибольшего сближения ионов определена константа ионной ассоциации исследованного электролита по схеме



Наличие минимума на зависимости молярной проводимости от концентрации для концентрированных растворов объяснено сдвигом равновесия (II) влево.

[1] В. В. Матвеев, Ю. Г. Гладкий, Г. И. Скубневская, Ю. Н. Молин. ЖСХ, 1974, т. 15, № 5, с. 931-933.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИМИ АМИДАМИ 2-ОКСО-4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

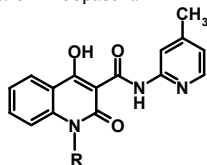
Леоненко И.И., Александрова Д.И., Егорова А.В., Украинцев И.В.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,

г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86, email: uegorova@interchem.com.ua

Комплексные соединения лантанидов (Ln) находят широкое применение для люминесцентного определения биологически-активных веществ, включая лекарственные препараты, для изучения ДНК - гибридизации и создания ДНК - зондов, а также в гомогенном и гетерогенном иммунном анализе. Все практические приложения основаны на характеристической 4f-люминесценции Ln(III), усиленной (сенсibilизированной) за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с триплетных уровней лиганда на излучательные уровни ионов лантанидов.

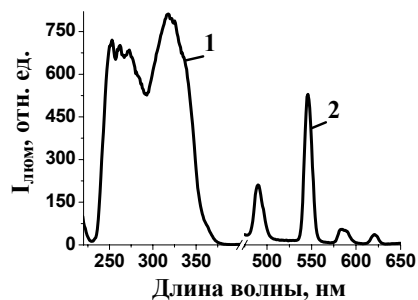
Обнаружена сенсibilизированная люминесценция Ln (III) в их комплексах с рядом новых пиколинсодержащих амидов 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты (L₁₋₅) в водных растворах. Установлены оптимальные концентрационные и кислотно-основные условия образования



L₁ – R=C₂H₅; L₂ – R=C₃H₇;
L₃ – R=C₄H₉; L₄ – R=C₅H₁₁;
L₅ – R=C₆H₁₃

комплексов. По люминесцентным данным методом ограниченного логарифмирования установлено, что в условиях недостатка реагента образуется комплекс с соотношением компонентов Ln(III):L = 1:1 (C_{Ln(III)} = 1 × 10⁻⁵ моль/л; C_L = (1 × 10⁻⁶ – 1 × 10⁻⁵) моль/л), а при его избытке – 1:3 (C_{Ln(III)} = 1 × 10⁻⁵ моль/л; C_L = (2 × 10⁻⁵ – 1 × 10⁻⁴) моль/л). Максимальная интенсивность люминесценции I_{люм} в системе Ln(III)-L наблюдается при pH 7.0–9.5. Определены спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Ln(III)-L (молярные коэффициенты поглощения (24300–25300 л·моль⁻¹·см⁻¹), максимумы длин волн возбуждения (326–336 нм), квантовые выходы

люминесценции (0,40–0,48 для комплексных соединений Tb(III) и 0,28–0,40 - Eu(III)), времена жизни (1080–1350 мкс для комплексных соединений Tb(III) и 830–1020 мкс - Eu(III)), рассчитаны показатели констант ионизации лигандов (pK = 7,48 - 7,74). Методом ИК-спектроскопии комплексов, выделенных в твердом виде, подтверждена перигидроксикарбонильная циклообразующая группировка лигандов. Соотношение величин триплетных уровней лигандов (22120–22370 см⁻¹) и первых излучающих уровней Eu(III) (17300 см⁻¹) и Tb(III) (20500 см⁻¹) определяет высокую интенсивность люминесценции соответствующих комплексов. Максимальная интенсивность люминесценции изученных комплексов наблюдается в водных растворах. Органические растворители, поверхностно-активные и донорно-активные вещества практически не влияют на интенсивность люминесценции данных комплексов.



Спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) комплекса Tb(III)-L₃ (C_{Tb(III)} = C_L = 1 × 10⁻⁵ моль/л).

Показана возможность применения эффекта тушения люминесценции изучаемых комплексов в биоанализе.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ ТИТАНА И ЛАНТАНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФАТ И АРСЕНАТ-ИОНОВ

О.П. Зыкова¹, Т.А. Ходаковская¹, Н.М. Вислогузова¹, Т.В. Лесничая¹, С.А. Кириллов^{1,2}¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

ул. ген. Наумова 13, Киев-03164, E-mail khain@ispe.kiev.ua;

²Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

бул. акад. Вернадского, 38 а, Киев-03142, E-mail kir@i.kiev.ua

Соединения фосфора и мышьяка, проникая в организм человека и животных через пищеварительный тракт, накапливаются, вызывая хронические заболевания. Приоритетным методом лечения таких заболеваний является сорбционный, причем гидроксид лантана обладает повышенным сродством к фосфатам и арсенатам. Целью данной работы является изучение процесса извлечения фосфат- и арсенат- ионов наноматериалами, содержащими гидроксиды титана и лантана. Синтез смешанных гидроксидов позволяет не только оптимизировать сорбционно-селективные свойства ионообменников, но и уменьшить их коммерческую стоимость за счет сокращения количества дорогостоящего сырья.

Поскольку La(OH)₃ является активной составляющей бинарной смеси, его количество напрямую влияет на эффективность извлечения фосфат- и арсенат-ионов. Учитывая, что осаждение гидратированного оксида титана происходит при pH ~ 1,5–2,5, а гидроксида лантана при pH ~ 8,5–10, можно полагать, что в композитном материале поверхность частицы, на которой происходят ионообменные процессы, обогащена гидроксидом лантана. Поэтому задачей работы было сведение к минимуму содержания La(OH)₃ в смеси без потери сорбционной активности материала.

Для приготовления композитов был использован метод щелочного гидролиза. Таким методом синтезирован ряд образцов гидроксидов титана и лантана с соотношением 9:1, 4:1, 1:1 в смеси (содержание La(OH)₃ 10, 20 и 50 % мол.). Полученные бинарные системы исследовали методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, pH-потенциометрии, а также находили удельную поверхность и распределение пор по радиусам. Установлено, что смеси гидроксидов титана и лантана являются амфолитами. Они рентгеноаморфны, размеры частиц составляют <100 нм. Удельные поверхности смесей заключены в пределах 430–480 м²·г⁻¹, а преобладающий размер пор близок к ~1 нм.

Сорбцию арсенат- и фосфат- ионов проводили в статических условиях из растворов Na₂HAsO₄·7H₂O и Na₂HPO₄·2H₂O на фоне 0,1 М раствора NaNO₃ при pH~2,5 и 9, что соответствует кислотности желудочно-кишечного тракта. Процесс извлечения фосфат-ионов для всех трех смесей как в кислой (pH=2,5), так и в щелочной (pH=9) среде в области низких концентраций фосфат-ионов (2–10 ммоль·л⁻¹) происходит нацело. В области высоких концентраций (до 200 ммоль·л⁻¹) наилучшими характеристиками обладают системы с содержанием 20 и 50% мол. La(OH)₃. Их емкостные показатели практически совпадают и соответствуют >5 ммоль·г⁻¹ в кислой среде и >2,8 ммоль·г⁻¹ в щелочной среде. Несмотря на близость радиусов фосфат- и арсенат-ионов (2,38 Å и 2,48 Å), максимальные сорбционные характеристики, полученные для бинарных систем при извлечении арсенат-ионов, несколько ниже, чем для фосфат-ионов, и составляют >4 ммоль·г⁻¹ в кислой и 1 ммоль·г⁻¹ в щелочной среде.

Таким образом, для извлечения фосфат- и арсенат-ионов оптимальным соотношением сорбционные свойства – коммерческая стоимость обладает бинарная система, где содержание гидроксидов титана и лантана составляет 4:1.

Стендові доповіді. Фізико-неорганічна хімія та нанохімія
ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ КОМПЗИТУ С/ТіО₂/Ті В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІЙ ПЛАЗМІ ВОДНЮ

Лисюк Л. С., Чеховський А. О.⁽¹⁾, Огенко В. М., Волков С. В.
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
проспект Академіка Палладіна, 32/34, 03680 Київ-142 Україна
⁽¹⁾ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,
бул. Кржижановського 3, Київ, 03142 Україна
e-mail: secretary@ionc.kiev.ua

На окисованій поверхні вентильних металів методом електрохімічної дегідроциклізації аренів синтезовано вуглецеві структури. У складі одержаної багатокомпонентної суміші встановлено присутність наноструктур графіту й аморфного вуглецю. Експериментально з'ясовано особливості поведінки композиту С/ТіО₂/Ті й синтезованих вуглецевих сполук в низькотемпературній плазмі водню. Показано, що вуглецеві структури при температурі 293 К сорбують молекулярний водень, однак набагато активніше реагують з атомарним воднем і протонами водневої плазми. Більшість продуктів взаємодії є легкими й здатними до іонізації плазмою. Кінетика процесу суттєво залежить від енергетики обробки: температури й концентрації електронів у плазмі водню. Методом вторинно-йонної мас-спектрометрії зафіксовано маси (m/z) продуктів дефрагментації вуглецевих структур після обробки водневою плазмою.

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННИЙ КАЛЬЦІЙТРИПОЛИФОСФАТ—
НОВИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ БІОКЕРАМІКИ**

Скогарева Л.С., Иванов В.К., Пилипенко Г.П., Трипольская Т.А.
Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им.
Н.С.Курнакова РАН, Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 31, e-mail: skog@igic.ras.ru

Требования, предъявляемые к биокомпозиционным материалам, применяемым для замещения костных дефектов, включают биосовместимость с костной тканью (сходство по составу, например, фосфатсодержащие компоненты – гидроксипатит, октакальцийфосфат), способность к биодеградации, биоактивность в процессе образования новой кости. Поскольку костная ткань наноструктурирована, важнейшим условием является наноразмерность частиц биокомпозиата, а также достаточная высокая пористость.

В данной работе представлены результаты исследования методами ИК-спектроскопии, РЭМ, РФА, ТГА цепочечного триполифосфата кальция. Синтез соединения проводился на органической матрице, что позволило приостановить агломерацию микрочастиц на первоначальной стадии реакции и получить высокопористые сферические частицы размером 1–4 мкм, состоящие из наноразмерных «лепестков» (10–30 нм). Микроструктура зерен сохраняется при повышенных температурах. Использование кальцийтриполифосфата в бифазных материалах совместно с гидроксипатитом будет способствовать образованию пор двумя способами—за счет большей растворимости полифосфата и за счет собственной высокой структурированности, при этом, возможно, не потребуются специальные растворимых или вспенивающих добавок. Высокопористая структура исследованного полифосфата благоприятна для переноса лекарств по костной ткани в процессе лечения. Введение в состав биокерамики кальцийтриполифосфата позволит решить вопросы регенерации костных тканей, преодоления иммунного отторжения имплантата.

Стендові доповіді. Фізико-неорганічна хімія та нанохімія
ДАЛЬНИЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В 1D КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С ДИТИОАМИДОМ 1,3-БЕНЗОЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Литвиненко А.С.¹ Колотилов С.В.,¹ Кадор О.,² Голхен С.,² Уаб Л.,² Павличук В.В.¹
¹ Інститут фізическої хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України, просп. Науки 31,
Київ, 03028 Україна, litvinenkoas@mail.ru;
² Laboratoire Sciences Chimiques de Rennes, CNRS-Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu,
35042 Rennes cedex, France

Полиядерные комплексы и координационные полимеры, содержащие парамагнитные ионы переходных металлов, рассматриваются как потенциальная основа для создания магнитных функциональных материалов. По этой причине одна из важных задач координационной химии и материаловедения заключается в поиске лигандов, способных передавать обменные взаимодействия на большие расстояния, и в исследовании факторов, влияющих на эффективность передачи таких взаимодействий. Эффективность обменных взаимодействий может зависеть, среди прочих причин, от ковалентности связи иона металла и донорного атома в мостиковом лиганде, которая, в свою очередь, зависит от взаимного расположения этих атомов в периодической системе. Ковалентность связей ионов 3d металлов с донорными атомами элементов 3-го периода обычно выше ковалентности связей тех же ионов с атомами элементов 2-го периода вследствие меньшей разницы между энергиями атомных орбиталей иона металла и донорного атома лиганда. Было установлено, что обменные взаимодействия в биядерных комплексах Ni₂, NiCo и Co₂ с дитиооксамидными мостиками характеризуется значительно большими значениями обменного интеграла J (по модулю) по сравнению с J в аналогах с мостиковым оксалатом [1]. Однако, из-за небольшой длины мостикового оксалата или дитиооксамида остается открытым вопрос, обусловлено ли изменение J изменением ковалентности связи или геометрических параметров комплекса.

Цель настоящей работы заключалась в сравнении магнитных свойств соединений, содержащих мостиковые лиганды с донорными атомами серы и кислорода в функциональных группах, разделенных “длинным” органическим мостиком (а именно, дитиоамид 1,3-бензолдикарбонической кислоты, далее обозначаемый L, и м-фталат), и выяснение влияния такой “замены” атома кислорода на атом серы на обменные взаимодействия между ионами Co²⁺ и Ni²⁺.

Синтезированы четыре координационных полимера состава [Co(L)_nX₂]_n и [Ni(L)₂X₂]_n, где X = Cl, Br. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что эти соединения состоят из одномерных цепочек, связанных друг с другом посредством стеклинг-взаимодействий и водородных связей. Расстояния между ионами металлов в цепочках лежат в пределах от 10.124(1) до 11.320(1) Å.

Магнитные свойства полученных соединений исследованы путем измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуре в диапазоне 2–300 К. Показано, что между ионами металлов реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия, а значения J , определенные с использованием гамильтониана $\hat{H} = -J \sum_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}$, лежат в пределах от –2,82(4) до –0,497(6) см⁻¹.

Сравнение величин J для комплексов [Co(L)_nX₂]_n и [Ni(L)₂X₂]_n и описанных в литературе аналогов с мостиковым м-фталатом показывает, что значения $|J|$ для комплексов с L значительно выше.

Для ответа на вопрос, насколько значение J в исследованных комплексах определяется обменными взаимодействиями именно через атом серы, проведены дополнительные квантово-химические расчеты (Broken Symmetry DFT). Проанализированы три возможных пути передачи обменных взаимодействий в [Co(L)Cl₂]_n – через дитиоамидный мостик (а), через водородную связь между 1D полимерными цепочками (б) и через π-стеклинг между такими цепочками (в). Показано, что энергия обменных взаимодействий через каналы (а) и (в) существенно превышает энергию обменных взаимодействий через канал (б), эффективность которого близка к нулю. Также путем расчетов показано, что в рассматриваемых соединениях ковалентность связи Co–S выше, чем Co–O.

Таким образом, “замена” атома кислорода на атом серы в мостиковых лигандах – производных м-фталевой кислоты – повышает эффективность передачи обменных взаимодействий на большие расстояния, что, по-видимому, связано с более высокой ковалентностью связи Co–S по сравнению с Co–O.

[1] E. A. Mikhalyova, A. W. Addison, S. V. Kolotilov, V. V. Pavlishchuk, O. Cadour, M. Zeller, W. G. Jr. Dougherty, L. Ouahab, A. D. Hunter, S. Trofimenko, *Abstracts of Papers, 237th American Chemical Society National Meeting*, Salt Lake City, UT, United States, March 22–26, 2009, INOR-169.

Відомо, що розчинення алюмінію і його сплавів у лугах відбувається з великим виділенням тепла, тому температура на межі метал-розчин значно відрізняється від температури в об'ємі розчину. Різниця між температурою на поверхні електроду і в об'ємі розчину являє собою локальний температурний ефект електродної реакції (ΔT). Характер зміни локального температурного ефекту з часом дає інформацію про механізм електродної реакції, стадійність процесу, утворення поверхневої плівки за певних умов. Вивченню кінетичних закономірностей алюмінію та його сплавів Д-16 і В-95 методом електротермографії присвячена ця робота.

Досліджено залежності швидкості розчинення алюмінію і температурного ефекту від концентрації NaOH. Встановлено, що характер цих залежностей аналогічний: в області концентрацій 0,05 – 6,0 М швидкість розчинення і температурний ефект значно зростають, в інтервалі 6,0 – 8,0 – залишаються майже постійними, потім – повільно знижуються. Такий хід залежності $\Delta T - C_{\text{NaOH}}$ свідчить про те, що у всій дослідженій області концентрацій NaOH анодна реакція протікає через утворення поверхневих оксидних сполук. Збільшення концентрації NaOH сприяє розчиненню поверхневих оксидів, що робить плівку більш тонкою й однорідною. Тим самим, з одного боку, полегшується доступ реагенту катодної реакції – молекул води – до мікрокатодних ділянок поверхні, з іншого боку – зростає швидкість переходу продуктів анодної реакції у вигляді алюмінатних іонів з мікроанодних ділянок поверхні. Плавний хід залежності $\Delta T - C_{\text{NaOH}}$ вказує на те, що фазовий і хімічний склад плівки однаковий у всій вивченій області концентрацій лугу. Температурні ефекти для сплавів Д-16 і В-95 мають більш високі значення порівняно з чистим алюмінієм, що відповідає більш високим швидкостям розчинення сплавів.

Отримано залежності $\Delta T-t$ при різних температурах електроліту. Відзначено велику розбіжність температури в об'ємі розчину і на межі розділу фаз. Наприклад, для сплаву Д-16 температурний градієнт зростає приблизно в 25 разів при підвищенні температури розчину гідроксиду натрію від 303 К до 353 К. Це пов'язано із закономірним збільшенням швидкості реакції розчинення сплавів Д-16 і В-95 при підвищенні температури.

Вивчено вплив поляризації на локальний температурний ефект реакції розчинення алюмінію. Отримані електротермограми можна умовно розділити на кілька ділянок: першине незначне зростання ΔT відповідає індукційному періоду, обумовленому присутністю на поверхні «природної» оксидної плівки. Далі – значне збільшення ΔT відповідає зростанню швидкості реакції, що протікає через утворення оксидних сполук. Після досягнення $E_{\text{ст}}$ спостерігається невелика область незалежності ΔT від потенціалу. Аналіз отриманих електротермограм показує, що збільшення ΔT при високих негативних значеннях потенціалу пов'язане з накопиченням продуктів реакції на поверхні електроду і бурхливим виділенням водню.

Вивчено зміну істинної температури в приелектродній зоні в процесі електролізу. Отримані $\Delta T-j$ – криві в гальванодинамічному режимі для алюмінієвих сплавів у розчинах гідроксиду натрію різних концентрацій мають три характерних ділянки. Перша ділянка відповідає швидкому розчиненню металу, у результаті чого відбувається значне збільшення ΔT . На другій ділянці спостерігається незалежність ΔT від j , що свідчить про зближення швидкості формування і розчинення пористої оксидної плівки. Подальше підвищення густини струму приводить до значного збільшення ΔT , що пов'язано з накопиченням продуктів окиснення алюмінієвих сплавів у приелектродному шарі. При цьому напруга U зростає до напруги пробою. Збільшення U , а також ΔT вище критичних значень приводить до локального руйнування (пробою) шару, що пасивує. Візуально це спостерігається за характерним світінням на поверхні аноду. Цим зумовлені коливання температурного ефекту, що у визначеному інтервалі густини струму набувають періодичного характеру. На мікрофотографіях поверхні анода добре видно сліди від мікророзрядів. Швидкість поширення їх на поверхні електроду та інтенсивність світіння залежать від концентрації гідроксиду натрію, температури електроліту, густини струму і часу анодного окиснення.

Одной из главных задач современной физико-химии электролитных растворов является установление закономерностей в изменении физико-химических свойств растворов электролитов в как можно более широком интервале концентраций. С точки зрения практической электрохимии огромный интерес представляет изучение концентрированных растворов солей тетраалкиламмония (ТАА) в неводных растворителях с широким электрохимическим окном (ацетонитрил, пропиленкарбонат и др.).

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования растворов Et_4NBF_4 , Et_4NBr , Bu_4NBF_4 и Bu_4NBr в ацетонитриле в интервале концентраций от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1 моль/дм³ при различных температурах. Среди известных в литературе моделей концентрированных растворов одной из наиболее успешных является квазирешеточная модель. В рамках этой модели электролитный раствор трактуется как «растянутый» молекулами растворителя кристалл, при этом в качестве аргумента концентрационных зависимостей термодинамических и транспортных свойств раствора используется кубический корень из молярной концентрации растворенного вещества [1]. На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости молярной электропроводности от корня кубического из концентрации для растворов Et_4NBF_4 и Bu_4NBr в ацетонитриле.

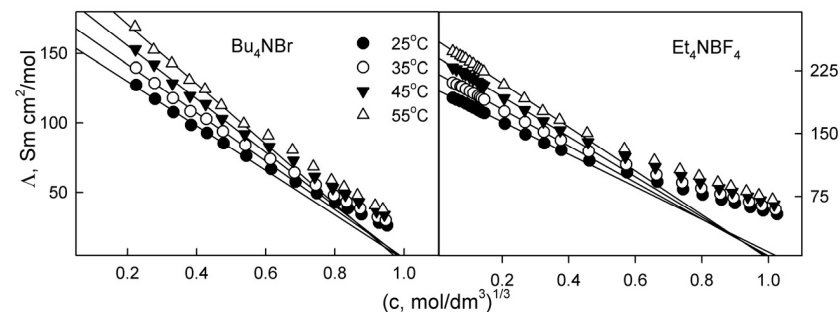


Рис. 1 Зависимость электропроводности от корня кубического из концентрации для растворов Et_4NBF_4 и Bu_4NBr в ацетонитриле

Как видно из рисунка, при увеличении концентрации электролита выше нескольких десятых моль/дм³ наблюдается отклонение зависимости от прямолинейной. Нами выдвинута гипотеза о необходимости учета ионной ассоциации в концентрированных растворах. Установлено, что при замене стехиометрических концентраций на ионные (которые получены с использованием констант ассоциации исследуемых электролитов в разбавленной области) можно существенно расширить границы применимости квазирешеточной модели.

Для подтверждения наличия ионных пар в концентрированных растворах использовали метод ЯМР - спектроскопии. Анализ зависимостей положений химических сдвигов протонов ТАА катионов показал, что наиболее чувствительными к изменению концентрации электролитов являются сигналы α -метиленовых протонов, тогда как положения сигналов протонов метильных групп практически не зависят от концентрации соли. Установленные закономерности свидетельствуют о существовании в данных электролитных растворах проникающих ионных пар.

[1] Chagnes A., Carre' B., Willmann P., Lemordant D. Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO_4 in γ -butyrolactone: the quasi lattice approach. // Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 46. – P. 1783 - 1791

Система CaO-Al₂O₃-SiO₂ имеет большое практическое значение [1-2], и на основе компьютерной модели ее Т-х-у диаграммы могут быть реализованы фазовые диаграммы других силикатных систем. Существующие модели системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ решают ряд прикладных задач, но не позволяют в полном объеме представить ее топологическое строение, с целью выделения фазовых областей и концентрационных полей, отличающихся уникальными схемами кристаллизации, а также рассмотреть пути кристаллизации в любом участке диаграмме. В частности, в модели В. Данека нет поверхности расслаивания и четырех поверхностей ликвидуса (3CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, 3CaO·Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃): "Область расслаивания из расчетов исключили, так как такой тип взаимодействия не учитывался термодинамической моделью. Кроме того, кристаллизацию ранкинита 3CaO·2SiO₂, трикальцийсиликата, трикальцийалюмината и гексаалюмината кальция не включили в расчеты из-за отсутствия термодинамических данных" [3, Р. 147]. В модели [4] из-за отсутствия бинарной эвтектики в системе CaO-Al₂O₃, одна из поверхностей ликвидуса является внутренней и, в отличие от экспериментальных данных, не примыкает к грани CaO-Al₂O₃. В рассчитанной термодинамическим программным пакетом CaTCalc [5] модели отсутствуют три поверхности ликвидуса: (3CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, 5CaO·3Al₂O₃).

Для реализации компьютерной модели Т-х-у диаграммы системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ использовался кинематический метод [6] задания поверхностей, позволяющий учесть сложную конфигурацию поверхностей диаграммы и при необходимости составить их из отдельных фрагментов, обеспечивая при этом гладкость стыковок. Для построения компьютерной модели задавались координаты 14 бинарных точек (9 эвтектик и 5 перитектик), 16 тройных точек (6 эвтектик, 9 квазиперитектик и координаты расплава, участвующего в четырехфазной перегруппировке масс с полиморфными модификациями SiO₂), 10 бинарных и 2 тройных соединений [2, 6]. Учитывались также координаты точек перегиба на моновариантных линиях ликвидуса.

Фазовая диаграмма сформирована 16 нелинейчатыми поверхностями (15 поверхностей ликвидуса и купол расслаивания), 80 линейчатыми поверхностями, 16 горизонтальными плоскостями при температурах невариантных точек и 16 триангуляционными вертикальными плоскостями. Рассматриваемая фазовая диаграмма содержит одну однофазную область L, тридцать три двухфазные области и сорок шесть трехфазных областей.

При проецировании всех элементов диаграммы треугольник составов делится на концентрационные поля, различающиеся этапами кристаллизации [7]. Для рассматриваемой системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ выделено 117 двухмерных, 163 одномерных и 45 нульмерных полей. В связи со сложным строением изучаемой системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ обычно анализируют ограниченное число путей кристаллизаций [2], тогда как использование модели позволяет рассмотреть траектории фаз для всех концентрационных полей диаграммы.

Полученная модель диаграммы CaO-Al₂O₃-SiO₂ использовалась в качестве шаблона для построения моделей силикатных систем (например, системы MgO-Al₂O₃-SiO₂, имеющей схожее, но более простое топологическое строение). При помощи разрабатываемых компьютерных моделей диаграмм состояния можно рассчитывать материальные балансы и пути кристаллизации для любых составов при дизайне силикатных материалов.

Список литературы

1. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапшин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы. Л.: Наука. 1972. 448 с.
2. Физическая химия силикатов / Под. ред. А.А. Пашенко. Киев: Вища школа. 1977. 384 с.
3. Danek V. Physico-chemical analysis of molten electrolytes. Elsevier. 2006. 464 p.
4. Berman R.G., Brown T.H // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1984. Vol. 48. pp. 661-678.
4. Shobu K. // CALPHAD. 33 (2009) 279-287.
5. Луцук В.И., Зырянов А.М., Зеленая А.Э. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 5. С. 858-863.
6. Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase diagrams for ceramists. Ohio: American Ceramic Society. 1964. 600 p.
7. Луцук В.И., Воробьева В.П. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. С. 1697.

Гели оксигидрата циркония нашли широкое применение для доочистки сточных вод от тяжелых металлов, а главное – в качестве материалов, используемых для сорбции радиоактивных элементов. Эффективность данных материалов обусловлена тем, что цирконогели имеют на своей поверхности большое количество сорбционных центров, а размер их зёрен составляет несколько десятков нанометров. Создание технологии получения новых сорбентов невозможно без развития теоретических представлений о структурообразовании и сорбционных процессах.

Свойства оксигидратов циркония изучали экспериментально и методами компьютерного моделирования. Кластеры в виде частиц [ZrO(OH)₂]_n (n = 1–10) моделировали при помощи комбинированной методологии с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией геометрии *ab initio* [1]. Сопоставление структурных характеристик экспериментальных гелей и рассчитанных кластеров проводили при помощи рентгеноструктурного анализа с использованием метода функций пар атомов Финбака-Уоррена [2]. В качестве сорбируемых объектов были выбраны ионы: Ca²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺. В рассчитанных комплексах определяли порядки связей по Малликену и теплоты реакции сорбции. Экспериментально сорбционную ёмкость определяли на оксигидратах циркония, которые получали медленным осаждением раствором аммиака из раствора оксихлорида циркония по методике, изложенной в работе [3].

В качестве сорбционных центров могут выступать концевые ОН-группы, мостиковые ОН-группы и оксо-группы. Ион кальция имеет достаточно большой радиус, поэтому образует связи сразу со всеми сорбционными центрами, находящимися рядом с ним. Вероятности взаимодействия с различными сорбционными центрами примерно одинаковы, но порядки образующихся связей имеют невысокие значения. Ион марганца преимущественно образует связи с концевыми и мостиковыми ОН-группами. Большинство связей, образованных ионом никеля – это связи с концевыми ОН-группами. Вероятности взаимодействия с мостиковыми ОН-группами и с оксо-связями составляют 0,10 и 0,22. Ион меди, аналогично иону никеля, образует связи преимущественно с концевыми ОН-группами.

В реальном геле оксигидрата циркония могут присутствовать частицы с различными степенями полимеризации. Предположим, что вероятность существования всех частиц примерно одинакова, тогда сопоставление экспериментальных данных необходимо производить с усреднёнными по степеням полимеризации величинами. Значения сорбционной ёмкости, определённые экспериментально, сопоставляли с суммой порядков связи сорбируемого иона с различными сорбционными центрами геля. Все зависимости имеют линейный характер. Если в качестве дескриптора рассматривать порядки связей с концевыми ОН-группами, то коэффициент корреляции имеет значение 0,934; с мостиковыми ОН-группами – 0,906; с оксо-связями – 0,932; с суммой порядков всех связей – 0,897. С повышением значения сорбционной ёмкости теплоты реакции сорбции возрастают (по модулю). Зависимость описывается линейным уравнением с коэффициентом корреляции 0,885.

Таким образом, лучшим из рассмотренных критериев для определения величины сорбируемости ионов двухвалентных металлов является среднее по степеням полимеризации значение суммы порядков связей иона с концевыми ОН-группами оксигидрата циркония. Поскольку разные металлы преимущественно сорбируются на определённых сорбционных центрах, можно подобрать условия получения гелей, обладающих селективностью по отношению к разным металлам, насыщая поверхность геля сорбционными центрами соответствующих видов.

Литература:

1. Granovsky A.A. – <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
2. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, М: «Высшая школа», 1980, 328 с.
3. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В., Никитин Е.А., Белканова М.Ю., Потёмкин В.А. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей // Журнал структурной химии, 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 796-801.

ВСТУП

Розвиток науки і техніки постійно стимулює пошук і дослідження нових перспективних матеріалів, які б володіли більш широким спектром фізико-хімічних властивостей (в тому числі і специфічних) в порівнянні з уже відомими матеріалами. В останні роки велика увага приділяється одержанню, вивченню і визначенню практичного застосування складних напівпровідникових сполук, з іншого боку, халькогенідні стекла вже досить давно привертають увагу дослідників через цілу низку цінних оптичних та електрофізичних властивостей. Вони знайшли застосування в якості лазерно-оптичних матеріалів, матеріалів для виготовлення світловодів, компакт-дисків, мембран іон-селективних електродів тощо. Ці матеріали значно потіснили традиційні монокристали, основним недоліком яких є значна технологічна складність отримання, легування та модифікування.

Склоподібні зразки, які містять P_2S_5 дуже часто є нестабільними на повітрі через гідроліз. Їх стійкість може бути досягнута введенням стабілізуючих домішок сполук більш важких елементів. Однією з таких сполук ймовірно може слугувати Стибій (III) сульфід. Крім того, значно дешевші та менш токсичні стекла на основі P_2S_5 та Sb_2S_3 можуть знайти використання в ролі заміників склоподібних матеріалів на основі халькогенідів Арсену. Широке застосування останніх стримується головним чином високою ціною на арсен та дуже високою токсичністю його сполук.

В системі $Ag_2S - P_4S_{10}$ утворюються п'ять сполук, а саме: Ag_7PS_6 - утворюється конгруентно, (ПГ F 4 3m, $a=1,0502$ нм), три сполуки утворюються інконгруентно: $Ag_7P_3S_{11}$ - (ПГ C 2/c, $a=2,397$, $b=0,6354$, $c=2,489$ нм, $\beta=110,96^\circ$)[5], $Ag_4P_2S_7$ - (ПГ C 2/c, $a=1,0778$, $b=1,62110$, $c=0,6453$ нм, $\beta=106,8^\circ$)[4], $AgPS_3$ - (ПГ C 2/m, $a=1,1238$, $b=0,7018$, $c=0,6742$ нм, $\beta=126,96^\circ$)[4]. Сполука $Ag_7P_3S_{11}$ евтектійно розкладається при 574 К. Потрійна фаза Ag_3PS_4 - (ПГ Pmn2₁, $a=0,765$, $b=0,868$, $c=0,6509$ нм)[4] утворюється за перитектійною реакцією.

В системі $Sb_2S_3 - P_4S_{10}$ конгруентно утворюється одна сполука - $SbPS_4$ (ПГ P6₃/mmc, $a=1,306$, $c=0,6279$ нм)[4]. Діаграма стану системи характеризується наявністю невеликої області незмішуваності у рідкому стані - 46-60 ат. % P_4S_{10} (805 К).

Діаграма стану системи [6] наведена на рис.1.7. В системі $Ag_2S-Sb_2S_3$ конгруентно утворюються дві сполуки Ag_3SbS_3 (ПГ R3c, $a=1,1044$, $c=0,8729$ нм)[7] та $AgSbS_2$ (ПГ Cc, $a=1,2862$, $b=0,4410$, $c=1,3220$ нм, $\beta=98,6^\circ$)[8].

Компонування шихти для синтезу зразків досліджених систем проводилося з висококистичних простих речовин: срібло - 99,99 мас.%, кадмій - 99,99 мас.%, фосфор - 99,998 мас.%, сірка - 99,997 мас.%. Використовувана сірка, з метою видалення бітумів, які не входять у специфікацію, була очищена триразовою дистляцією у статичному вакуумі.

Для синтезу зразків було обрано однотемпературний метод із застосуванням вібраційного перемішування розплаву. З цією метою було використано печі типу МП-52 з програмованим регулятором температури ПР-03 (Pt/Pt-Rh термopара, термокомпенсація холодного спаю). Ампули вмішувалися у піч і повільно нагрівалися (10К/год) до температури 873-1373К, залежно від складу зразка, витримувалися при максимальній температурі 6 годин з вібраційним перемішуванням та охолоджувалися до температури 503К зі швидкістю 2 К/год. При цій температурі проводився відпал зразків протягом 2 місяців, після чого ампули зі сплавами гартувалися у воду.

Для проведення фазового аналізу була проведена зйомка частини зразків на дифрактометрі ДРОН 4-13 в режимі θ -2 θ сканування у інтервалі кутів від 10 до 60-70° 2 θ з кроком лічильника 0,05° 2 θ та експозицією 1-3 секунди у точці. Рентгенофазовий аналіз та кристалографічні розрахунки проведено з використанням різноманітного програмного забезпечення: WinCSD, Powder Cell.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків дозволив побудувати ізотермічний переріз системи при 503К. Виявлено формування тетравної фази встановлено наявність квазібінарних при 503К рівноваг: $Ag_7PS_6-AgSbS_2$, $Ag_7PS_6-Ag_3SbS_3$, $Ag_7PS_6-Sb_2S_3$, $Ag_3PS_4-Sb_2S_3$, $Ag_3PS_4-SbPS_4$, $AgPS_3-SbPS_4$, $Ag_4P_2S_7-SbPS_4$, $Ag_7PS_6-Ag_6Sb_3PS_{10}$, $Ag_3PS_4-Ag_6Sb_3PS_{10}$ та $Ag_6Sb_3PS_{10}-Sb_2S_3$. Слід зауважити, що тетравну фазу $Ag_6Sb_3PS_{10}$ у вигляді однофазного зразка отримати не вдалося - зразок містив домішку Ag_7PS_6 , однак дифрактограма отриманого сплаву дозволяє припустити спорідненість кристалічної структури $Ag_6Sb_3PS_{10}$ з структурним типом NaCl.

Майзеліс А. А., Байрачний Б.И., Трубникова Л.В.
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
ул. Фрунзе, 21, Харків, Україна, a_maizelis@ukr.net

Растворы, содержащие ионы аммония и пирофосфата совместно либо отдельно и образующие различные координационные соединения с ионами меди, используются при электроосаждении покрытий медью и ее сплавами, переработке жидких и твердых отходов, производстве печатных плат. Циклические вольтамперные зависимости позволяют выявить условия получения и снятия медных покрытий, растворения медных анодов, коррозии меди, электроэкстракции меди из отработанных растворов, пассивации меди, образования различных ее соединений и др.

Циклические вольтамперные зависимости получали на платине и меди в растворах лигандов в отсутствие и в присутствии ионов меди. В фоновых растворах сканирование потенциалов начинали в анодном направлении, в присутствии ионов меди - в катодном. Определяли парциальный вклад всех составляющих пиков анодной ветви суммарной вольтамперограммы. Концентрация ионов меди составляла 0,05 моль/дм³, пирофосфата - 0,25 моль/дм³, ионов аммония - 1 моль/дм³. Растворы имели рН 8,5.

На платине при циклировании в области потенциалов -0,6 до 2 В в растворе пирофосфата наблюдаются только процессы разложения воды. В присутствии ионов аммония перенапряжение выделения кислорода увеличивается. В растворе сульфата аммония появляется необратимая волна окисления аммиака в области потенциалов 1,2-1,8 В, высота которой пропорциональна содержанию ионов аммония и величине рН. В растворе хлорида аммония высота волны в этой области потенциалов увеличивается, при обратном сканировании появляется пик восстановления продуктов окисления.

Циклические вольтамперограммы на медном электроде в растворе сульфата аммония в области потенциалов сканирования от -0,8 В до +0,4 В имеют 2 анодных пика последовательной отдачи медью электронов и соответствующие им 2 катодных пика. Увеличение границы сканирования потенциалов в анодном направлении выявляет третий пик тока, существенно превосходящий по высоте первые 2 пика, с реактивацией поверхности при обратном сканировании и последующем восстановлении продуктов окисления. В растворе хлорида аммония высота второго анодного пика значительно превосходит высоту первого, а также высоту пиков в сульфате аммония. Переход запассивованной медной поверхности в транспассивное состояние и реактивация поверхности наступает при гораздо более положительных потенциалах. В пирофосфатном растворе медь растворяется с отдачей 2-х электронов, восстановление образовавшихся ионов меди отражают две катодных волны, высота второй значительно превосходит высоту первой волны. При более положительных потенциалах медь пассивируется. Обратное сканирование в области транспассивности приводит к реактивации электрода и последующему восстановлению продуктов электролиза. Введение ионов аммония в пирофосфатный раствор приводит к появлению дополнительного пика одноэлектронного окисления меди и к затруднению реактивации при более положительных потенциалах.

Восстановление ионов меди в растворах, содержащих ионы аммония, происходит в 2 ступени. Перекрытие потенциалов анодного пика одноэлектронного растворения меди и катодного пика одноэлектронного восстановления соединений Cu(II) вызывает травление меди. В пирофосфатных растворах этого не наблюдается. Растворение тонкого слоя осажденной меди в растворе сульфата аммония происходит аналогично литому медному электроду, а в растворе хлорида аммония наблюдается более четкое разделение 4-х анодных пиков. В растворе пирофосфата слой меди успевает раствориться в области потенциалов пика, имеющего 2 небольших плеча на восходящей ветви. В присутствии ионов аммония существенно снижаются термозождения на восходящей анодной ветви, - основная масса покрытия растворяется в области потенциалов 2-х первых пиков, а третий проявляется лишь в виде плеча на нисходящей ветви суммарного пика.

В результате анализа циклических вольтамперных зависимостей на медном и платиновом электродах в растворах, содержащих отдельно и совместно ионы пирофосфата и аммония, выявлены области потенциалов генерирования ионов меди различной степени окисления и пассивации медной поверхности, определено влияние компонентов растворов, образующих комплексные соединения с ионами меди, а также ионов хлора, на предельную скорость растворения медного электрода и восстановления соединений меди.

АГРЕГАЦИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, где Re = Gd, Y, La, С РАЗЛИЧНЫМ ФОРМ-ФАКТОРОМ

Малышенко А. И., Клочков В. К., Седых О. О.

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины

61001 Харьков, пр. Ленина, 60

e-mail: anna-malyshenko@yandex.ru

Объектами исследования данной работы являются наночастицы (НЧ) ортованадатов редкоземельных элементов (Re) различной формы и размеров, а именно – стержнеобразные ($\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, средний размер частиц – $57 \times 4,4$ нм), веретенообразные ($\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $22 \times 6,3$ нм) и сферические ($\text{GdYVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 3 нм). При исследовании взаимодействия данных НЧ с клетками *in vitro* было обнаружено их проникновение внутрь клеток. В данной работе изучалось взаимодействие НЧ с тремя катионными органическими красителями – метиленовым синим (МС), карбоцианиновым красителем JC-1 и пинацианолом (PNC).

Для определения рабочих концентраций растворов красителей были проведены исследования устойчивости гидрозолей по отношению к добавкам красителей. Для приготовления комплексов НЧ с красителями использовали концентрации красителей ниже значений найденных порогов коагуляции.

Характер взаимодействия НЧ с органическими красителями изучался по изменениям в спектрах поглощения данных систем. Наибольший эффект агрегации молекул красителя на поверхности НЧ был обнаружен в случае красителей JC-1 и PNC.

Было установлено, что для получения наноконплексов «неорганическая НЧ – органический краситель» необходимо выполнение двух условий:

- 1) размер НЧ должен быть соизмерим с размером органической молекулы;
- 2) концентрационные соотношения НЧ:краситель тоже должны быть одного порядка.

Из всех трёх вариантов (объектов исследования) данные условия реализуются только в случае малых сферических частиц. Так как только при взаимодействии данного типа НЧ с катионными красителями происходило образование наноконплексов, что подтверждалось спектрами поглощения, на которых было видно значительное увеличение интенсивности полосы поглощения J-агрегатов в случае JC-1 и γ -полосы в случае PNC.

Строение частиц коагулятов для трёх типов НЧ с красителями JC-1 и PNC было изучено с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружилось, что в случаях стержне- и веретенообразных частиц молекулы красителя образуют полидисперсную систему с крупными частицами коагулятов. В случае веретенообразных частиц они представляют собой большие (порядка нескольких сотен нм) сфероподобные частицы скоагулированного красителя, а НЧ находятся в основном на периферии и не содержатся в объёме коагулятов. В случае стержней мы видим образование коагулятов неопределённой формы. В то же время частицы коагулятов малых сферических НЧ и молекул красителя имеют сфероподобную форму с относительно небольшим разбросом по размеру, который составляет около 15 – 20 нм. В таких коагулятах присутствуют как краситель, так и сами НЧ. То есть в данном случае частицы сами непосредственно участвуют в агрегации красителя и способствуют упорядочению системы «частица – краситель», что подтверждается спектрами поглощения красителей с малыми сферическими частицами.

При УФ-облучении растворов наноконплексов НЧ с PNC наблюдалось исчезновение γ -полосы красителя за счёт его деструкции на поверхности НЧ, что подтверждает факт адсорбции красителя на поверхности НЧ.

Взаимодействие НЧ с анионными красителями не обнаружено, так как НЧ имеют отрицательный заряд на поверхности, обусловленный наличием этилендиаминтетраацетат-ионов в потенциалопреляющем слое.

МЕЖИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И СТРУКТУРА В РАСТВОРАХ Et_4NBr , Et_4NBF_4 , Bu_4NBr и Bu_4NBF_4 В АЦЕТОНИТРИЛЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Мареха Б.А., Колесник Я.В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4
bogdan.a.marekha@gmail.com

Концентрированные неводные растворы солей тетраалкиламмония (ТАА) находят разнообразное применение в электрохимии, в частности растворы этих солей в ацетонитриле (АН) представляют интерес для таких электрохимических устройств, как суперконденсаторы. Детальное представление о структуре ионной подсистеме и об особенностях межмолекулярной ассоциации в данных объектах является чрезвычайно важным.

Ранее, методами квантовой химии и ^1H -ЯМР спектроскопии [1, 2] было установлено, что в структуре ионных пар $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$, $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$) в концентрированных растворах в АН наблюдается проникновение аниона внутрь лабильной структуры катиона ТАА так, что ближе всего к аниону располагаются α -метиленовые атомы водорода катиона.

Для более адекватного моделирования свойств ион-молекулярного ансамбля частиц, которым является концентрированный электролитный раствор, нами был выбран метод классического молекулярно-динамического (МД) моделирования. Принимая во внимание установленные ранее особенности межмолекулярных взаимодействий, была использована теория Бейдера «Атомы в молекулах» для подробного исследования взаимодействия $\text{H}(\alpha\text{-CH}_2)\cdots\text{X}(\text{Br}, \text{F})$, а также для внесения соответствующих дополнений в модели силовых полей катионов ТАА для классического молекулярно-динамического моделирования.

[1] Мареха Б.А., Лукинова Е.В., Калугин О.Н. Вестн. Харьк. Нац. Унив. Серия химия. – 2009. – № 870, Вып. 17(40). – С. 88-94.

[2] Лукинова Е.В., Мареха Б.А., Туров А.В., Калугин О.Н. Вестн. Харьк. Нац. Унив. Серия химия. – 2010. – № 895. Вип. 18 (41). – С. 154-158.

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі потрійних систем Al-PЗМ-ПМ (PЗМ – рідкісноземельний метал, ПМ – перехідний метал) володіють високою корозійною стійкістю та є міцнішими від своїх кристалічних аналогів, що робить їх перспективними матеріалами для застосування у техніці і промисловості [1]. Широкому їх впровадженню перешкоджають як спосіб їх виготовлення, так і проблеми, пов'язані із стабільністю аморфного стану сплавів (зокрема, температурною). Останню змінюють введенням легуючих додатків у вихідний аморфний сплав.

Дане дослідження присвячене вивченню взаємозв'язку термічної стабільності сплаву $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ при заміні Y на Gd та Dy, а також Ni на Fe, та при зміні концентрації легуючих компонентів.

Всіх аморфних сплавів (у вигляді стрічок) досліджено методами рентгенівської дифракції та диференціальної скануючої калориметрії. На основі отриманих експериментальних результатів методом Кісінджера розраховано енергію активації усіх етапів кристалізації.

Як було з'ясовано у наших попередніх дослідженнях [2], первинна кристалізація усіх досліджуваних сплавів (крім сплаву $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$, для якого спостерігається п'ять етапів кристалізації) приводить до утворення лише нанокристалів Al(PЗМ). Другий етап кристалізації досліджуваних АМС також пов'язаний з утворенням нанокристалів Al. І лише на третьому (останньому) етапі кристалізації спостерігається утворення інтерметалічних сполук.

З'ясовано вплив легуючих додатків на зміну енергію активації первинної кристалізації $E_{a,x1}$ АМС. Як видно з Таблиці, і часткова, і повна заміна Ni на Fe викликає суттєве підвищення енергії активації $E_{a,x1}$ (сплави 4, 5 та 8). При частковій заміні Y на Gd (сплави 1 та 2) спостерігається зниження енергії активації, а при повній заміні Y на Gd (сплави 1 та 3) $E_{a,x1}$ залишається практично тою самою. При частковій заміні Y на Dy (сплави 1 та 6) $E_{a,x1}$ залишається на тому ж рівні, тоді як при повній заміні Y на Dy (сплави 1 та 7) вона суттєво знижується.

Наступний, другий етап кристалізації характеризується приблизно однаковою енергією активації $E_{a,x2}$ для усіх сплавів, що не містять Fe і складає ~ 265 – 270 кДж/моль. Для сплавів 4 та 5, що містять Fe (крім сплаву 8), $E_{a,x2}$ також приблизно рівні.

Для третього (і останнього) етапу кристалізації спостерігається подібна тенденція зміни $E_{a,x}$, як і для другого етапу: для сплавів, що не містять Fe, величина енергії активації приблизно однакова і складає ~ 210 – 220 кДж/моль, а для сплавів 4 та 5 складає ~ 230 кДж/моль.

Ймовірно, додатки Fe сповільнюють дифузійні процеси на всіх етапах кристалізації АМС. Вплив PЗМ значно складніший і можна стверджувати, що ключову роль вони відіграють на стадії формування мікроструктури АМС та перших етапах їх кристалізації. В подальшому їх роль нівелюється.

№	АМС	T_{1max} , К	$E_{a,x1}$, кДж/моль	$E_{a,x2}$, кДж/моль	$E_{a,x3}$, кДж/моль	$E_{a,x4}$, кДж/моль	$E_{a,x5}$, кДж/моль
1	$\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$	505	203±29	261±24	221±12	-	-
2	$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$	462	146±5	255±27	204±15	-	-
3	$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	478	199±5	268±1	213±1	-	-
4	$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	525	256±15	333±21	227±8	-	-
5	$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	517	241±5	317±5	233±6	-	-
6	$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$	483	194±5	265±13	207±6	-	-
7	$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$	462	163±2	267±5	209±2	-	-
8	$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$	611	267±1	176±7	207±1	178±1	420±51

[1] L. Battezzati, S. Pozzovivo, P. Rizzi. Nanocrystalline aluminum alloys. In: Nanoclusters and nanocrystals. Nalwa H. S. (Ed.). American Sci. Publ., 2003. P. 283–309.

[2] Т. Міка, М. Каролус, Г. Ханецьок, Л. Беднарска, Е. Лагiewка, В. Котур // J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3099–3106.

Інтерес до систем $\text{A}^1_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ ($\text{A}^1 - \text{Cu}, \text{Ag}$) викликаний утворенням тетраарних сполук складу $\text{A}^1_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4$, які кристалізуються в ацентричних просторових групах $Pmn2_1$ та

$I\bar{4}2m$, і можуть розширити спектр застосування в нелінійно-оптичних пристроях. Купрумвмісні сполуки – цікаві матеріали для виготовлення сонячних елементів. Аргентумвмісні сполуки можуть бути використані як матеріали електродів електрохімічних комірок. Беручи до уваги близькі значення величини іонних радіусів Tl^+ (1,44 Å) і Ag^+ (1,26 Å), нами було запропоновано заміну елемента A^1 на Tl. Вивчення фазових рівноваг у системі $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ з побудовою діаграм стану дасть можливість виявити і максимально реалізувати прикладні можливості тетраарних фаз, а також дослідити фізико-хімічні властивості і кристалічну структуру останніх.

Сполуки $\text{Tl}_2\text{Se}, \text{HgSe}, \text{GeSe}_2$ плавляться конгруентно, що дозволяє їм виступати компонентами квазіпотрійної системи. Кристалічна структура Tl_2Se відповідає тетрагональній сингонії, HgSe володіє кубічною структурою, а GeSe_2 кристалізується в моноклінній сингонії. В системі $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{HgSe}$ утворюється тернарна сполука $\text{Hg}_3\text{Tl}_2\text{Se}_4$, яка плавиться інконгруентно при 691 К і володіє поліморфним перетворенням при 568 К [1]. У дослідженнях системи $\text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ вказується про існування тернарної сполуки Hg_2GeSe_4 , яка плавиться інконгруентно при 893 К. Поліморфне перетворення Hg_2GeSe_4 протікає при 830 К. НТ-модифікація кристалізується в тетрагональній структурі [2]. При вивченні системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ встановлено утворення трьох сполук: Tl_4GeSe_4 плавиться конгруентно при 661 К, Tl_2GeSe_3 і $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_3$ плавляться інконгруентно при 721 і 773 К відповідно [3].

Як вихідні компоненти для виготовлення сплавів системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ використовували прості речовини Tl, Ge, Se (усі чистотою не менше 99,99 мас. %) і попередньо отриманий HgSe (Hg 99,999 мас. %). Синтез зразків проводився одотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах; максимальна температура складала 870 К; температура відпалу – 520 К протягом 250 год.

Для вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі було синтезовано 47 зразків, які досліджувалися методами ДТА, РФА та PCA. Термічний аналіз проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали Pt/PtRh термопарою. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 з Ni-фільтром у режимі покрового сканування із використанням CuK_α -випромінювання ($10 \leq 2\theta \leq 80$, кроком лічильника 0,05° та часом експозиції 2 с у точці). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм PDWin2 та CSD.

Фазові рівноваги в системі $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$ при 520 К представлено ізотермічним перерізом. При цій температурі встановлено існування 2 сполук складів $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ та $\text{Tl}_2\text{HgGe}_3\text{Se}_8$, які в рівновазі з вихідними бінарними сполуками утворюють 10 підсистем.

За результатами досліджень побудовано політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3 - \text{HgSe}$. Сполука $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ потрапляючи на цей переріз плавиться конгруентно при 764 К і володіє поліморфним перетворенням при 694 К. Координати евтектичних точок становлять 15 і 58 мол. % HgSe та 663 і 740 К відповідно. На основі вихідних компонентів перерізу існує незначна область розчинності, яка становить до 2 мол. % Tl_2GeSe_3 та до 5 мол. % HgSe . Кристалічну структуру тетраарної сполуки розшифровано рентгенівським методом порошку.

$\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ кристалізується в нецентросиметричній тетрагональній просторовій групі $I\bar{4}2m$ з параметрами елементарної комірки $a = 7.9947(4)$ Å, $c = 6.7617(4)$ Å.

1. Asadov M.M., Babanly M.B., Kuliev A.A. Phase equilibria and thermodynamic properties of the Hg – Tl – Se system (in Russian), Zhurn. neorgan. khimii, 27(12), 3173-3178 (1982).

2. Motria S.F., Voroshilov Yu.V., Potory M.V., Semrad E.E. Phase equilibria in the Ge(Sn)Se₂ – HgSe systems (in Russian), Ukr. khim. zhurn., 52(8), 807-809 (1986).

3. Али Аларик Готук. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованных халькогенидами таллия и олова (свинца): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Баку, 1978. – 18 с.

Определим энергию связи произвольного изотопа зависимостью $E(A,Z)=[Zm_p+(A-Z)m_n+Zm_e-M(A,Z)]c^2$, где Z - число протонов, A -массовое число, $(A-Z)$ -число нейтронов, m_p , m_n , m_e -соответственно, масса протона, нейтрона, электрона, $M(A,Z)$ -масса изотопа, c -скорость света в вакууме. Используя данные по изотопам¹, можно отобразить их графически в системе координат « XOY »(рисунок 1), где $X=E(A,Z)/c^2Y$, $Y=(A-Z)/Z$. Такой выбор системы координат следует из сопоставительного анализа ряда статей²⁻⁵. Отдельный изотоп на рисунке 1 представляется точкой пересечения двух линий: « i » и « j », принадлежащих двум семействам кривых. Первое семейство линий представлено пучком прямых с центром в точке A (рисунок 2). Природа кривых второго семейства (рисунок 2) может быть смоделирована уравнением Ламе для нормальных волн в упругом слое конечной толщины. Каждой кривой второго семейства поставлен в соответствие параметр $f=A-2Z$. Для кривых второго семейства $f=-2,-1,0,1,2,\dots,56,57$. Кривая $f=0$ совпадает с осью O_iX_i и аппроксимируется гиперболой. Другие кривые, видимо, соответствуют волнам, обладающим дисперсией.

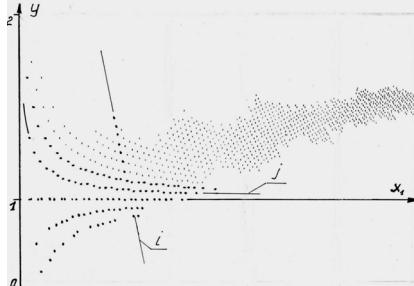


Рисунок 1

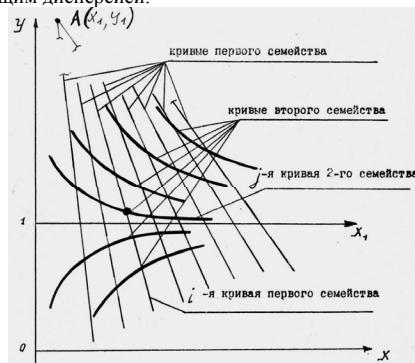


Рисунок 2

Изложенное подтверждает, что периодический закон «следует выражать не геометрическими линиями, всегда подразумевающими сплошность, а вроде того, как поступают в теории чисел-прерывно»⁶.

Литература

1. Фридендер, Г. Ядерная химия и радиохимия/Г.Фридендер, Дж.Кеннеди, Дж.Миллер.-М.:Мир,1967.-568с.
2. Gamov,G. Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen//Zeitschrift für Physik.-1934.-Bd.89.-S.592-596.
3. Weizsäcker,C.F. Zur Theorie der Kernmassen/ C.F. Weizsäcker //Zeitschrift für Physik.-1935.-Bd.89.-S.431-458.
4. Sitte,K. Zur Systematik der Isotope/ K.Sitte //Zeitschrift für Physik.-1935.-Bd.89.-S.512-519.
5. Иваненко,Д.Д. Периодическая система химических элементов/Д.Д.Иваненко// Дмитрий Иванович Менделеев. Жизнь и труды.-М.,1957.-С.66-100.
6. Менделеев, Д.И. Основы химии/Д.И.Менделеев.Т.2.Изд.13.-М.Л.:ГХИ,1947.-707с.

Порошки дисилицида хрома были синтезированы методом ВЭС из расплава $KCl-Na_3AlF_6-K_2CrO_4-SiO_2$. Дифракционные пики рентгенограмм порошков могут быть отнесены к гексагональной фазе дисилицида хрома. Параметры кристаллической решетки кристаллов порошков, синтезированных методом ВЭС ($a=4.429 \text{ \AA}$ и $c=6.362 \text{ \AA}$) соответствуют литературным данным.

Результаты структурного изучения синтезированных порошков свидетельствуют об их наноструктурности. Средний размер частичек дисилицида составляют 300-800 нм.

Методами термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов определена термостойкость синтезированных порошков в потоке воздуха при температуре до 1000°C . Согласно данным ТГА определено, что масса синтезированных дисилицидов до температуры 700°C практически не изменяются. Незначительные массовые потери связаны с потерей адсорбированной на их поверхности влаги. Количество адсорбированной воды очень мало, поэтому и невозможно выявить эндотермический пик на кривой ДТА при соответствующей температуре. В интервале температур $700 - 1000^\circ\text{C}$ массы синтезированных порошков постепенно увеличиваются. На ДТА кривых наблюдается один значительный экзотермический пик, соответствующий области температур $815-820^\circ\text{C}$. Корреляция данных ТГА и ДТА кривых позволяет предположить, что до 700°C синтезированные порошки не окисляются. При дальнейшем повышении температуры наблюдается значительное окисление поверхности порошков. Процесс окисления становится интенсивным при достижении температуры $815-820^\circ\text{C}$ в дальнейшем на поверхности порошков образовывается защитный оксидный слой.

Теоретически общий прирост массы должен составлять приблизительно 81.3% при расчете полного окисления $CrSi_2$ до оксидов Cr_2O_3 и SiO_2 . Экспериментальные значения значительно меньше (6.8 – 7.4%). Поэтому можно заключить, что по причине образования на поверхности порошков стойкого к окислению защитного слоя лишь 8.3 – 9.1 мас.% порошков подвергаются окислению. Этот результат также подтверждается данными рентгенофазового анализа порошков после ТГА и ДТА испытаний. Большинство пиков рентгенограмм отвечают гексагональной фазе $CrSi_2$, незначительное количество – гексагональной фазе Cr_2O_3 . Пиков кристаллического SiO_2 не обнаружено, что, по-видимому, связано с его аморфным состоянием. Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с литературными данными, подтверждающими наличие лишь фазы Cr_2O_3 при окислении $CrSi_2$ при температуре 1000°C .

Монокристаллы двойных молибдатов Cs₂Fe₂(MoO₄)₃, Cs₄Fe(MoO₄)₃, CsFe₅(MoO₄)₇ получены спонтанной кристаллизацией из расплава в условиях вакуума. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Карра Bruker II CCD (MoK_α-излучение) по стандартной методике при комнатной температуре. Расшифровка и уточнение структуры выполнены с использованием комплекса программ SHELX-97 в IFW Dresden, Institute for Complex Materials Куратьевой Н.В.

Кристаллическая структура Cs₂Fe₂(MoO₄)₃ относится к кубическому лангбейниту (пр.гр. P2₁3, Z=4, a=10.9161(2)Å, V=1300.78(4)Å³) и изоструктурен Cs₂Cd₂(MoO₄)₃ [1].

Cs₄Fe(MoO₄)₃ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр.гр. P6₃/mmc, Z=2, a=6.292(3), c=23.937(13) Å, V=820.7(7) Å³. Молибдат Cs₄Fe(MoO₄)₃ изоструктурен высокотемпературной модификации Cs₄Cu(MoO₄)₃ [2].

Молибдат состава CsFe₅(MoO₄)₇ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. P2₁/m, Z=2) с параметрами элементарной ячейки: a=6.9239(6), b=21.4477(19), c=8.6374(8)Å, β=101.667(2)°, V=1256.17(19)Å³.

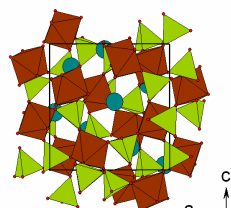


Рис. 1. Кристаллическая структура Cs₂Fe₂(MoO₄)₃ вдоль оси b

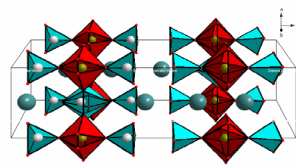


Рис. 2. Кристаллическая структура Cs₄Fe(MoO₄)₃ вдоль оси b

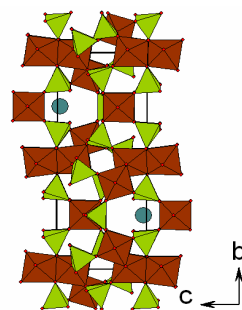


Рис. 3. Кристаллическая структура молибдата CsFe₅(MoO₄)₇ вдоль оси a

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №0 4-03-32714 и №0 8-08-00958а), грантом Президиума РАН № 7.15, а также Программой Саксонии (Sächsisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst 01.05.09–01.10.09).

ЛИТЕРАТУРА

1. Хажеева З.И., Цыренова Г.Д., Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Кристаллическая структура двойного молибдата Cs₂Cd₂(MoO₄)₃ // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 303. – с 1417–1420.
2. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Клевцов П.В. Синтез и кристаллоструктурное исследование Rb₄Mn(MoO₄)₃ и Cs₄Cu(MoO₄)₃ // Кристаллография. – 1988. Т. 33. вып. 6. С. 1380–1386.

Проводящие многослойные наноструктуры находят применение в качестве микро- и нанокомпонентной электронной базы, газовых сенсоров, химических источников тока, суперконденсаторов и ИК-экранов. Среди неорганических материалов, применяемых в качестве матрицы, одним из перспективных является пирогенный кремнезем, что обусловлено возможностью регулирования размеров частиц в интервале от 2 до 50 нм, достаточно высокой чистотой (99,98%) и возможностью направленного изменения его химии поверхности. В качестве проводящего материала выбран диоксид олова. Модифицирование поверхности осуществлялось нами с использованием широко известного метода молекулярного наплавления.

Синтез оксидных слоев базируется на последовательной хемосорбции галогенида металла и паров воды с предельным заполнением поверхности. Для создания системы SiO₂/(SnO₂)_N, схематически реакцию можно представить в виде образования монослоя оловооксидных групп:

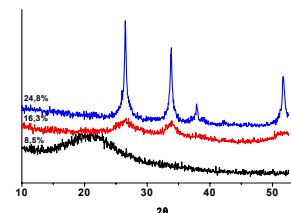
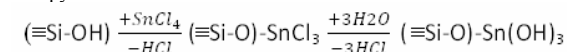


Рисунок 1. Дифрактограммы системы SiO₂/(SnO₂)_N, полученной модифицированием аэросила S_{уд} - 50м²/г тетрахлоридом олова жидкофазным способом.

При синтезе системы SiO₂/(SnO₂)_N, где N количество циклов обработки, полученных модифицированием аэросила с S_{уд}-50м²/г тетрахлоридом олова жидкофазным способом с последующим гидролизом и термообработкой при температуре 350°C, процентное содержание диоксида олова зависит от количества циклов обработки аэросила. Из анализа дифрактограммы (рис.1) следует, что при концентрации SnO₂ - 8.5% частицы находятся в аморфном состоянии, а при значении концентрации SnO₂ – 24.8% появляются интенсивные характерные рефлексы слоя диоксида олова привитого на поверхности кремнезема. Как видно с таблицы 1, при увеличении циклов обработки N и концентрации диоксида олова на поверхности высокодисперсного кремнезема возрастает как электропроводность на низких частотах, так и комплексная диэлектрическая проницаемость на сверхвысоких частотах.

Таблица 1. Зависимость электрофизических свойств системы SiO₂/(SnO₂)_N от процентного содержания SnO₂

Количество циклов обработки N	Электропроводность σ (Ом·см) ⁻¹	Комплексная диэлектрическая проницаемость		Содержание SnO ₂ в %
		ε'	ε''	
1	3.5 · 10 ⁻⁸	2.8	0.68	8.5
2	5 · 10 ⁻⁷	5.7	1.5	16.3
3	4 · 10 ⁻³	15.8	11.1	24.8

Из проведенных исследований следует, что в многослойной композиции в зависимости от ее состава и соотношения циклов обработки значение порога перколяции находится в пределах концентрации SnO₂ порядка 24,8%.

Обсуждаются возможные механизмы проводимости и примеры практического применения многослойных структур, в частности, в системах энергосбережения.

Интерес исследователей к поиску эффективных способов получения диоксида циркония в высокодисперсном состоянии вызван рядом важных его физико-химических свойств.

Одним из наиболее распространенных методов получения нанодисперсных функциональных материалов на основе диоксида циркония является гидротермальный синтез, дающий возможность направленно изменять микроморфологию, фазовый состав и структурные свойства дисперсного материала за счет изменения параметров проведения процесса. Изменяя в широком диапазоне температуру, давление, продолжительность процесса, концентрацию и кислотность обрабатываемых растворов и прочие параметры, можно получить химически чистые и гомогенные нанокристаллические порошки.

Данная работа является частью исследований, посвященных получению наноструктурного диоксида циркония гидротермальным синтезом из продуктов автоклавного разложения цирконового концентрата [1].

Цирконовый концентрат разлагается в автоклавных условиях при 320 °С щелочными растворами различных концентраций в присутствии фторида кальция, что в условиях гидротермального процесса позволяет достаточно легко и быстро перевести циркон в растворимое состояние. В зависимости от концентрации раствора NaOH, применяемого для разложения, продукты взаимодействия имеют различный фазовый состав. При концентрациях 500-800 г/дм³ NaOH образуется соединение циркония состава Na₇Zr₆F₃₁. При снижении концентрации до 300 – 450 г/дм³ образуется соединение циркония состава Na₂ZrF₆, при концентрации ниже 300 г/дм³ NaOH продукты разложения содержат преимущественно диоксид циркония. Кремнезем циркона связывается в кальциевые силикаты – монокальциевый или двухкальциевый силикат.

Продукты разложения цирконового концентрата довольно легко растворяются в разбавленных минеральных кислотах. Это дает возможность в дальнейшем из кислых растворов путем их обработки гидроокисями щелочных металлов или аммиаком получать исходные суспензии для синтеза нанодисперсного диоксида циркония. Так как продукты разложения цирконового концентрата имеют различный фазовый состав, то это, в конечном итоге, влияет и на фазовый состав нанокристаллического диоксида циркония при его гидротермальном синтезе. Диоксид циркония, полученный из продуктов разложения цирконового концентрата высокими концентрациями щелочи, при автоклавном синтезе имеет четко выраженную тетрагональную модификацию. При снижении концентрации щелочи в процессе разложения цирконового концентрата (300-450 г/дм³ NaOH) образуются соединения, из которых при дальнейшем синтезе нанокристаллического диоксида циркония получается смесь фаз моноклинной и тетрагональной модификации. Разложение циркона низкими концентрациями щелочи (меньше 300 г/дм³ NaOH) приводит к образованию в результате гидротермального синтеза наноструктурного диоксида циркония с содержанием моноклинной модификации больше 95 %.

Автоклавный синтез проводится при предварительно установленных оптимальных условиях: температура процесса – 250 °С, продолжительность – 6 ч, степень заполнения автоклава – 60 –75 %.

Продукты автоклавного синтеза исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии (РЭМ) и методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Методом МУРР было установлено, что частицы диоксида циркония тетрагональной модификации представлены хорошо закристаллизованными гранулами среднего размера 10 нм с агрегацией во фракталы размером 70 – 200 нм, что полностью согласуется с данными РЭМ. Размеры частиц диоксида циркония моноклинной модификации в соответствии с данными МУРР находятся в пределах 2 – 200 нм.

Таким образом, показана возможность гидротермального синтеза наноструктурного диоксида циркония различных модификаций из продуктов разложения цирконового концентрата.

Поиск достаточно дешевых сорбционных материалов, позволяющих извлекать и концентрировать ионы стронция, в настоящий момент остается актуальным в связи с развитием ядерной энергетики. Такие материалы должны обладать стойкостью в химических и радиоактивных средах и хорошими сорбционными свойствами. Были изучены сорбционные свойства отдельных оксигидратов многовалентных металлов, таких как ZrO₂·nH₂O и TiO₂·nH₂O по отношению к двухзарядным катионам. Анализ полученных результатов дал нам основания полагать, что объединение различных оксигидратов в одном материале позволило бы варьировать кислотно-основные свойства поверхности (рН нулевого заряда) и регулировать степень извлечения гидроксоформ целевых катионов и его обратимость. Двойные оксигидраты на основании оксидов Zr, Al, Ti и гидродиоксида Mn были синтезированы с помощью реакций, основанных на гидролизе хлоридов металлов с последующей окислительно-восстановительной реакцией выделяющегося HCl с перманганатом калия. При этом происходило образование геля, из которого были получены двойные оксигидраты состава Mn_{0,4-0,6}Mn_{0,6-0,4}O_y·nH₂O. На рис. 1 представлены зависимости поглощения различных ионов от логарифма концентрации раствора (хлорида либо нитрата).

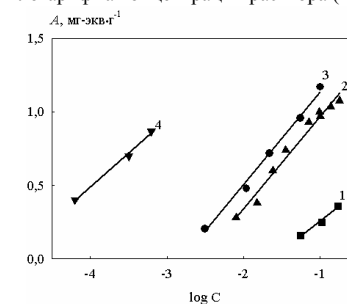


Рис. 1. Адсорбция ионов K⁺(1), Cu(II) (2), Pb(II) (3), Sr(II) (4) оксигидратом Ti_{0,6}Mn_{0,4}O_y·nH₂O.

Таблица

Равновесное значение рН, коэффициенты распределения и селективности

Оксигидрат	pH _{равн}	K _d , Sr(II)	K _s , Sr(II)/(K ⁺)
Zr _{0,6} Mn _{0,4} O _y ·nH ₂ O	4,1	148	74
Al _{0,6} Mn _{0,4} O _y ·nH ₂ O	5,2	2924	428
Ti _{0,6} Mn _{0,4} O _y ·nH ₂ O	5,6	7310	3655

Полученные результаты свидетельствуют о том, что некоторые из синтезированных двойных оксигидратов способны к селективному поглощению ионов стронция.

Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А., Мазунин С.А.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, panasenkovv@i.ua

Тройная система $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ является оконтуривающей четверной взаимной системы K^+ , $(C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$, лежащей в основе технологии карбоната калия из хлорида калия, диоксида углерода и диэтиламина. Литературных данных о растворимости солей в тройной системе из N,N-диэтиламиния хлорид и N,N-диэтиламиния гидрокарбонат в водных растворах при 30°C не обнаружено.

Изучения растворимости выполняли препаративным методом. Определение содержания хлорид-ионов проводили аргентометрическим титрованием, содержания карбонат- и гидрокарбонат ионов осуществляли прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием. Состав равновесной твердой фазы устанавливали видоизмененным методом остатков.

На основании экспериментальных данных, построена комбинированная проекция изотермы растворимости системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °C.

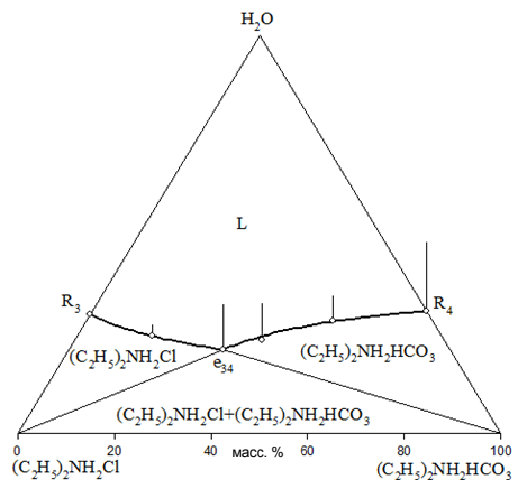


Рисунок. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30°C

На диаграмме растворимости имеются следующие поля: $H_2O - R_3 - e_{34} - R_4 - H_2O$, отвечающее ненасыщенным растворам (L); $(C_2H_5)_2NH_2Cl - R_3 - e_{34} - (C_2H_5)_2NH_2Cl$ и $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - R_4 - e_{34} - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов N,N-диэтиламиния хлорида и N,N-диэтиламиния гидрокарбоната; $(C_2H_5)_2NH_2Cl - e_{34} - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - (C_2H_5)_2NH_2Cl$, являющееся полем инвариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой e_{34} , кристаллов хлорида и гидрокарбоната диэтиламиния. Изотерма имеет простой эвтонический тип с незначительным всаливанием $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ и незначительным высаливанием $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$.

N,N-диэтиламиний гидрокарбонат на диаграмме является условным компонентом, содержание которого равно сумме содержаний $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$ и $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$ в насыщенном растворе; содержание $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$ отображено вертикальными штрихами, направленными вверх от точек проекции.

Получен следующий состав двойного эвтонического раствора в масс. %: 46,96 $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, 23,53 $(C_2H_5)_2NH_2HCO_3$, 8,43 $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CO_3$, 21,08 H_2O .

А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, пл. Свободы, 4 panteimonov@univer.kharkov.ua

В задачах количественного физико-химического анализа нередко результатам измерений одновременно оценивают несколько параметров. Часто серии измерений выполняют таким образом, что часть параметров является общей для всех серий, а некоторые параметры меняются от серии к серии. Выполняется m серий измерений, из результатов которых находят оценки общих и групповых параметров и их ковариационных матриц D . Задача анализа данных заключается в получении максимально достоверных оценок математических ожиданий общих и групповых параметров.

Подход, сводящийся к усреднению параметров с использованием единичных статистических весов (вектор математических ожиданий параметров $\hat{\theta} = m^{-1} \sum_i \theta_i$) или весов,

обратно пропорциональных дисперсиям ($\hat{\theta} = \sum_i w_i \theta_i \cdot \left(\sum_i w_i \right)^{-1}$), где i – номер серии,

$w_i = 1/s_i^2$, не учитывает взаимную коррелированность параметров, найденных в каждой из серий, и является, в силу этого, неприемлемым. Другой подход основан на нахождении вектора параметров $\hat{\theta} = (A^T W A)^{-1} A^T W Z$, где A и W – матрицы блочной структуры (элементы информационной матрицы A – единичные матрицы, элементы W – весовые матрицы), Z – вектор с оценками параметров, полученных в сериях. Такой способ усреднения оценок общих и групповых параметров показал свою эффективность как для случая, когда во всех сериях измерений оценки параметров определены с примерно одинаковыми погрешностями, так и в ситуации, когда в одной серии удается точно оценить одни общие параметры, а в другой – другие [1].

Ранее для объединения наборов параметров физико-химических равновесий нами был предложен метод, использующий теорию нечетких множеств. Каждый элемент вектора Z представлялся в виде нечеткого числа с функцией принадлежности, определяемой на основании значений критериальной статистики определенной математической модели (процедура фазификации – «размытия» измерений). При этом учитывалось, что минимальное значение критериальной статистики предоставляет в набор математических моделей наиболее адекватную модель, и, исходя из этих соображений, выполнялась процедура фазификации [2].

В последующих исследованиях каждый элемент вектора Z фазифицировался на основании значений дисперсий определяемых параметров, причем минимальному значению дисперсии (наиболее точно определяемый параметр) соответствует максимальное значение функции принадлежности. Искомый вектор математических ожиданий параметров вычисляется с помощью метода центроидной дефазификации (приведения к четкости) с учетом корреляционной матрицы параметров.

В рамках данной работы протестированы оба подхода нечеткого объединения параметров физико-химических равновесий. Показано, что подходы, использующие нечеткую логику, могут применяться наравне со статистическими методами объединения параметров. Установлено, также, что нечеткое объединение параметров приводит к более адекватным результатам по сравнению с описанными выше статистическими подходами, например в том случае, когда ковариационные матрицы параметров, полученных в сериях параллельных измерений, приближаются к вырожденному виду.

1. Ю. В. Холин, А. В. Пантелеймонов, Л. П. Логинова. Объединение наборов параметров, полученных в нескольких сериях измерений и содержащих оценки низкой точности // Вісник Харківського університету. – 2001. – № 532. Хімія. Вип. 7(30). – С. 195-197.

2. Ю. В. Холин, С. А. Мерный, Д. С. Коняев, А. В. Пантелеймонов. Некоторые методические и вычислительные проблемы количественного физико-химического анализа / Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии. Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2007. – 675 с. С. 525-553.

СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ТА СОРБЦІОННІ СВОЙСТВА КООРДИНАЦІОННИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $Fe_2MO((CH_3)_3CCO_2)_6$ Полунин Р.А.,¹ Колотилов С.В.,¹ Кискин М.А.,² Кадор О.,³ Голцен С.,³ Уаб Л.,³ Еременко И.Л.,² Новоторцев В.М.,² Павлищук В.В.¹¹ *Институт физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины, просп. Науки 31, Киев, 03028 Украина, ingoldp@mail.ru*² *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект 31, 119991, ГСП-1, Москва, Российская Федерация*³ *Equipe Organometalliques et Materiaux Moleculaires, Sciences Chimiques de Rennes, UMR URI-CNRS 6226, Universite de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France*

Интерес к пористым координационным полимерам (ПКП) обусловлен возможностью их применения для создания сорбентов, материалов для селективного выделения определенных веществ из смесей и др. Особый интерес вызывают соединения, сочетающие разные физические свойства, например, нетривиальные магнитные свойства и способность сорбировать заданные субстраты. Один из перспективных подходов к созданию таких материалов заключается в связывании готовых поляядерных блоков мостиковыми лигандами, что дает возможность, в некоторой мере, прогнозировать топологию и магнитные свойства получаемого полимера.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния геометрических характеристик мостиковых лигандов, связывающих трехъядерные комплексы $Fe_2MO(Piv)_6$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Piv^- = (CH_3)_3CCO_2^-$), на структуру и сорбционные свойства полученных ПКП, в исследовании взаимосвязи между магнитными свойствами исходных поляядерных комплексов и полученных ПКП, а также изучении влияния десольватации ПКП на их магнитные характеристики.

Путем связывания трехъядерных пивалатов $Fe_2MO(Piv)_6$ полипиридиновыми лигандами – 4,4'-бипиридином, *транс*- и *цис*-4,4'-дипиридилэтиленом, 1,4-бис(4-пиридилэтинил)бензолом (bispe), 1,2-бис(4-пиридил)этаном (py_2Et) и бис(4-пиридил)пропаном синтезирован ряд координационных полимеров, структуры некоторых из них показаны на Рис. 1.

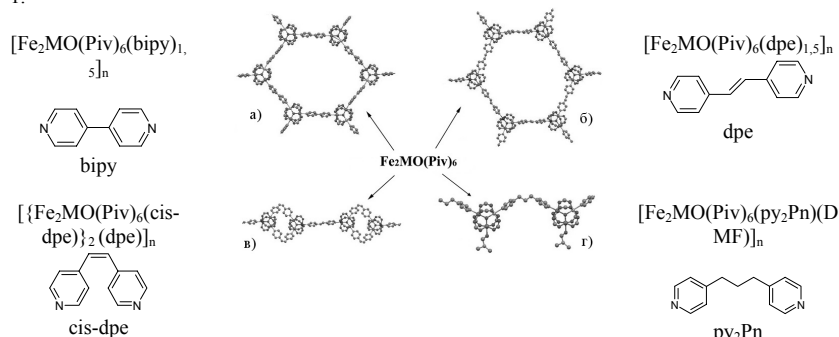


Рис. 1. Пористые (а, б) и непористые (в, г) координационные полимеры, полученные из трехъядерных пивалатов $Fe_2MO(Piv)_6(HPiv)_3$ (по данным РСТА, трет-бутильные группы не показаны)

Методом монокристалльного РСТА по результатам 6 экспериментов при разных температурах показано, что объем пор в $Fe_2CoO(Piv)_6(bipy)_{1.5}$ уменьшается от 30,3 до 25,9 % при уменьшении температуры от 296 до 120 К. Изучены изотермы сорбции H_2 , N_2 , *n*-гексана, *n*-октана, метанола и этанола ПКП $Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}$ ($L = bipy, dpe$). Найдено, что увеличение длины мостикового лиганда, связывающего трехъядерные блоки, не приводит к увеличению сорбционной емкости по N_2 и H_2 , но приводит к увеличению сорбционной емкости по этанолу. Показана зависимость сорбционной емкости ПКП от гидрофобности субстрата. Установлено, что различие магнитных свойств сольватированного и десольватированного образца $Fe_2CoO(Piv)_6(bipy)_{1.5}$ проявляется ниже 30 К, что может быть связано с различиями параметров спин-орбитального взаимодействия в ионе Co^{2+} .

Работа частично поддержана совместным проектом НАН Украины и РФФИ № 7/2Р.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО $Li_{1,05}Mn_2O_4$ А.В. Потапенко¹, С.И. Чернухин¹, И.В. Романова², С.А. Кириллов^{1,2}¹ *Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины**бул. акад. Вернадского, 38 а, Киев-03142, E-mail kir@i.kiev.ua;*² *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины**ул. ген. Наумова 13, Киев-03164, E-mail khain@ispe.kiev.ua*

Литий-марганцевая шпинель $Li_xMn_2O_4$ является дешевым и нетоксичным катодным материалом для литий-ионных химических источников тока по сравнению с ныне используемым кобальтитом лития $LiCoO_2$. Она обладает высоким потенциалом по отношению к литиевому электроду (3,0-4,5 В), а циклирование $Li_xMn_2O_4$ в области четырехвольтового плато соответствует теоретическая емкость 148 мАч/г. На практике эта величина недостижима, и экспериментальные емкости не превышают 120 мАч/г или ~80 % от теоретического значения, что во многом связано с несовершенством фазового состава. Улучшить электрохимические характеристики литий-марганцевых шпинелей удастся, используя составы с избыточным содержанием лития, обладающие высокой стабильностью по сравнению со стехиометрическим соединением $LiMn_2O_4$.

Одним из перспективных приемов синтеза литий-марганцевых шпинелей с улучшенной морфологией и электрохимическими свойствами является метод, в котором используются прекурсоры на основе цитратов. В настоящей работе речь идет о синтезе $Li_xMn_2O_4$ с $x=1,05$ посредством цитратного метода, о физико-химических свойствах полученного материала и электрохимических характеристиках изготовленных из него электродов.

Цитратные прекурсоры были получены из нитрата марганца-II, нитрата лития и лимонной кислоты в соотношении 1:2:6. Содержание лития и марганца в прекурсорах контролировали при помощи атомно-адсорбционного метода. Термическое разложение прекурсоров на воздухе и в атмосфере аргона изучали методом дериватографии. Удельную поверхность и пористость измеряли по изотермам адсорбции/десорбции азота. Фазовый состав образцов, морфологию и размер частиц исследовали, используя методы рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические (потенциодинамические и гальваностатические) измерения осуществляли на автоматизированном испытательном стенде.

В соответствии с данными дериватографии были найдены оптимальные режимы пиролиза прекурсоров и отжига получаемых кристаллических фаз. Обработка данных рентгеновской дифрактометрии по методу Дебая-Шеррера показывает, что размеры кристаллитов в образцах в зависимости от температуры отжига увеличиваются от 12 до 65 нм. С ростом температуры отжига удельная поверхность образцов уменьшается от 35 до 6 м²/г. Как следует из данных просвечивающей электронной микроскопии, с ростом температуры отжига увеличиваются не только размеры кристаллитов, но и агрегация частиц.

Согласно данным электрохимических исследований, добиться существенного увеличения удельной емкости полученных образцов не удастся. К примеру, емкость для образца шпинели, полученного термообработкой 700 °С на воздухе в течение 24 ч. составила 110-115 мАч/г. Тем не менее, циклирование в гальваностатическом режиме для данного образца показывает падение емкости не более, чем на 3,4% на 100 циклах. Это говорит о высокой стабильности материала при осуществлении заряд-разрядных циклов и об отсутствии его деградации. Кроме того, оказывается, что электроды, изготовленные из синтезированного материала, способны разряжаться большими токами (до 2200 мА/г), а потому перспективны для использования в литий-ионных химических источниках тока большой мощности.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ З УЧАСТЮ ТЕТРАРНИХ СПОЛУКТИПУ $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$, ДЕ $Me^I - Cu, Ag; Me^{III} - In, Cr$ Прий І.П.¹, Мотря С.Ф.¹, Поторій М.В.², Милян П.М.¹, Товт В.В.¹Ужгородський національний університет, НДІ ФХТТ¹, кафедра неорганічної хімії²,
i_prits@ukr.net

Сполуки $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$, де $Me^I - Cu, Ag; Me^{III} - In, Cr$ є ізоелектронними аналогами широко відомих сегнетоелектриків сімейства $Sn_2 P_2 S_6 (Me^{II} P_2 S(Se)_6)$. Схема їх формування може бути представлена як $- Me^{II} P_2 X_6 \rightarrow Me^I Me^{III} P_2 X_6$. Дослідження квазібінарних систем з участю тетрарних сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S(Se)_6$ проводяться з метою вивчення можливості утворення між ними твердих розчинів.

Дана робота присвячена дослідженню систем з участю деяких тетрарних сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S(Se)_6$, а саме: $CuInP_2(S_xSe_{1-x})_6$; $Cu_xAg_{1-x}InP_2S_6$; $Cu_xAg_{1-x}InP_2Se_6$; $AgInP_2(S_xSe_{1-x})_6$; $CuIn_xCr_{1-x}P_2S_6$.

Досліджувані системи за типами заміщення можна розділити на два типи: гомозарядне аніонне ($S \leftrightarrow Se$) та гомозарядне катіонне заміщення ($Ag \leftrightarrow Cu$ та $In \leftrightarrow Cr$).

Система $CuInP_2(S_xSe_{1-x})_6$ характеризується перитектичною взаємодією між обмеженими твердими розчинами на основі вихідних сполук.

Для системи $Cu_xAg_{1-x}InP_2S_6$ спостерігається обмежена взаємна розчинність сполук з перитектичним перетворенням твердих розчинів, а в системах $Cu_xAg_{1-x}InP_2Se_6$ і $AgInP_2S_xSe_{1-x}$ – утворення неперервного ряду твердих розчинів.

Система $CuIn_xCr_{1-x}P_2S_6$ характеризується евтектичним типом взаємодії із широкою областю твердих розчинів утворення на основі $CuCrP_2S_6$.

Проаналізувавши фактори, що визначають імовірність утворення твердих розчинів можна констатувати:

1. Області твердих розчинів на основі селенідів більші ніж на основі сульфідів ($CuInP_2S_xSe_{1-x}$) тому що, очевидно, вирішальним фактором є характер кристалічної структури компонентів системи – більш стійкою є гексагональна на основі селену ніж моноклінна на основі сірки.

2. Перитектична взаємодія спостерігається в системах, в яких вихідні компоненти характеризуються великою різницею у температурах плавлення ($Cu_xAg_{1-x}P_2S_6$).

3. Як правило, тверді розчини реалізуються в більшій мірі на основі матриць з меншим розміром компонентів, через те, що заміщуючий більш крупний за розміром компонент дещо розширяє структуру, але при цьому вона заміщується стійкою. В іншому випадку при заміщенні атомів більшого розміру атомами меншого відповідні компоненти опиняються у занадто вільному просторі, що призводить до нестійкості структури в цілому і її руйнуванню.

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕВТЕКТИЧНОГО ФТОРЦИРКОНАТНОГО РОЗПЛАВУ НА РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Пшеничний Р.М., Омельчук А.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
03680, Київ-142, проспект Палладіна, 32/34
E-mail: Pshenychnyi@gmail.com

У даному повідомленні представлені результати досліджень розчинності La_2O_3 , Sm_2O_3 та Ho_2O_3 в евтектичних сумішах систем $LiF - ZrF_4$, $NaF - ZrF_4$ і $KF - ZrF_4$ у температурному інтервалі 873 – 1073 К. Кількісні та якісні закономірності даного процесу представляють не тільки науковий, але й практичний інтерес, зокрема для отримання рідкісноземельних металів і сплавів, переробки відпрацьованого ядерного палива, вибору складу паливних композицій ядерних реакторів нового покоління.

Дослідження виконані методами ізотермічного насичення з наступним визначенням елементів методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), ДТА та рентгенофазового аналізу.

Аналіз отриманих результатів показав, що розчинність досліджених оксидів залежить не тільки від природи РЗЕ, що їх утворюють, але й від природи катіонів металів, що входять до складу бінарних сумішей розплавів-розчинників. З наведених на рис. 1 даних видно, що у всіх досліджених розплавах-розчинниках розчинність оксидів РЗЕ збільшується як зі збільшенням радіуса катіону Ln^{3+} , так і зі зменшенням радіуса катіону лужного металу, що входить до складу бінарної фторидної суміші. При температурах вище 973 К розчинність оксидів у фторцирконатних сумішах зменшується в такій послідовності ($LiF - ZrF_4$) - ($NaF - ZrF_4$) - ($KF - ZrF_4$).

Розчинення оксидів РЗЕ в іонних розплавах, в певній мірі, можна аналізувати з позиції електронної теорії кислот та основ Льюїса. Згідно останньої катіони РЗЕ по відношенню до аніонів кисню є кислотами. Для кількісної оцінки "кислотності" катіонів було використано параметр, кислотної сили катіону (Zhang Y. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3889):

$$Z = p - 7,7\chi + 8,$$

де $p = \frac{z}{r^2}$ – поляризуєча сила катіону (z – заряд катіону, r – радіус катіону); χ – електронегативність.

Даний параметр враховує як іонну, так і ковалентну складові в енергії зв'язку $M - O$. Обробка отриманих результатів показала, що існує певна кореляційна залежність між кислотною силою катіону і розчинністю оксидів РЗЕ в бінарних фторцирконатних розплавах. Зі збільшенням "кислотності" катіону металу, розчинність відповідного оксиду зменшується.

Катіони, що входять до складу розплавів-розчинників, відповідно теорії кислотно-основних взаємодій також є свого роду "кислотами" по відношенню до оксидів, що розчиняються. Отже, міру їхнього впливу на розчинність Ln_2O_3 можна оцінити відповідно до запропонованого критерію Z . Оскільки до складу розплаву розчинника входить два катіона, ефективний параметр Z_{eff} розраховували за правилом адитивності.

З отриманих даних видно, що "кислотна сила" бінарних фторцирконатних сумішей закономірно збільшується при зменшенні радіуса катіону лужного металу, що входить до їх складу. Розчинність оксидів Ln_2O_3 при цьому зростає. Отримані результати дають підставу вважати, що електричне поле катіонів розплаву-розчинника також впливає на розчинність оксидів РЗЕ, причому розчинність тим вище, чим більше поляризуєча сила катіону.

Методом рентгенофазового аналізу придонних осадів були визначені продукти взаємодії розплаву-розчинника з оксидом. На рентгендифракційних спектрах були ідентифіковані продукти взаємодії. У всіх системах виявлені такі сполуки як LnF_3 , $LnOF$, $ZrOF_2$ та $MLnF_2$ (де $Ln - La, Sm, Ho; M - Li, Na, K$). Причому кількість LnF_3 помітно зменшується зі збільшенням порядкового номера рідкісноземельного елемента.

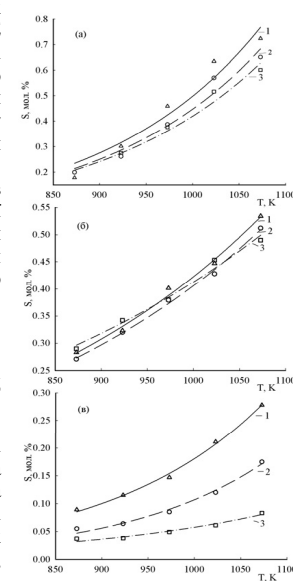


Рис. 1. Температурна залежність розчинності оксидів РЗЕ (1 – Ho_2O_3 ; 2 – Sm_2O_3 ; 3 – La_2O_3) у фторцирконатних розплавах (а – $LiF - ZrF_4$; б – $NaF - ZrF_4$; в – $KF - ZrF_4$)

**РОЛЬ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ЦИТРАТНОМ СИНТЕЗЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**И.В.Романова¹, С.А.Кириллов^{1,2}¹Институт сорбции и проблем эндэкологии НАН Украины
ул. ген. Наумова 13, Киев-03164, E-mail khain@ispe.kiev.ua;²Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
бул. акад. Вернадского, 38 а, Киев-03142, E-mail kir@i.kiev.ua

Начало использования цитратного метода синтеза было положено патентом Печини [1] в 1967 году. Суть метода заключалась в получении хелатных соединений металлов с оксикарбоновой кислотой и многоатомным спиртом, первоначальная термическая обработка которых приводила к образованию полимерной смолы (стекла). Дальнейшая термообработка стекла разрушала органическую часть соединения, и соответствующие материалы получались при температурах значительно меньших, чем необходимы, например, при твердофазном синтезе.

Многочисленные последователи расширили область использования метода Печини с титанатов и ниобатов щелочно-земельных металлов на синтез практически любых функциональных оксидных материалов. В качестве реагентов чаще всего использовали лимонную кислоту и этиленгликоль в различных соотношениях, часто необоснованных. Немногие авторы вообще исключили этиленгликоль из синтеза, не объясняя причин, либо утверждая, что его введение не влияет на структурные характеристики материалов.

Получая оксидные материалы цитратным методом без этиленгликоля [2,3], мы подобрали оптимальные соотношения компонентов и режим термообработки, применение которых приводит к получению наноразмерных материалов с хорошо развитой пористой структурой. Целью данного исследования является выяснение роли этиленгликоля в синтезе и его влияния на морфологию получаемых оксидов.

Был синтезирован ряд соединений на основе солей цинка, лимонной кислоты и этиленгликоля в различных соотношениях. Препараты изучены методом дериватографии, что позволило определить минимальную температуру, необходимую для разложения их до оксидов. Для определения размера кристаллитов использован метод рентгенофазового анализа. Морфология полученных оксидов изучена методом низкотемпературной десорбции азота.

Сделан вывод, что введение этиленгликоля неблагоприятно влияет на морфологию частиц ZnO. Температура разложения прекурсора до оксида и размер кристаллитов увеличиваются, удельная поверхность образцов уменьшается, а доля пор большего размера возрастает (в сравнении с образцом, полученным без этиленгликоля). По-видимому, этот эффект связан не только с увеличением общего количества вводимых реагентов, но и с образованием прочных связей между этиленгликолем и лимонной кислотой.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что использование этиленгликоля в цитратном синтезе может быть оправдано в случае необходимости получения частиц, покрытых слоем углерода, либо для предотвращения кристаллизации хелатов металлов.

Литература:

1. Пат. 3330697 US Cl. 117-215США. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini M.P. – N 304434; Заявл 26.08.1963; Опубл. 11.07.1967. – 8 с.
2. Kirillov S. A., Romanova I. V., Farbun I.A. Synthesis of mixed oxides using polybasic carboxylic hydroxy- and amino-acid routes: problems and prospects // NATO-CARWC "New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems". – 2006. – P.495-504.
3. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Свойства наноразмерного оксида цинка, полученного из лимоннокислых растворов // Вопросы химии и химической технологии. - 2008. - №6. – С.130-134.

НАНОКОМПОЗИТЫ РУТЕНИЯ ИЗ ЕГО КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ИОН-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Савчук А.В., Кочетова С.А., Буряк Н.И., Малышев В.В

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Акад. Палладина 32/34, 03680, ГСП, Киев-142, Украина, anastasavchuk@mail.ru

Ионы рутения вводили в исследуемый расплав карбамид- NH_4Cl (16,8 мол.%) путем растворения соли RuCl_3 , предварительно высушенной в вакууме при 70-80°C. Хорошая растворимость RuCl_3 в карбамид-хлоридном расплаве позволила обеспечить необходимую концентрацию ионов металла ($2;3;5;5 \cdot 10^{-3}$ моль/см³). Для определения состава и структуры расплава использовали спектроскопические методы. В результате снятия электронных спектров (ЭСП) были зафиксированы полосы переноса заряда, которые характеризуются максимумами при 30000 см⁻¹ и 23000 см⁻¹, что соответствует образованию аммиачных комплексов Ru(III). Подтверждением образования аммиачных комплексов Ru(III) являются ИК спектры охлажденного расплава, на котором были зафиксированы частоты колебаний, отражающие связь Ru-NH₃ при: 3300 см⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$; 1620 см⁻¹ - $\sigma_{\text{as}}(\text{H-N-H})$; 1400 см⁻¹ - $\nu_{\text{as}}(\text{C-N-Ru})$; 550 см⁻¹ и 480 см⁻¹ - $\nu(\text{Ru-N})$. Исходя из результатов спектроскопических исследований установили образование комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ в карбамид-хлоридном расплаве при растворении в нем хлорида рутения. Данный комплекс является электроактивным, на катодной ветви циклограммы фиксируется процесс восстановления ионов рутения. при потенциале -0,5В. Стационарный электролиз при потенциале катодного пика приводит к образованию на поверхности инертной основы (Pt, Cu, Mo) гальванического покрытия. Покрытие равномерное, хорошо сцепленное с подложкой, светло-серое, мелкокристаллическое, полублестящее, толщиной 10 мкм. Размер частиц находится в пределах 200-300 нм.

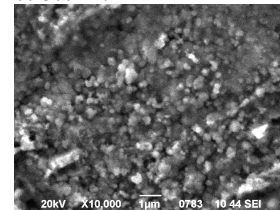


Рис.1 Микрофотография Ru покрытия из расплава карбамид- NH_4Cl - RuCl_3 (GEOL-JSM-6490LV)

Ионы рутения вводили в исследуемый расплав ацетамид- NH_4Cl (12,3 мол.%) путем химического растворения соли RuCl_3 ($2;3;5;5 \cdot 10^{-3}$ моль/см³). Методами спектроскопических исследований (ЭСП и ИК) было установлено, что в ацетамид-хлоридном расплаве аналогично, как и в карбамид-хлоридном образуется аммиачный комплекс Ru(III). Полосы переноса заряда, которые наблюдаются на электронных спектрах поглощения в расплаве ацетамид- NH_4Cl характеризуются максимумами при 30000 см⁻¹ и 28000 см⁻¹. Положение полос на ЭСП соответствует координационному соединению типа $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. В ацетамид-хлоридном расплаве на электронных спектрах фиксируется связь рутения с кислородом. На ИК спектре были зафиксированы частоты колебаний, отражающие наличие связи Ru-NH₃ при: 3200 см⁻¹ - $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$; 1620 см⁻¹ - $\sigma_{\text{as}}(\text{H-N-H})$; 1350 см⁻¹ - $\sigma_{\text{s}}(\text{H-N-H})$; 550 см⁻¹ и 475 см⁻¹ - $\nu(\text{Ru-N})$, $\nu(\text{N-Ru-N})$ -279 см⁻¹.

Восстановление электроактивного комплекса протекает при потенциале катодного пика при -0,25В. После длительного электролиза можно осадить гальваническое покрытие толщиной 8 мкм. Покрытие мелкокристаллическое, с размером отдельных частиц приблизительно 300 нм, с хорошей адгезией к основе (Pt, Cu, Mo), полублестящее.

Таким образом, ацетамид-хлоридный расплав так же, как и карбамид-хлоридный могут быть использованы для изучения механизма и кинетики электрохимического растворения рутения, комплексообразования образовавшихся ионов с компонентами расплава и катодного восстановления комплексных ионов Ru на различных металлических основах. Варируя время электролиза, силу тока, а также использованием органических ПАВ можно не только увеличить толщину покрытия до 12,5 мкм, но и улучшить качество покрытия (получить полублеск).

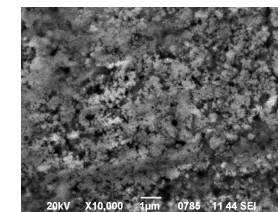


Рис.2 Микрофотография Ru покрытия из расплава ацетамид- NH_4Cl - RuCl_3 (GEOL-JSM-6490LV)

СЕДИМЕНТАЦІЙНЕ ОСАДЖЕННЯ МОНОДИСПЕРСНИХ ФРАКЦІЙ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdTe З КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Савчук О.А., Тріщук Л.І., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Мазарчук І.О., Морозовська В.Й.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України,
м. Київ, пр. Науки 41, savchuk-olja@rambler.ru**АССОЦИАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ПАР И ТРОЙНИКОВ В РАСТВОРАХ LiClO₄, NaClO₄ и NaI В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ АЦЕТОНА**

Серикова Ю.Ю., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н., Сергеева И.А., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
г. Харьков, пл. Свободы, 4, 61077, Украина
Valentina.G.Panchenko@univer.kharkov.ua

Колоїдні квантові точки (КТ) – це нанокристали, покриті стабілізатором, які можна отримати за допомогою як фізичних, так і хімічних методів. Фізичні методи забезпечують високий ступінь контролю параметрів системи, але складні у виконанні і вимагають громіздкого і вартісного обладнання. Хімічні методи, зокрема колоїдний синтез, є набагато простішими. При такому синтезі для запобігання агрегації частинок використовують стабілізатор, який повинен утворювати міцні зв'язки з поверхнею нанокристала і проявляти спорідненість із розчинником. Останнім часом великий інтерес дослідників викликають КТ халькогенідів кадмію, які є перспективним матеріалом для створення приладів мікроелектроніки нового типу за рахунок прояву квантово-розмірних ефектів. Найбільше ці ефекти виражені для CdTe у зв'язку із великим борівським радіусом екситона ($a_B = 7,5$ нм, для порівняння – для CdSe $a_B = 5,4$ нм [1]). Проте серед нанорозмірних халькогенідів кадмію CdTe є найменш дослідженим. Це пов'язано зі складністю отримання його колоїдних розчинів, зумовлену тенденцією сполук Te(II) до розпаду та їх високою токсичністю [2, 3].

З огляду на все вище сказане метою даної роботи було вивчення закономірностей отримання монодисперсних колоїдних розчинів НК CdTe шляхом седиментаційного осадження фракцій з вихідного колоїдного розчину.

Синтез НК проводили шляхом осадження йонів кадмію йонами телуру в тригорлому реакторі об'ємом 500 мл, оснащеному електромагнітною мішалкою, термометром, перегородками і клапанами. Більш детально методика синтезу і умови стабілізації описані нами в роботах [4, 5]. КТ CdTe, отримані за такою методикою, характеризуються високим рівнем полідисперсності системи. Встановлено, що в отриманому розчині містяться частинки розміром від 2 до 10 нм. Монодисперсні КТ строго заданих розмірів можна отримати лише шляхом подальшого фракціонування вихідного колоїдного розчину.

Нами проведено седиментаційне осадження отриманих колоїдних КТ CdTe по фракціях різного розміру шляхом поступового додавання ізопропілового спирту (ІПС) при постійному перемішуванні до появи опалесценції. Подальше розділення фаз проводили за допомогою центрифугування. Змінюючи швидкість центрифугування від 300 до 8000 хв⁻¹ і проводячи багаторазове йон-селективне осадження ІПС, вдалося розділити вихідний колоїдний розчин КТ CdTe на 4 фракції із незначним розкидом за розмірами.

Для різних фракцій по мірі збільшення розмірів КТ CdTe чітко спостерігається поступовий батохромний зсув смуг фотолюмінесценції, що узгоджується із даними оптичного поглинання і є результатом розмірної залежності величини забороненої зони (квантово-розмірний ефект).

Показано, що зразки залишаються стабільними принаймні протягом 12 місяців їх зберігання. Однак відмічено деякі зміни оптичних властивостей КТ у часі, зокрема, зсув піка емісії в синю область, що, очевидно, пов'язано із зміною геометрії КТ. Отримані монодисперсні фракції НК CdTe використовували для інкорпорації в твердотільні полімерні, кристалічні та аморфні матриці.

1. A.D. Yoffe. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // *Adv. Phys.* – 1993, 42. – P. 173–262.

2. A.L. Rogach. Nanocrystalline CdTe and CdTe(S) Particles: Wet Chemical Preparation, Size-Dependent Optical Properties and Perspectives of Optoelectronic Applications // *Mater. Sci. Eng. B* – 2000, 69. – P. 435–440.

3. T.Rajh, O.I.Micic, and A.J. Nosik, Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots // *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(46). – P. 11999–12003.

4. O.A. Savchuk, L.I. Trishchuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, S.M. Kalytchuk. Synthesis of quantum dots of cadmium telluride and its embedding in a gelatinous matrix // *proc. of 3rd Int. Conf. "Crystal materials '2010"* (ICCM '2010), May 31 – June 3, 2010, Kharkiv, Ukraine : program and abstract book. – 2010. – P. 92.

5. О.А. Савчук. Оптимізація методики синтезу нанокристалів CdTe з водних розчинів солей кадмію // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання”, 5-7 жовт. 2010 р.: тези доп. – Київ, 2010. – С. 64-65.

Изучение электролитных растворов в растворителях, имеющих низкую диэлектрическую проницаемость, вызывает особый интерес с точки зрения исследования процессов ионной ассоциации с образованием не только ионных пар, но и более сложных агрегатов. Для изучения этих процессов наиболее универсальные возможности предоставляет кондуктометрия благодаря высокой чувствительности к изменению концентрации проводящих частиц даже в довольно разбавленных растворах.

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование электрической проводимости LiClO₄, NaClO₄ и NaI в смешанных растворителях на основе ацетона (ацетон-хлороформ, ацетон-диоксан, ацетон-гексан) с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \leq 12$) в интервале концентраций электролита $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ при температуре 298.15 К.

Обработку полученных экспериментальных данных проводили с использованием уравнения концентрационной зависимости электрической проводимости Ли-Уитона для сложноассоциированных электролитов по авторской методике [1-3]. При обработке кондуктометрических данных учитывали образование как ионных пар (ур. (1)), так и ионных тройников (ур. (2, 3)):

$$[K^+]_s + [A]_s = [K^+A]_s, \quad K_A, \quad (1)$$

$$[K^+]_s + [K^+A]_s = [K^+AK^+]_s, \quad K_T^+, \quad (2)$$

$$[A]_s + [K^+A]_s = [AK^+A]_s, \quad K_T^-. \quad (3)$$

Анализ результатов показал, что значение предельной молярной электрической проводимости возрастает с ростом мольной доли компонента с низкой диэлектрической проницаемостью, что может быть обусловлено уменьшением вязкости растворителя. Установлено, что в зависимости от состава смешанного растворителя отношение суммарной предельной молярной проводимости тройников и ионов изменяется в пределах $0,54 \div 0,96$, а не равняется постоянной величине равной 1/3 или 2/3, как это часто используется в литературе для упрощения расчетов.

Константы ассоциации ионов в ионные пары (K_A) несколько возрастают с понижением диэлектрической проницаемости, что обусловлено превалированием электростатического вклада в ионную ассоциацию. Константы ассоциации ионов с образованием ионных тройники ($K_T^+ = K_T^- = K_T$) на 2-4 порядка меньше констант ассоциации ионов с образованием ионных пар и мало изменяются с изменением диэлектрической проницаемости растворителя.

В работе выполнена проверка применимости существующих теоретических выражений для констант образования ионных тройников, включая уравнение Дельсигноре-Фарбера-Петруччи, для исследованных систем растворитель-электролит.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Калугин О.Н., Панченко В.Г. // *Ж. физ. химии.* – 2003. – Т.77, №8. – С. 1463 – 1467.
2. Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н. // *Ж. физ. химии.* – 2005. – Т.79, № 4. – С.734 – 739.
3. О.Н. Калугин, В.Г. Панченко, А.П. Долгарева и др. // *Ж. физ. химии.* – 2008. – Т. 82, № 9. – С. 1480-1483.

Скриптун И.Н.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
03680, Украина, г. Киев-142, пр. Палладина, 32/34,
e-mail: igor.skryptun@gmail.com

Области практического использования ионных расплавов довольно обширны и разнообразны. Сюда относятся получение и рафинирование металлов, получение неметаллов, металлические покрытия, обработка поверхностей, высокотемпературные химические источники тока, выращивание монокристаллов, синтез наноматериалов, применение как среды для проведения неорганических и органических реакций, и т.д. Это обусловлено рядом свойств, таких как, возможность растворять большинство неорганических и органических соединений, возможность получать соединения со степенями окисления недоступными в водных растворах, высокие скорости проведения химических реакций. Одними из таких систем являются расплавы гидроксидов щелочных металлов.

В данной работе представлена попытка проследить взаимосвязь кислотно-основных свойств системы гидроксидный расплав – растворенный оксид металла (M_xO_y) и величины растворимости оксида M_xO_y .

Процессы, протекающие при растворение оксидов металлов в гидроксидных расплавах, по своей сути являются кислотно-основными взаимодействиями.

В соответствии с принятыми представлениями Льюка-Флуда кислотно-основные свойства компонентов данных расплавов могут быть оценены активностью ионов O^{2-} . В связи со сложностью экспериментального определения данной величины были предприняты попытки априорной оценки этих свойств соединений на основе некоторых энергетических характеристик составляющих их атомов. В частности, для этого используются величины электроотрицательности (ЭО). Так, согласно Малликену, квантовые расчеты приводят к выражению, в котором ЭО атома находится как полусумма первого потенциала ионизации и средства к электрону. В работах Л.М. Витинга [1] предложено для характеристики кислотно-основных характеристик системы расплав – растворенное вещество использовать значения средней орбитальной электроотрицательности (СОЭО) по Малликену для молекул, ионов, радикалов, вычисляемой по правилу аддитивности:

$$\bar{\chi} = \sum n_i \chi_i / \sum n_i, \quad (1)$$

где χ – орбитальная ЭО атома, n – число атомов данного вида в формульной единице молекулы (иона, радикала). При анализе зависимости растворимости оксидов металлов в расплавах щелочей используют величины абсолютной разности СОЭО ($|\Delta\bar{\chi}|$). На рис.1 представлена зависимость растворимости оксида магния и оксида свинца (II) в расплавленных гидроксидах щелочных металлов от значений $|\Delta\bar{\chi}|$.

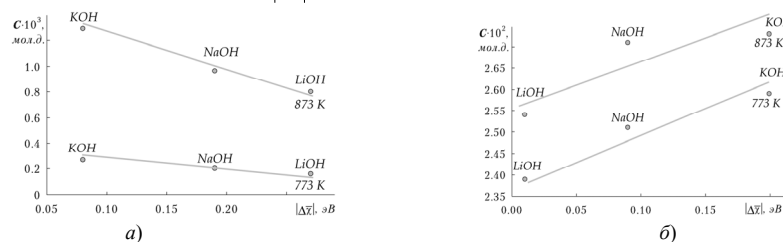


Рис.1. Взаимосвязь растворимости оксидов MgO (а) и PbO (б) в расплавах щелочей и значений $|\Delta\bar{\chi}|$.

Как видно из приведенных данных, наблюдается снижение растворимости MgO с ростом значения $|\Delta\bar{\chi}|$. Такая зависимость характерна для систем без химического взаимодействия при растворении оксида в расплаве. В случае с PbO наблюдается возрастание растворимости с ростом $|\Delta\bar{\chi}|$, что характерно для систем с химическим взаимодействием при растворении оксидов в расплавах.

Литература.

1. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. – 221

с.

Степанова Л.И., Бодрых Т.И., Свиридова Т.В.

НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск
220030, Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, 14, НИИ ФХП БГУ, e-mail: stepanova@bsu.by

В докладе приводятся сведения о размерных, структурно-морфологических характеристиках и фазовом составе высокодисперсных оксидов WO_3 , MoO_3 и $W_xMo_{1-x}O_3$ в зависимости от условий их синтеза.

Ультрадисперсные частицы триоксидов вольфрама (молибдена) синтезировали из водных растворов соответствующих кислот, получаемых методом ионного обмена между растворами солей этих металлов и сильнокислотным катионитом. Образцы MoO_3 получали путем термообработки растворов молибденовой кислоты в различных условиях. Золи WO_3 формировали при механическом, термическом или ультразвуковом воздействии на гели вольфрамовой кислоты, образующиеся при хранении растворов последней. Для синтеза оксидов обоих металлов использовали также приемы гидротермального воздействия (ГТВ) на растворы соответствующих кислот при давлении 2-20 атм. В зависимости от условий синтеза частицы WO_3 характеризовались разнообразной формой (в виде четко ограниченных кубиков, игл, снежинок и т.д.), их размеры варьировались от 10-50 нм до 3-5 мкм. Анализ зависимости структурных, размерных и морфологических характеристик дисперсного MoO_3 от условий его получения позволил предложить методику двухстадийного синтеза: кратковременный нагрев концентрированного раствора полимолибденовой кислоты – разбавление – последующий продолжительный нагрев. С использованием такой схемы получен широкий набор ультра- и микродисперсных частиц MoO_3 с формой, близкой к сферической, в виде правильных параллелепипедов (с размерами 30-250 нм и 1-10 мкм соответственно) или игольчатых микрочастиц. Сопоставление данных термографического и рентгенофазового исследований и ИК-спектров позволило сделать вывод, что при механических способах диспергирования состаренного в естественных условиях геля вольфрамовой кислоты образуется дигидрат $WO_3 \cdot 2H_2O$, а в случае ГТВ – смесь безводного WO_3 и $WO_3 \cdot 0,33H_2O$. Полученные в разных условиях образцы триоксида молибдена представляли собой смесь гексагонального безводного MoO_3 и моноклинного дигидрата $MoO_3 \cdot 2H_2O$, причем содержание безводной модификации колебалось в пределах 60-80 %.

Высокодисперсные смешанные оксиды (СО) вольфрама и молибдена, стехиометрический состав которых варьировался в широких пределах, синтезировались из прекурсоров, полученных ионным обменом из смеси растворов вольфрамата и молибдата щелочного металла, взятых в разных соотношениях, или из прекурсоров, получаемых подкислением растворов солей этих металлов (до или после смешивания). В первом случае наиболее важными факторами, определяющими фазовый состав и гранулометрические характеристики синтезированных СО, являлись соотношения концентраций солей W и M и способ воздействия на прекурсор, способствующий выделению твердой фазы. При превалировании в прекурсоре соединения одного из тугоплавких металлов формировался смешанный оксид на основе структуры твердого раствора, кристаллизующегося по типу одной из кристаллических модификаций оксида именно этого металла. При равном содержании соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре продуктом реакции являлся смешанный оксид состава $W_{0,4}Mo_{0,6}O_3$.

Синтезированные частицы имели веретенообразную форму, их размеры определялись способом воздействия на прекурсор и увеличивались с ростом содержания Mo в продукте реакции в 2-3 раза, достигая 1 мкм в длину и 200-300 нм в ширину. Во втором случае наряду с составом исходного раствора, используемого для получения прекурсора, на стехиометрический состав, размеры и форму частиц высокодисперсного СО влияли также концентрация применяемых в синтезе исходных вольфрамата и молибдата, наличие или отсутствие стадии термостатирования растворов-прекурсоров, а также концентрация вводимой кислоты. Получаемые данным методом СО в зависимости от соотношения W и Mo представляли собой мелкокристаллическую фазу смешанного оксида $W_{0,5}Mo_{0,5}O_3$, фазу твердого раствора замещения на основе структуры моногидрата вольфрама $WO_3 \cdot H_2O$ либо моноклинного MoO_3 . Частицы СО, формируемые в процессе синтеза по данной методике, имели форму игл, балок, параллелепипедов, кубиков, могли быть неопределенной формы, а их размеры колебались в пределах от 10-50 нм до 10 и более мкм. При ГТВ фазовый состав СО в использованных условиях определялся только относительным содержанием вольфрама и молибдена в прекурсоре, а форма и размеры частиц – еще и используемым в синтезе давлением. Из прекурсора, содержащего 20-95 мол.% вольфрама формировался СО, представляющий собой твердый раствор замещения $(W,Mo)O_3 \cdot 0,33H_2O$ на основе структуры кристаллогидрата $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ с примесью небольшого количества фазы гексагонального поливольфрамата $Me_x^I W^{VI} O_3$; при содержании вольфрама 5 мол. % – СО представлял собой фазу твердого раствора $(W,Mo)O_3$ со структурой орторомбического безводного триоксида молибдена, в которой часть атомов молибдена замещена атомами вольфрама. Форма и размеры (от 20-25 нм до 7-8 мкм) частиц при ГТВ определялись соотношением соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре и методом получения последнего.

СИНТЕЗ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ

Субанаків А.К.¹, Базаров Б.Г.¹, Пильнева Н.А.²,
Рожков А.Ф.², Непомнящих А.И.³, Базарова Ж.Г.¹

¹ Учреждение Российской академии наук Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8. e-mail: jba@binm.bsnet.ru

² Учреждение Российской академии наук институт минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск, пр. Коптюга, 3

³ Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.

Кристаллы боратов CsLiB₆O₁₀ (CLBO), β-BaB₂O₄ (BBO), CsB₃O₅ (CBO), K₂Al₂B₂O₇ (KAB) и LiB₃O₅ (LBO) [1] являются перспективными преобразователями лазерного излучения в УФ области. CBO кристаллизуется в орторомбической пространственной группе P2₁2₁2₁, с размерами элементарной ячейки: a=6.213, b=8.521, c=9.170 Å, Z=2, d=3.357 г/см³, плавится конгруэнтно при 821.4°C. Благодаря наличию большого эффективного НЛО коэффициента и малого угла отхода в УФ области, эффективность лазерного излучения кристаллов CBO при генерации третьей гармоники Nd:YAG значительно больше, чем эффективность лазерного излучения кристаллов LBO [2]. Для CBO необходимо разработать технологию выращивания высококачественных кристаллов. CLBO кристаллизуется в тетрагональной структуре с пространственной группой, I 4̄2d с параметрами элементарной ячейки a=10.494 Å и c=8.939 Å, Z=4 [3], плавится конгруэнтно при температуре 843°C и имеет превосходные оптические свойства для четвертой и пятой генерации гармоник лазера Nd:YAG. К сожалению, монокристаллы CLBO гигроскопичны, что приводит к растрескиванию. Одно из перспективных направлений оптимизации свойств материала является легирование, поэтому целью настоящей работы явилось выращивание высококачественных кристаллов CsB₃O₅, CsLiB₆O₁₀, CsLiB₆O₁₀:Al и CsLiB₆O₁₀:Al,Rb.

Для определения области кристаллизации CLBO методами РФА и ДТА построены фазовые диаграммы систем LiB₃O₅-CsB₃O₅ и CsLiB₆O₁₀-CsLiMoO₄.

Оптимальный состав для роста CBO кристаллов: Cs₂O-3B₂O₃-Cs₂O-3MoO₃ с мольным отношением от 3:2 до 2:1 и Cs₂O-3B₂O₃-Cs₂O-V₂O₅ – от 3:2 до 1:1. Температурный интервал от 660-630°C, температура охлаждения от 0.5 до 2°C/день, время роста от 18-35 дней. В результате получены прозрачные кристаллы без видимых дефектов. Максимальный размер кристаллов составил 15x18x15 мм³. Кристаллы CLBO и выращивались из расплавов систем Li₂O-Cs₂O-B₂O₃-MoO₃ и Li₂O-Cs₂O-B₂O₃-NaF методом снижения температуры без вращения и вытягивания. Скорость снижения температуры составляла 1-2°C в сутки. Выращенные кристаллы CLBO:Al оптически прозрачны, без видимых трещин и включений, и при годовой выдержке кристалл не изменился (в массе и прозрачности). Кристалл CsLiB₆O₁₀, легированный 5 мол.% Al и Rb выращивался методом TSSG из раствора в расплаве на затравку из ранее выращенного CsLiB₆O₁₀, в качестве растворителя использовали CsLiMoO₄ и NaF. Шихта расплавлялась малыми порциями при 850°C, гомогенизировали при температуре 900°C в течение суток. Температура насыщения была достигнута ступенчатым понижением температуры печи с шагом 10°C. Далее скорость охлаждения составила ~1°C/сутки до 770°C. В результате была выращена поликристаллическая друза из монокристаллов.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН №34.

Список литературы

1. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yoke Khin Yap, Kamimura T. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // Materials Science and Engineering. – 2000. – V.30. – P. 1-54.
2. Feng Chang, Peizhen Fu, Yicheng Wu, Guojun Chen, Zijie Xu, Chuangtian Chen. Growth of large CsB₃O₅ crystals // J. Cryst. Growth. – 2005. – V.277. – P.298-302.
3. Gihan Ryu, Choon Sup Yoo, Thomas P.J. Han, Hugh G. Gallagher. Growth and characterisation of CsLiB₆O₁₀ (CLBO) crystals // J. Cryst. Growth. – 1998. – V.191. – P. 492-500.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОПАТИТОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Тарасенко С.А., Нечипоренко А.В., Зинченко В.Ф.

Физико-химический институт им. А.В. Бонатского НАН Украины,
86 Люстдорфская дорога, Одесса, 65080, Украина, e-mail: svetata@ukr.net

Кальциевые апатиты являются минеральной составляющей костной ткани позвоночных, что делает перспективным направление по разработке новых методов синтеза апатитов и их исследование. Синтезированные апатиты применяют в качестве биоактивного материала в медицине и в стоматологии. Проанализированы основные методы получения апатитов. При твердофазном синтезе получают грубодисперсный порошок, что позволяет получить пористую, но непрочную керамику. Синтез апатитов в водных растворах приводит к тонкодисперсным продуктам с низкой кристаллическостью. Для получения подходящего продукта, который нашел бы широкое применение в качестве биокерамики, разработан синтез фтороapatитов в солевых расплавах. Данный способ получения апатитов позволяет получить наноразмерные продукты с высокой кристаллическостью.

В работе представлены данные о синтезе СаФАП, проведенного в расплавах NaCl-KCl, Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃, NaNO₃-KNO₃ при 700, 500 и 350 °С, соответственно. Данные рентгеновского фазового анализа подтвердили получение СаФАП во всех образцах. Методом ИК спектроскопии в синтезированных образцах обнаружено наличие CO₃-групп, что повышает биоактивность и биосовместимость апатитов. Химическим анализом установлено, что наличие кислорода либо OH групп в исходных компонентах способствует снижению содержания ионов F⁻ в структуре СаФАП. Установлено, что кальциевый фтороapatит, синтезированный в инертной атмосфере, обладал розовой окраской, обусловленной наличием F-центров. По данным химического анализа, содержание ионов F⁻ в СаФАП, синтезированном на воздухе, меньше, чем в апатите, полученном в инертной атмосфере.

С целью увеличения содержания ионов F⁻ в структуре СаФАП и выяснения механизма протекания реакции, проведен синтез фтороapatита из двух компонентов - СаF₂ и NaPO₃ - твердофазным методом. По данным РФА, в результате синтеза на воздухе получен СаФАП, а также фаза неидентифицированного соединения, которая остается после отмывания водой. По данным ИК спектроскопии, происходит уширение главных полос колебаний, характерных для Р-О связей в РО₄-группе, что вызвано наноразмерностью частиц. Наличие наноразмерных частиц подтверждено электронными микрофотографиями полученными на растровом электронном микроскопе (Рис.).

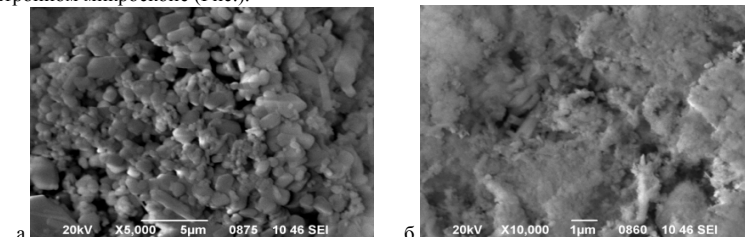


Рисунок. Электронные микрофотографии образцов СаФАП:

а – синтез в расплаве NaCl-KCl, б - синтез в расплаве NaNO₃-KNO₃

Для СаФАП, синтезированного в карбонатном расплаве, с помощью рэлеевского рассеяния разбавленных взвесей апатитов в воде проведена оценка дисперсного состава синтезированных материалов. Установлено, что размеры частиц лежат в пределах 30 нм < \bar{d} < 300 нм.

1. Зинченко В.Ф., Нечипоренко Г.В., Тарасенко С.О. Патент на корисну модель №50357 Україна МПК C04B 35/22. Спосіб одержання фтороapatиту, № 2009 10507 заявл. 16.10.2009 р, опубл. 10.06.2010р.

2. Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Тимухин Е.В. Влияние условий синтеза кальциевого фтороapatита на его структуру и свойства // Журн. неорган. химии.– 2010.– Т. 55, №10.– С. 1592-1596.

TIME SELF-ORGANIZATION IN THE SYSTEMS WITH THE MODIFICATION OF CONDUCTIVE POLYMER NANOCOATINGS SYNTHETIZED BY ELECTROPOLYMERIZATION OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Tkach V.V., Nechyporuk V.V.

IChernivtsi National University, 58012, Ukraine, volodya@lanera.com

The necessity of the monitoring of the environmental concentration of toxic substances obliges us to construct the sensors to detect them. Among them the conducting polymer sensor coatings gain more and more attention.

For the long period of time it had been thought impossible to electropolymerize the heterocyclic monomers, containing the biologically active functional groups, e.g. –NH₂ or –COOH due to their nucleophilicity. But in the beginning of the 1990s it became known of such process to be possible, if we “protect” the biologically active group by acylation or esterification (as we do it during the nitration of the aniline). After the electropolymerization the intermediate polymer is lead by the necessary polymeranalogical reactions (elimination of the protection) to the polymer of the initial monomer. Other way to realize it is to electropolymerize the heterocyclic compound itself and to substitute the polymer by necessary functional groups.

The modification is often started in conditions of the presence of the rest of the monomer molecules, yet not included in the polymer chains. Their polymerization goes simultaneously with the modification process

The problem of the theoretic investigation of the general causes of the oscillatory behavior also deserves the attention, because it gives us the necessary information of the most probable mechanism of the chemical and electrochemical transformations that form the polymer molecules from the monomer units.

Nowadays some systems have been found to manifest the oscillatory behavior in current or potential during the galvanostatic or potentiostatic electrochemical polymerization of 5-membered heterocyclic compounds (with lone and fused rings). So we can predict the presence of the oscillatory behavior during the modification of conducting polymer nanocoatings, formed by electropolymerization.

The most accepted mechanism of the electrochemical polymerization of heterocyclic compounds consists of the monomer oxidation to form cation-radical, dimer formation by cation-radical recombination or electrophilic substitution of the free monomer molecule. Then the dimer turns to trimer and the chain grows by analogical transformations. The autocatalysis in such a reaction is possible due to the facilitation of the oxidation with the chain propagation.

We introduce three variables for us to describe this system mathematically:

- Θ_h – the heterocyclic monomer coverage
- Θ_p – the intermediate, not modified polymer coverage
- Θ_m – the modified polymer coverage

The differential equation system describing this process can be written as:

$$\begin{cases} F_1 = \frac{d\Theta_h}{dt} = -\Gamma_{\max 1}^{-1} r_p \\ F_2 = \frac{d\Theta_p}{dt} = \Gamma_{\max 2}^{-1} (r_p - r_m) \\ F_3 = \frac{d\Theta_m}{dt} = \Gamma_{\max 3}^{-1} r_m \end{cases}$$

In which $\Gamma_{\max 1}$ is the maximal surface monomer concentration, r_p is the electropolymerization rate, $\Gamma_{\max 2}$ stands for the maximal surface concentration of the intermediate polymer and r_m is the modification rate.

The analysis of this system shows, that, that the electrochemical oscillations in this synthesis can be caused by anodic oxidation of strong reductants, formed while the electropolymerization process (and the oscillation amplitude will depend on the dopant nature) and (or) autocatalytic chain propagation. No oscillatory behavior is to be observed after the end of electropolymerization.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ АМОРФИЗОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Усович О.В.^a, Ленников В.В.^o, де ла Фуенте Г.Ф., Трусов Л.А.^a, Казин П.Е.^a, Третьяков Ю.Д.^a

^a *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

^o *Институт Наук о Материалах Арагона, Университет Сарагосы, Сарагоса, Испания*
usovich@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется недавно обнаруженной в ряде висмут-содержащих стёкол широкой полосе люминесценции в ближней ИК - области (1100 – 1400 нм) [1], которая интересна в связи с остро стоящей проблемой освоения второго телекоммуникационного окна прозрачности [2]. Известно, что атом висмута в степени окисления +3 проявляет люминесценцию в ближнем УФ - области и голубом спектральном диапазоне, но люминесценции в ИК - области для такого состояния Вi не наблюдали. Существует множество гипотез о природе люминесцентных центров, такие как ионы Вi⁵⁺, Вi⁷⁺, ВiO, димеры Вi₂, Вi₂⁻, Вi⁰ и даже точечные дефекты [3]. Однако до сих пор природа люминесцентных центров в висмут-содержащих стёклах не ясна.

В настоящей работе были получены аморфизованные образцы составов xВi₂O₃*(100-x)SiO₂ (x = 0.01-2). Данные стёкла были получены методом лазерной обработки. Амorfизация порошков проводилась с помощью импульсного СО₂-лазера при комнатной температуре. Цвет образцов зависит от их состава: белый (Вi₂O₃ ≤ 0.1 мол. %), бледно-розовый (до 1 мол. %) и темно-коричневый при (более 1 мол. %).

Спектры диффузного отражения показали наличие пиков поглощения в области 230, 500, 700, 1000 нм. Согласно литературным данным, эти пики можно отнести к наличию висмута в системе.

В ходе работы была изучена люминесценция в широком диапазоне (от видимой до ближней ИК - области). Отметим, что все аморфизованные образцы имеют красную люминесценцию ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм). Также наблюдаются пики люминесценции в ближней УФ - области, голубой и ближней ИК - области спектра. Интенсивность люминесценции зависит от содержания Вi в образце.

Образцы были также исследованы методами РФА, ИК - спектроскопии, РФЭС, ДТА.

Также полученные стёкла были подвергнуты термообработке в различных условиях, варьировались время, температура отжига и атмосфера. При отжиге в атмосфере аргона и кислорода цвет стекла меняется и происходит падение интенсивности пиков люминесценции.

Хотя существует большое количество предположений о природе висмутовых центров, но мы предполагаем наличие пониженных степеней окисления. Так как при подобном методе синтеза окисление Вi₂O₃ невозможно, тогда можно говорить о процессе восстановления в стёклах. Можно предполагать, что в процессе лазерной обработки происходит образование ионов Вi⁺, которые образуются в результате реакции сопорционирования Вi³⁺ и Вi⁰ [4].

Таким образом, в работе были подобраны условия аморфизации висмут-содержащие силикатные системы импульсным СО₂-лазером. Химические состояния висмута в стекле были изучены и сопоставлены со спектрами люминесценции.

1. Литература
2. I. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 19, 3325.
2. Л. И. Булатов, В. М. Машинский, В. В. Двойрин, *Журнал радиоэлектроники* 2009, **3**, 1.
3. M. Peng et al., *J. Non-Cryst. Solids* 2010, doi:10.1016/j.jnoncrsol.2010.11.086.
4. A.N. Romanov et al., *Opt. Mater.* 2010, doi:10/1016/j.optmat.2010.11.019.

В даному повідомленні приведені результати досліджень фазових рівноваг в потрійних системах складу: NaF-LiF-LaF₃, NaF-LiF-NdF₃. Дослідження виконані методами аналізу: диференційно-термічного та рентгенофазового, а також ІЧ-спектроскопії.

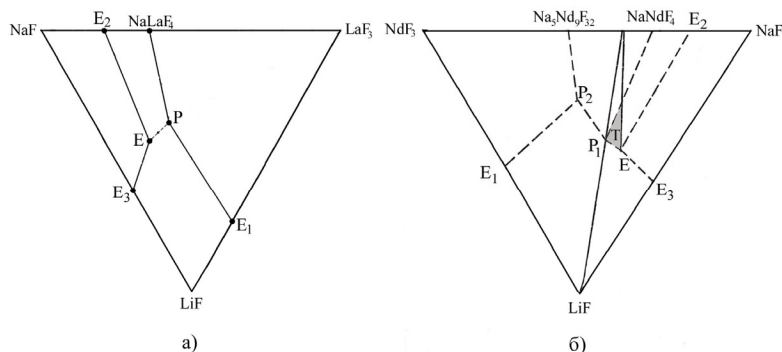


Рис. Проекція фазових діаграм стану потрійних систем: NaF-LiF-LaF₃ (а); NaF-LiF-NdF₃ (б).

На основі досліджених дев'яти політермічних розрізів для системи NaF-LiF-LaF₃ та одинадцяти – для системи NaF-LiF-NdF₃ встановлено, що система NaF-LiF-LaF₃ характеризується наявністю однієї евтектики (Е) складу (мол.%) NaF(44)-LiF(42)-LaF₃(14) з температурою плавлення 580°C та однієї перитектики (P) NaF(45)-LiF(39)-LaF₃(16) з температурою плавлення – 590°C. Система NaF-LiF-NdF₃, в своєму складі має одну евтектику (Е) NaF(33)-LiF(53)-NdF₃(14) з температурою 580°C та дві перитектики з концентрацією NaF(41)-LiF(44)-NdF₃(15) (P₁), NaF(42)-LiF(42)-NdF₃(16) (P₂), температура яких становить 590°C та 610°C.

Виявлено, що із збільшенням концентрації трифториду РЗЕ температура плавлення досліджуваних сумішей підвищується і наближається до температури плавлення чистого LnF₃.

За результатами РФА в досліджуваних сумішах NaF-LiF-LnF₃ (де Ln – La, Nd) ідентифіковано сполуки складу NaLnF₄, Na₅Nd₅F₃₂. Розраховані параметри кристалічних ґраток для сполук NaLaF₄ (a = 6.181, c = 9.54 Å), NaNdF₄ (a = 6.11, c = 3.70 Å) та Na₅Nd₅F₃₂ (a = 5.67 Å) добре узгоджуються з літературними даними. Подібних за складом сполук фториду літію з трифторидами La і Nd не виявлено.

В результаті взаємодії фторидів натрію, літію та неодиму, на відміну від суміші NaF-LiF-LaF₃, утворюється твердий розчин (Т) на основі гексагональної модифікації Na₅Nd₅F₃₂. Утворення твердих розчинів (Т) узгоджуються з результатами теплових ефектів ΔH досліджуваних систем, оскільки значення теплот утворення солей потрійної суміші NaF-LiF-NdF₃ є меншими за критерій (63 кДж/моль) оцінки ймовірності утворення твердих розчинів. В той же час, значення теплових ефектів для сумішей складу NaF-LiF-LaF₃ – ΔH(NaF-LiF-LaF₃) ~ 142,0-150,0 кДж/моль є значно більшим, ніж для сумішей ΔH(NaF-LiF-NdF₃) ~ 57,0-60,0 кДж/моль.

Смешанные оксиды марганца и церия часто применяются в качестве катализаторов экологического направления, в частности, для окисления летучих органических соединений. Их эффективность обусловлена свойством марганца находится в нескольких степенях окисления и способностью оксида церия переносить активный кислород. Для синтеза марганец-церий оксидных катализаторов чаще всего используют методы осаждения и высокотемпературного разложения. При этом марганец окисляется, образуя фазу Mn₂O₃. Для синтеза смешанных оксидов марганца и церия перспективна цитратная методика, состоящая в получении хелатных соединений металлов с лимонной кислотой, и обладающая рядом преимуществ по сравнению с твердофазным синтезом. В настоящей работе исследовано влияние состава цитратных прекурсоров на морфологию и каталитическую активность индивидуальных и смешанных оксидов марганца.

Методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что соединение, образующееся при взаимодействии нитрата марганца с лимонной кислотой, независимо от количества лимонной кислоты представляет собой гидратированный цитрат марганца эквимолярного состава (MnC₆H₆O₇·nH₂O, где n=1–3). С помощью термического анализа определена минимальная температура, необходимая для разложения цитратных прекурсоров марганца до оксидов: 380 °С для индивидуальных и 450 °С для смешанных образцов.

По данным РФА сделан вывод, что наличие лимонной кислоты в синтезе задерживает полное окисление марганца до трехвалентного состояния, в отличие от методов твердофазного синтеза. После термообработки цитратных прекурсоров при 400 °С получаемые продукты представляют собой смесь оксидов, состоящую из двух фаз: 77,8 % гаусманита (Mn₃O₄) и 22,2 % биксбиита (Mn₂O₃) для образца с эквимолярным соотношением компонентов и 82,8 % гаусманита и 17,2 % биксбиита для образца с двукратным избытком лимонной кислоты. После полного разложения лимонной кислоты происходит дальнейшее доокисление марганца. Так, для состава 1:1 при температуре 900 °С расчет по методу Ритвельда показал значительное увеличение процентного содержания фазы биксбиита от 22,2 % до 67 %.

Расчитанные параметры решетки оксида церия в смешанных образцах 0,25MnO_x–0,75CeO₂ и 0,75MnO_x–0,25CeO₂ меньше, чем для индивидуального оксида церия (0,5406 нм вместо 0,5411 нм). Это свидетельствует о включении ионов марганца в решетку оксида церия и образовании гомогенных твердых растворов, возможно благодаря тому, что ионный радиус Mn³⁺ (0,065 нм) меньше, чем ионный радиус Ce⁴⁺ (0,094 нм). Для образца 0,75MnO_x–0,25CeO₂ избыток марганца, не вошедший в твердый раствор, образует отдельную фазу гаусманита.

Размер кристаллитов, полученный с использованием формулы Дебая-Шеррера, а также сканирующей и просвечивающей микроскопии не превышает 22 нм для индивидуальных и 5 нм для смешанных образцов, то есть все полученные материалы являются наноразмерными.

Изучение пористой структуры показало, что исходные образцы оксида марганца широкопористые и имеют невысокую удельную поверхность. Введение в их структуру 75 % атомов церия приводит к повышению микропористости до 20 %, что вызывает увеличение удельной поверхности в 3 раза и уменьшение радиусов пор. Значения удельных поверхностей полученных смешанных оксидов значительно больше, чем удельные поверхности как материалов того же состава, но полученных другими методами, так и материалов, синтезированных цитратным методом другими авторами.

Возрастание значительных удельных поверхностей и количества микропор в смешанных материалах, вызванное образованием твердых растворов между оксидами марганца и церия, обеспечивает высокую каталитическую активность наноразмерных материалов на основе оксида марганца в реакциях окисления летучих органических соединений (этилацетата, этанола и толуола).

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ НАТРИЯ, ЦЕЗИЯ И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ

Ускова А. А.¹, Солодовников С. Ф.^{2,3}, Басович О. М.¹, Хальбаева К. М.¹, Солодовникова З. А.², Хайкина Е. Г.^{1,4}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой б, egkha@mail.ru

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

³ Новосибирский государственный университет

⁴ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Одну из наиболее активно пополняемых групп сложноокисных соединений, содержащих тетраэдрический оксоанион и три различных катиона, составляют тройные молибдаты, общее число которых достигает 450 представителей. Значительное место среди них занимают фазы, полученные в результате исследования систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{K-Cs, Tl}$) и представляющие практический интерес благодаря их люминесцентным, ионопроводящим и нелинейно-оптическим свойствам [1].

С целью дальнейшего расширения группы тройных молибдатов одно-, одно- и трехвалентных металлов в настоящей работе изучено фазообразование в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Bi, La-Lu, Y, In, Sc}$) и построены субсолидные фазовые диаграммы некоторых из них. Обнаружены 11 тройных молибдатов, принадлежащих к 5 структурным типам, для представителей четырех из них получены кристаллы и определено кристаллическое строение. Все исследованные соединения имеют сложные составы и каркасные структуры. С практической точки зрения наиболее интересны два ряда изоструктурных фаз: $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_x\text{R}_{2+3x}(\text{MoO}_4)_{15}$ ($R = \text{Bi, Tm, Yb, Lu, In}$) и $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{R}_2(\text{MoO}_4)_9$ ($R = \text{Tm, Yb, Lu, Sc}$).

В структурах соединений первого ряда катионы R^{3+} имеют октаэдрическую координацию, Na^+ – тригонально-призматическую или весьма искаженную тригонально-бипирамидальную, причем часть позиций Na дефектна. Октаэдры RO_6 и $(R,\text{Na})\text{O}_6$ соединяются общими гранями с NaO_6 -призмами и далее с MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены катионы Cs^+ (КЧ = 12) и Na^+ с КЧ = 5 (рис. 1). Дефектность позиций натрия и их необычная координация дают основание ожидать проявления у этих соединений ионопроводящих свойств.

В структурах $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{R}_2(\text{MoO}_4)_9$ катионы R^{3+} также октаэдрически координированы, $\text{Na}(1)$ и $\text{Na}(2)$ обладают тригонально-призматической, $\text{Na}(3)$ – искаженной октаэдрической координацией. Октаэдры RO_6 и $\text{Na}(2)\text{O}_6$ соединяются общими гранями с $\text{Na}(1)$ - и $\text{Na}(3)$ -полиэдрами и далее с MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас. В его пустотах локализованы ионы Cs^+ с КЧ = 9 и 8 (рис. 2). Структура упорядочена, но необычная координация натрия при условии подходящих катионных замещений позволяет предполагать повышенную ионную проводимость, а ацентричность фаз – проявление нелинейно-оптических и пьезоэлектрических свойств.

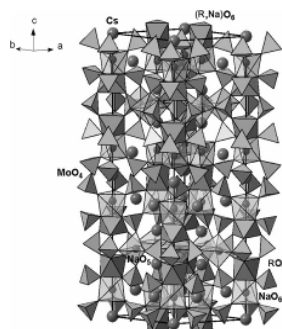


Рис. 1. Структура $\text{Na}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+3x}(\text{MoO}_4)_{15}$.

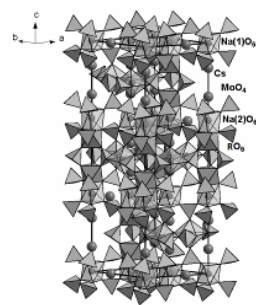


Рис. 2. Структура $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{R}_2(\text{MoO}_4)_9$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00384).

Литература

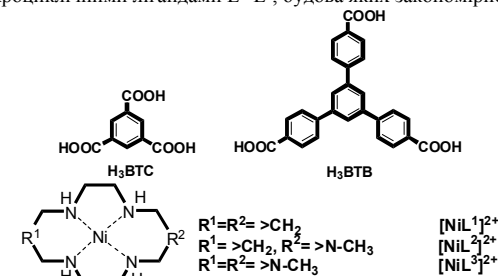
1. Хайкина Е.Г. Дис. д-ра хим. наук. Улан-Удэ, 2008. 452 с.

НОВИ ДВОВИМІРНІ КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ АЗАМАКРОЦИКЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ НІКЕЛЮ(II) І ТРИТОПНОГО ЛІНКЕРУ БЕНЗОЛ-1,3,5-ТРИБЕНЗОАТУ

Цимбал Л.В., Шульга Ю.Л., Лампека Я.Д.

Институт фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ-28, проспект Науки 31, lampeka@adamant.net

Бензолтрикарбоксилат (BTC^{3-}) є дуже популярним містковим лігандом при конструюванні пористих координаційних полімерів (КП). Виходячи з принципів ізоретикулярного синтезу можна припустити, що його заміна на більший за розмірами аніон бензол-1,3,5-трибензоату (BTB^{3-}) дозволить отримати нові кристалічні матеріали з підвищеною пористістю. З метою перевірки даного припущення нами були синтезовані і охарактеризовані методом рентгеноструктурного аналізу КП, утворені цим карбоксилатом та комплексами нікелю(II) з азамакроциклическими лігандами $L^1\text{-L}^3$, будова яких закономірно змінювалась.



Отримані рентгеноструктурні структурні дані для $[(\text{NiL}^1)_3(\text{BTB})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) та $[(\text{NiL}^2)_3(\text{BTB})_2]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (2) і результати рентгенофазового аналізу $[(\text{NiL}^3)_3(\text{BTB})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) засвідчили, що всі синтезовані комплекси є изоструктурними. Кристалічні ґратки даних сполук побудовані з двовимірних координаційно-полімерних шарів, що мають сотову структуру. Гексагональні комірки шарів утворені за рахунок координації карбоксильних груп лінкеру в аксіальні положення іона нікелю. Кожен іон металу взаємодіє з двома карбоксилатами, а кожен карбоксилат зв'язує три іони металу (рис.1). Діаметр гексагональної комірки складає близько 25 Å, що в два рази більше, ніж аналогічний параметр для координаційних полімерів на основі BTC^{3-} . Однак пористість кристалічних ґраток даних сполук суттєво зменшується внаслідок зсуву і «переплетення» двох шарів (рис.1) і складає близько 14% від об'єму елементарної комірки (розрахунки за програмою PLATON). Таке переплетення є наслідком π -стекінг взаємодії між центральними бензольними кільцями лінкерів (відстань центрів-центрів 3,67 Å). На додаток, між переплетеними шарами проявляється додаткова π -стекінг взаємодія (відстань центрів-центрів 3,74 Å), що приводить до утворення модульованих стопок бензольних кілець. Вірогідно, саме останній чинник є певною мірою відповідальним за прояв даними сполуками, не дивлячись на наявність в комплексах парамагнітного іона нікелю(II), інтенсивної фотолюмінесценції при опроміненні світлом з $\lambda=260$ нм (рис.2),

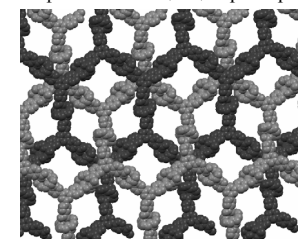


Рис. 1.

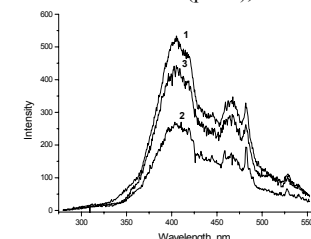


Рис.2.

Автори висловлюють подяку доктору С.Шові (Кишинівський університет, Республіка Молдова) за проведення рентгеноструктурних досліджень.

Вирішення низки екологічних та технологічних проблем сьогодення вимагає розробки сучасних дешевих малогабаритних придатних до інтеграції в інформаційні мережі сенсорів для детектування в повітрі та інших газових сумішах парів ароматичних та аліфатичних вуглеводнів. Запропоновані на сьогодні чутливі до цих аналітів покриття хімічних сенсорів такі, наприклад, як дифосфазен, полімери різного складу, органо-неорганічні композити та, особливо, графіт, виявляють досить високу чутливість до цих аналітів. Разом з тим, такі покриття не є селективними і не здатні розрізняти пари ароматичних та аліфатичних вуглеводнів. Складність вирішення проблеми селективності чутливих покриттів до цих аналітів зумовлена відсутністю в їх молекулах (бензолу, толуолу, гексану, тощо) функціональних груп, які здатні до утворення хімічних зв'язків з рецепторними групами чутливого покриття. Тому використання слабких гідрофобної та стекінг взаємодії між молекулами аналіту та рецепторними групами чутливого покриття для селективного розпізнавання молекул аналіту є одним з перспективних шляхів вирішення цієї проблеми.

Були синтезовані координаційні сполуки(КС) Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з лігандом 4-(3-фенілпропілпіридино), що містить фенілпропільні рецепторні групи, складу ML_nX_m (де M=Co, Ni, Cu, Zn; L= 4-(3-фенілпропілпіридин), n=2,4; m=2,4; X= Cl, Br, NO₃, Ac). З використанням спектральних методів та методу РСА встановлено склад та будову цих сполук в розчинах та в твердому стані.

Чутливі покриття одержували на поверхні електродів п'єзокварцевого резонатора (ПКР) з розчинів координаційних сполук в етанолі або дихлоретані, або з суспензії, яку одержували з цих розчинів диспергуванням в них різних за природою зразків мезопористого діоксиду титану або кремнезему. Морфологію поверхні електродів ПКР та сформованих на їх поверхні чутливих покриттів досліджували з використанням електронної мікроскопії.

Досліджено гетерофазну взаємодію нанесених на поверхню електродів ПКР чутливих покриттів (індивідуальних координаційних сполук та їх композитів) з парами толуолу, бензолу, етилбензолу, о-, м-, п-кілолу, гексану та циклогексану. Встановлено, що досліджені КС мають значно вищу чутливість до ароматичних вуглеводнів, ніж до аліфатичних. При цьому їх селективність відносно ароматичних і аліфатичних вуглеводнів була досить високою (наприклад, $K_{сел}(бензол/гексан) = 5 - 50$, а в ряді випадків навіть > 100), а селективність в межах ароматичних вуглеводнів була значно нижчою(наприклад, $K_{сел}(толуол/бензол) = 3-5$).

Встановлено, що симетрія координаційного поліедру, а також природа лігандів, число та взаємне розташування рецепторних груп суттєво впливають на сенсорні характеристики (чутливість, селективність, час відгуку, час релаксації) одержаних чутливих покриттів, які містять КС. Показано, що чутливість КС (покриттів) до о-, м-, п-кілолу, етилбензолу, толуолу залежить від природи і розташування алкільних груп в молекулах аналітів.

Результати досліджень ваговим методом сорбційної здатності до толуолу одержаних з монокристалів КС кристалічних зразків різної дисперсності показали, що чутливість кристалів до аналіту(толуолу) є функцією розміру кристалів(їх питомої поверхні): при зменшенні їх розмірів (тобто при збільшенні їх питомої поверхні) чутливість зростає. Методами РФА та РСА встановлено, що зв'язування молекул аналіту кристалами КС відбувається без змін кристалічної ґратки, тобто лише на поверхні кристалів. Це узгоджується з результатами математичних розрахунків, які показали повну відсутність в кристалах цих КС будь-яких порожнин або каналів. Отже гетерофазна взаємодія молекул аналітів з кристалами координаційних сполук відбувається лише на їх поверхні шляхом утворення лабільних гідрофобних адуктів за рахунок гідрофобних та стекінг взаємодій поверхневих гідрофобних рецепторних груп (фенілпропільних) з молекулами аналітів.

Результати досліджень методом СЕМ морфології поверхні як індивідуальних чутливих покриттів (що складаються лише з кристалів КС), так і різних за якісним та кількісним складом композиційних покриттів (КС/TiO₂, КС/SiO₂), показали, що збільшення чутливості КС до аналітів в складі композиту пов'язано зі збільшенням ефективної поверхні взаємодії комплексу з молекулами аналізу, що узгоджується з вищенаведеними результатами.

Таким чином досліджені КС є перспективними до використання в складі чутливих покриттів сенсорів для селективного визначення ароматичних та аліфатичних вуглеводнів.

Интерес к квазиодномерным магнетикам на основе соединений переходных металлов постоянно подогревается их необычными физическими характеристиками и потенциальными возможностями использования таких материалов для нужд нанозлектроники.

В настоящей работе нами изучались две модельные решеточные системы:

1. Спиновая трубка с чередующимися значениями спинов, расположенных на соседних узлах решетки. Подобная система может рассматриваться как тубулярный фрагмент декорированной прямоугольной спиновой решетки - простой спиновой модели реально существующих квазидвумерных биметаллических ферромагнетиков типа $[Ni(pn)_2]_2[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot 2H_2O$.

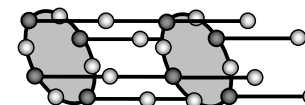


Рис.1. Фрагмент спиновой трубки, образованный 8 элементарными ячейками.

2. Так называемая дельта-цепочка - одномерная спиновая система, состоящая из основной цепочки и треугольных «отростков». Дельта цепочка адекватно описывает магнитную структуру соединений редкоземельных элементов - дельтафосфитов $YCuO_{2.5}$ и оливинов ZnL_2S_4 (L=Er, Tm, Yb)

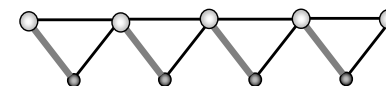


Рис.2. Фрагмент дельта-цепочки

Все системы изучались на основе комбинированного подхода, включающего аналитические и численные методы физической химии твердого тела. В частности, использовались теория возмущений, приближение спиновых волн, метод точной диагонализации матриц гамильтонианов малых решеточных кластеров, численные методы группы перенормировки (DMRG).

Для первой модели, расчеты показали высокую адекватность линейного приближения спиновых волн с поправками теории возмущений первого порядка по взаимодействию волн для оценки энергии основного состояния и распределения спиновых плотностей на узлах двуподрешеточных магнетиков. Также на основе предложенной приближенной методики расчета низкотемпературной термодинамики модели было показано существование квантовых фазовых переходов, вызываемых фрустрацией взаимодействий и спиновой анизотропией. Как оказалось, фрустрация может не только разрушать промежуточное плато в полевой зависимости намагниченности, характерное для квазиодномерных ферромагнетиков, но и приводит к появлению нового промежуточного плато при низких температурах.

Для второй модели в случае XY взаимодействия в основной цепи и изинговских взаимодействий в треугольниках получены аналитические выражения для части точного энергетического спектра как в случае конечных фрагментов, так и для бесконечной дельта цепочки. На основе численных расчетов методом DMRG показано, что спиновая структура основного состояния цепочки сильно зависит от параметров модели. Численные расчеты полевой зависимости намагниченности при конечных температурах на основе точного спектра конечных решеточных кластеров из 4-7 элементарных ячеек показали возможность появления плато промежуточной намагниченности.

Расплавы на основе галогенидов щелочных и редкоземельных металлов (РЗМ) широко используются для выращивания ряда перспективных сцинтилляционных материалов. Процесс подготовки шихты для выращивания соответствующих кристаллов включает стадии растворения оксидов РЗМ в галогеноводородных кислотах, выпаривания раствора и сушки смеси галогенидов. На стадии сушки контакт шихты с водяным паром и кислородом приводит к частичному гидролизу или окислению галогенидов РЗМ, образовавшиеся при этом оксопроизводные растворяются в расплаве и попадают в кристалл, ухудшая его функциональные характеристики. Поэтому на стадии плавления проводят очистку расплава, обрабатывая его либо галогеноводородом, либо смесью «углерод + пары галогена» (карбогалогенирование). Способ очистки выбирается в зависимости от кислотных свойств расплава, т.е., средства составных частей расплава (прежде всего, катионов) к оксид-иону, как основанию.

Целью работы было определение индексов оксоосновности pI_L [1] расплавов системы CsCl-LiCl-YCl₃, используемой для получения монокристаллов детекторов нейтронов Cs₂⁶LiYCl₃:Ce (CLYC). В ходе исследования состав смеси изменялся в последовательности CsCl → 2CsCl-LiCl → 2CsCl-LiCl-YCl₃. Оценки pI_L производились на основе измерений ЭДС цепи с мембранным кислородным электродом:

$$(-)Pt | Ag | Ag^+ + \text{расплав} || \text{расплав} + O^{2-} | YSZ | Pt(O_2)(+) , \quad (4)$$

где YSZ – твердоэлектролитная мембрана на основе керамики 0,9ZrO₂+0,1Y₂O₃.

Значения pI_L расплавов рассчитывались по отношению к расплаву CsCl, как к стандарту. Для расчета использовали формулу:

$$pI_L = -0,3 + \frac{E - 0,070}{0,139}, \quad (5)$$

где -0,3 – pI_{CsCl} [2], E – ЭДС цепи (1) в исследуемом расплаве, 0,070 – ЭДС цепи (4) для чистого расплава CsCl при 700°C, B , 0,139 – угловой коэффициент градуировочной зависимости $E = f(-\lg N_{O^{2-}})$, В.

Показано, что по мере повышения содержания иона в расплавленной смеси катиона с наиболее сильными кислотными свойствами Li⁺ и Y³⁺ наблюдается усиление кислотных свойств смеси. При этом значение $pI_{2CsCl-LiCl} = 4,1$, что несколько выше соответствующего значения для расплава KCl-LiCl (0,6:0,4) – 3,5 [1]. Переход от расплава 2CsCl-LiCl к расплавам 2CsCl-LiCl-xYCl₃ сопровождается усилением их кислотных свойств по мере увеличения содержания Y³⁺ и при $N_{Y^{3+}} = 0,125$ $pI_L = 5,84$. Для состава CLYC, $pI_{CLYC} = 6,15$. В соответствии с результатами работы [3] расплавы, характеризующиеся значениями $pI_L \approx 6$, не могут быть очищены от кислородсодержащих примесей пропуском галогеноводорода (в данном случае, HCl), и для этой цели необходимо использовать карбогалогенирование. В то же время расплавы системы CsCl-LiCl, для которых $pI_L \approx 4$ достаточно хорошо очищаются от примесей O²⁻ в токе HCl.

Показано, что в системе CsCl-LiCl основным продуктом взаимодействия расплава с оксид-ионами является Li₂O, константа устойчивости (в молярных долях) равна (7,5±0,2)·10⁴ (P=0,95). Что касается системы CsCl-LiCl-YCl₃, то в ней образуется один основной продукт взаимодействия – YO⁺, определена константа устойчивости этого комплекса (1,9±0,3)·10⁴ (P=0,95, в молярных долях).

1. Cherginets V.L., Demirskaya O.V., Rebrova T.P., *Molten salts forum.*-2000.-V.7.-P.163-166.
2. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., ДАН.-2004.-Т.394,№4.-С.506-509.
3. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Dolzhenko Yu.I., *Functional Materials.*-2008.-V.15,№2.-P.288-292.

Актуальными проблемами материаловедения являются поиск и развитие методов синтеза сложно-оксидных перспективных материалов с улучшенным качеством. Среди многообразия изученных систем заметное место занимают двойные и тройные молибдаты щелочных и редкоземельных элементов, которые находят все большее применение в оптоэлектронике как люминесцентные, лазерные и нелинейно-оптические материалы [1-4].

Цель настоящей работы – синтез, исследование микроморфологии и структуры двойного молибдата RbCe(MoO₄)₂. Реакционные смеси для исследования твердофазных взаимодействий готовили тщательным смешиванием молибдата рубидия, нитрата церия и триоксида молибдена. Трехвалентный церий вводился в систему в виде смеси нитрата церия (Ce(NO₃)₃·6H₂O) и триоксида молибдена с последующим многократным перетираньем для полной гомогенизации и с многоступенчатым отжигом. Исходный реагент Rb₂MoO₄ получен отжигом при 450–750°C стехиометрической смеси Rb₂CO₃ марки «осч», и триоксида молибдена «ч.д.а.». Полноту протекания реакции контролировали рентгенофазовым анализом продукта синтеза на дифрактометре "Advance D8" фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором. RbCe(MoO₄)₂ получен твердофазным синтезом в диапазоне температур 550–600°C в течение 60–100ч. Образование данного соединения начинается при 500°C, а при повышении температуры до 600°C наблюдается увеличение интенсивности линий на рентгенограмме и уменьшение их ширины.

Микроморфология и химический состав полученного соединения изучены методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом на приборе EPMA LEO 1430. Полученный образец сформирован агломерированными пластинчатыми кристалликами с характерными размерами 12×6×1 мкм со сглаженными краями. Соединение кристаллизуется в структурном типе RbPr(MoO₄)₂ [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-00958а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В.И., Трунов В.К. // Докл. АН СССР – 1969. – Т. 185, № 4. – С. 854–855.
2. Трунов В.К., Ефремов В.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. с. 173, Наука, Ленинград (1986).
3. Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Кузнецов М.В., Базарова Ж. Г. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – № 11. – С. 2063–2066.
4. V.V. Atuchin, B. I. Kidyarov and N.L. Tsirkin, Proc. SPIE, 6610, 66100W, (2007).
5. Клевцова Р.Ф., Борисов С.В. // Докл. АН СССР – 1967. – Т. 177, № 6. – С. 1333-1336.

Штефан В.В., Шев'якін С.В., Смирнова О.Ю.
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
м. Харків, вул. Фрунзе, 21, shtefan@kpi.kharkov.ua

Сучасний розвиток науки і хімічної технології характеризується розмаїттю матеріалів, що застосовуються у різноманітних галузях промисловості. Створення нових або поліпшення властивостей раніше відомих матеріалів, що використовуються у сфері науки й виробництва, у значній мірі визначається застосуванням поки ще не достатньо досліджених елементів, які звичайно називають рідкісними та розсіяними. Ці елементи, завдяки своїм унікальним властивостям, знаходять найширше застосування у різноманітних галузях новітньої техніки, таких як виробництво спеціальних сталей, жароміцних і антикорозійних сплавів, радіоелектроніка й квантова електроніка, атомна техніка, авіа- і ракетобудування, медицина тощо.

Мікродугове окисдування порівняно новий спосіб одержання оксидних покриттів для захисту металів вентиляційної групи. Оксиди вентиляційних металів більш стійкі ніж сам метал. Утворений оксидний шар має властивості близькі до емалей. Він має протикорозійні властивості, добру адгезію до основи та високу мікрощільність. Більш товстий шар оксиду утворюється завдяки мікропоробам та іскрінню. Мікропробі відбуваються у місцях дифектного оксиду та каналів. Висока напруга пробою спричиняє локальне підвищення температури до 2000–3000 °С завдяки чому активно утворюється оксид.

Окисдування мікро дугами способом проводять за більш високих напругах ніж звичайного анодування, утвореним покриття більш товщі ніж покриття утворені під час анодування але мають більш розвинену поверхню, що не дуже добре у декоративних покриттях, але ідеально підходить для створення каталітичних матеріалів.

Церійвмісні оксидні системи, з погляду екології, мають попит у таких екологічно важливих процесах, як нейтралізація різних промислових викидів, окислення органічних домішок стічних вод, для допалювання твердих вуглецевих часток.

Метою роботи було вивчення впливу складу електроліту та режимів електролізу на кінетику формування оксидних покриттів на титанових сплавах.

Представлена робота складається з двох частин. В першій частині проведено оптимізацію процесу формування оксидних шарів допованих сполуками вольфраму. Формування оксидних покриттів проводили в гальваностатичному режимі, в водному розчині калій пірофосфату з додаванням натрій вольфрамату. Підвищення густини струму до 2,5 А/дм² спричиняє руйнування титанових зразків, а при густинах струму менших за 1 А/дм² зразок не переходить у стан іскріння, відбувається звичайне анодування, з утворенням тонкого блакитного шару оксиду. Збільшення концентрації вольфрамвмісної сполуки в електроліті призводить до зниження напруги, що свідчить про зміну складу та структури, а отже і властивостей оксидного шару.

В другій частині наведені розрахунки іонних рівноваг електролітів мікродугового окисдування для оптимізації складу розчинів. З літератури відомо, що водні розчини сульфатів РЗЕ мають кислотне середовище, що пояснюється гідролізом солі. Це ж підтверджують теоретичні розрахунки іонного складу розчинів, з яких видно, що навіть із зменшенням концентрації протонів, рН розчину не досягає нейтральності.

В сульфатнокислих розчинах Ce(IV) існують сульфатні комплекси $CeSO_4^{2+}$, $Ce(SO_4)_2$, $Ce(SO_4)_3^{2-}$ та $Ce(SO_4)_4^{4-}$. При концентрації сульфату Ce(IV) до 0,01 моль/л, утворюється комплекс $CeSO_4^{2+}$, при більш високих концентраціях сульфату з'являються аніонні комплекси.

В сульфатнокислому розчині, що досліджувався у даній роботі переважають сполуки складу $Ce(SO_4)_2$ ($\approx 49\%$) та іони $CeSO_4^{2+}$ ($\approx 43\%$). Також у розчині виявлено іони $Ce(SO_4)_3^{2-}$ ($\approx 6\%$) та Ce^{4+} ($\approx 3\%$). Концентрація іонів Ce^{4+} зростає при переході до більш нейтральних значень рН і досягає максимуму при концентрації протонів 0,0001 моль/л ($pH \approx 3,97$).

У водних розчинах при надлишку сульфат-іонів утворюються стійкі аніонні сульфатні комплекси. Збільшення концентрації сірчаної кислоти у продуктах реакції неоднозначно впливає на іонний склад розчину. Концентрація іонів Ce^{4+} та $CeSO_4^{2+}$ зменшується, тоді як кількість сульфату церію і іонів $Ce(SO_4)_3^{2-}$ збільшується.

Таким чином, наведені результати демонструють залежність складу та структури оксидного покриття, а отже функціональних властивостей матеріалів від концентрації компонентів електролітів та режимів електролізу окисдування титанових сплавів.

¹УкрНДГаз, м. Харків, Червоношкільна наб, 20
²Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
м. Харків, вул. Фрунзе, 21, e-mail: samara@kpi.kharkov.ua

Буріння свердловин на нафту та газ у складних гірничо-геологічних умовах Дніпровсько-Донецької упадини, як правило, супроводжується великою кількістю ускладнень, що з часом можуть викликати аварії. Найбільш складні аварії призводять до значного простого обладнання, а в деяких випадках і до повної втрати стовбура свердловини. Одним з найрозповсюджених типів ускладнень під час буріння є, так зване, "прихоплення" буринних труб до гірських порід. В літературі рушійною силою цього процесу вважають перепад гідростатичного тиску стовба бурового розчину та гірського тиску в проникних породах. Це положення доволі справедливе, та, на жаль, з'ясування природи тих процесів, що виникають у свердловині при перепаді тиску, та процесів, що передують такому виду ускладнень, приділено недостатньо уваги. З точки зору електрохімії, як науки, нам вдалося побудувати концептуальну модель виникнення явища "прихоплення".

Річ у тім, що при бурінні свердловин в середовищі бурового розчину, що є поліелектролітом, процеси виникають та перебігають за електрохімічним механізмом. По-перше, під час обертання буринних туб на їх поверхні утворюється шар глинистої кірки, що з часом зростає, та в деяких випадках може призвести до утворення "сальнику". Внаслідок цього поперечний переріз свердловини зменшується і виникає "прихоплення". Нами було встановлено, що утворення сальнику може перебігати завдяки електрофоретичного переносу глинистих частинок до металевій поверхні буринних труб. Причиною виникнення електрофорезу є наявність різниці потенціалів між трубами та стінкою свердловини, що може сягати від 0,2 до 1,0 В. Для дослідження електрофорезу була розроблена лабораторна установка, що моделює поведінку металевих труб в середовищі бурового розчину. Шляхом варіювання компонентного та концентраційного складу бурового розчину, як модельного середовища досліджено закономірності утворення глинистої кірки.

Дослідження, проведені з буровими розчинами з Березівської площі (рис.1), підтвердили можливість утворення сальнику на металевій поверхні буринних труб за рахунок електрофоретичних процесів. Було також встановлено, що при накладанні електричного струму протилежної полярності можливий зворотній процес, тобто руйнування вже отриманої глинистої кірки на металевій поверхні. Дійсно, при зміні полюсів робочих електродів спостерігали руйнування глинистої кірки товщиною близько 3 мм у середовищі глинистого розчину різної густини (рис.2). Зазначимо, що аналогічні дослідження, проведені на бурових розчинах з Березівського ГКР, дозволили встановити, що для повного очищення поверхні електродів потрібен час не більше 10 хв. Наведені результати знаходяться у повній відповідності з висунутою нами гіпотезою щодо електрохімічної природи сальникуотворення та демонструють шляхи впливу на цей процес.

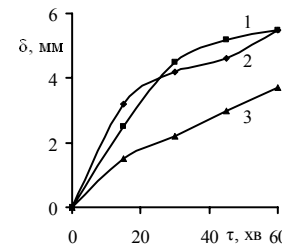


Рис.1 – Динаміка росту глинистої кірки у середовищі бурових розчинів зі свердловин Березівського ГКР: 1 – №205, 2 – №202, 3 – №121

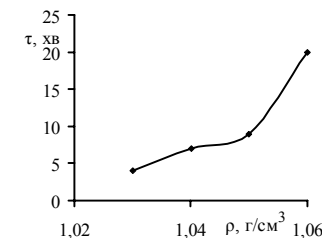


Рис.2 – Залежність часу руйнування глинистої кірки від густини суспензії

По-друге, під час фільтрації бурового розчину в проникних гірських породах виникає так званий потенціал течії. Досліджено динаміку потенціалів течії при пропусканні модельного фільтрату бурового розчину через скляну мембрану заданої поруватості. Отримані результати дозволили підібрати оптимальний склад бурового розчину, при якому фільтрація бурового розчину в проникні породи буде мінімальною.

ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ НА СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОДАНДІВ

Шепеленко¹ О.С., Сахненко¹ М.Д., Штамбург² В.Г., Дістанов¹ В.Б., Успенський¹ Б.В., Штамбург¹ В.В., Бударна¹ К.А., Лещенко¹ С.А.¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61202, shepelenko@kpi.kharkov.ua²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», вул. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49008

Одним з найпоширеніших способів гальмування корозії алюмінію у водних розчинах є інгібування середовища. Значну захисну здатність по відношенню до конструкційних матеріалів, зокрема сплавів алюмінію, демонструють речовини комплексоутворюючого типу, які, окрім того, за рахунок впливу на центри кристалізації та міцного зв'язування катіонів солей твердості попереджують накопичення.

До числа сполук, що можуть утворювати міцні комплекси з металами, відносяться і поданди, що є відкритоланцоговими аналогами краун-ефірів. На відміну від циклічних споріднених сполук, поданди мають гнучку структуру, що усуває стеричні ускладнення при зв'язуванні йонів металів, та, на нашу думку, має зменшувати селективність при утворенні комплексів. Як наслідок, поданди мають виявляти вищу захисну здатність до металів, а тим паче до сплавів, ніж краун-ефіри.

Вольтамперограми (рис. 1, 2) алюмінієвого зразка зі сплаву Д16 отримували в фоновому розчині з рН = 10,5 складу, мг/дм³: натрію сульфат – 148, натрію хлорид – 165, натрію карбонат – 138, передбаченого комплексом методів кваліфікаційної оцінки охолоджувальних

(ГОСТ 28024 - 89). Об'єкти досліджень: поданд (I) $R_3N^+ \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} NR_3^+ 2Br^-$, де R =

Me, Et, Bu та поданд (II) $^+NH_2 \text{---} C \text{---} S \text{---} O \text{---} O \text{---} S \text{---} C \text{---} ^+NH_2 2Br^-$

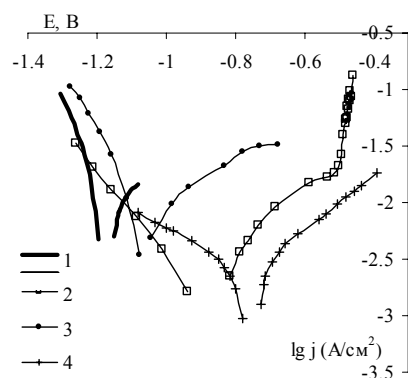


Рис. 1 Вольтамперні залежності алюмінію в фоновому розчині -1, та в 1,5 мМ поданду (I) з R=Bu -2, R= Et -3,4, з додаванням 1,5 мМ ZnSO₄ -4

Введення досліджених подандів в розчин облагороджує стаціонарний потенціал алюмінію (рис. 1, 2) та суттєво гальмує корозійні процеси. Ступінь захисту (z) поданду I зростає зі збільшенням довжини бічних радикалів, так при концентрації комплексу 1,5 мМ для R=Bu з становить 85% (проти 43% для R= Et). Але найвищу захисну здатність демонструє поданд II (z=90%, при збільшенні концентрації до 10 мМ z складає 98,4%) імовірно через наявність в його структурі одночасно і «жорсткої» основи - кисню, який міцно зв'язує алюміній, і сульфур, що гарно координується з «м'якою» кислотою – міддю, наявною в складі сплаву Д16.

Введення до складу розчину катіонів цинку покращує умови утворення поліметалевих комплексів в приелектродному шарі (рис. 1) та повністю усуває пінінгування.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ, ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫМ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ Яновская Э.С., Дадашев А.Д., Тертых В.А., Янова К.В., Кутянина В.С.

Яновская Э.С., Дадашев А.Д., Тертых В.А., Янова К.В., Кутянина В.С.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033, г. Киев, ул. Владимирская, 62

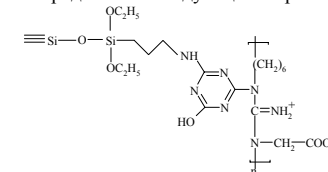
*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины

**Украинский Государственный химико-технологический университет

e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Для модификации неорганических носителей все шире используют функциональные полимерные соединения, которые придают поверхности необходимую специфичность и обеспечивают достаточно высокую сорбционную емкость. Значительный интерес среди таких универсальных соединений при образовании комплексов с ионами различных металлов. К ним относится полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и его производные. Введение в полимерную цепь карбоксильных групп в составе различных органических соединений позволяет получить новые полимеры, а их закрепление на неорганических носителях – новые композиционные материалы с интересными свойствами.

В данной работе для модификации поверхности силикагеля был использован карбоксиметилированный полигексаметиленгуанидингидрохлорид (ПГМГ-КМ). Такие амфолиты, содержащие как основные, так и кислотные группы, обычно проявляют более универсальные свойства при образовании комплексов с ионами различных металлов. Химическое закрепление ПГМГ-КМ на силикагеле осуществляли в три стадии: на первой получали аминоксодержащий силикагель, потом его поверхность активировали цианурхлоридом. Суть третьей стадии заключалась во взаимодействии молекул полимера с активированной поверхностью кремнезема. Строение образующихся поверхностных химических соединений можно представить следующим образом:



Процесс закрепления ПГМГ-КМ на поверхности контролировали с помощью ИК-спектроскопии, а количество связанного полимера оценивали по данным термогравиметрии и титриметрии.

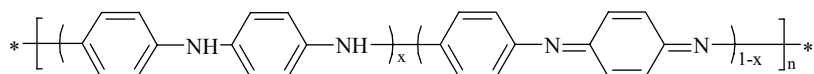
Изучены ионообменные и комплексообразующие свойства силикагеля с ковалентно закрепленным ПГМГ-КМ в отношении ряда катионов и анионов переходных металлов. Найдено, что синтезированный композит проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к катионам переходных металлов в слабощелочной среде, количественно адсорбируя катионы Cu(II) и Fe(III), а также максимально извлекает катионы Zn(II), Cd(II) и Pb(II) в пределах 90–97%. В кислой среде полученный адсорбент практически не проявляет комплексообразующую активность. Данный факт можно объяснить тем, что протонные соединения в щелочной среде переходят в депротонированную форму и ведут себя как типичные иминосоединения, адсорбируя катионы за счет комплексообразования с атомами азота гуанидиновой группы. В кислой среде на атоме азота гуанидиновой группы находится избыток положительного заряда, что обуславливает отталкивание катионов от поверхности адсорбента.

Анализ полученных изотерм адсорбции ионов переходных металлов ПГМГ-КМ свидетельствует, что при иммобилизации карбоксиметилированного полигексаметиленгуанидина на поверхности кремнезема обеспечивается более высокий уровень адсорбционной емкости по сравнению с самим полимером. Этот свидетельствует о том, что при выбранном методе закрепления на поверхности носителя макромолекулы карбоксиметилированного полигексаметиленгуанидина предоставляют дополнительные адсорбционные центры. Полученный композиционный материал можно рассматривать как нанокompозит с полезными адсорбционными и ионообменными свойствами.

Яновська Е.С., Рябченко К.В., Кичкирук О.Ю. *, Тьортих В.А. **,
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, м. Київ, вул.
 Володимирська, 62а,
 *Житомирський державний університет імені Івана Франка
 **Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйки НАН України
 e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Композитні матеріали на основі неорганічних оксидних матриць та поліаніліну відрізняються відносно простою синтезу, порівняно низькою собівартістю та цікавими структурними особливостями. Такі композити можуть мати широке застосування у різноманітних сучасних технологіях, зокрема як адсорбенти-очисники води, носії активних речовин і каталізаторів, стаціонарні фази у хроматографії тощо.

Метою даної роботи є дослідження комплексотвірних та йонообмінних властивостей силкагелю фірми Merck (питома поверхня $256 \text{ м}^2/\text{г}$) з *in situ* іммобілізованим поліаніліном. Іммобілізацію поліаніліну на поверхні силкагелю здійснювали шляхом окиснювальної полімеризації аніліну амоній пероксодисульфатом у середовищі 1,2 М хлоридної кислоти. Згідно з літературними даними, за обраних умов синтезу та співвідношень концентрацій реагентів поліанілін на поверхні кремнезему фіксується у вигляді емеральдинової основи ($x = 0,5$):



Факт закріплення поліаніліну на поверхні контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії, а кількість закріпленого полімеру оцінювали за результатами термогравіметричного аналізу.

Знайдено, що силкагель з *in situ* іммобілізованим поліаніліном виявляє підвищену адсорбційну активність щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V), поєднуючи кращі властивості неорганічних та полімерних адсорбентів. Максимальне значення ступеня вилучення досліджених аніонів спостерігається вже за декілька хвилин контакту з синтезованим композиційним матеріалом, що може свідчити про йонообмінний механізм адсорбційних процесів. Аналіз ізотерм адсорбції Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V) синтезованим органомінеральним наноккомпозитом засвідчує, що його адсорбційна ємність перевищує вміст нітрогену в іммобілізованому полімері.

Комплексотвірні властивості силкагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо катіонів перехідних металів були досліджені в ході адсорбції іонів кобальту(II), купруму(II), нікелю(II), мангану(II) і феруму(III) у статичному режимі. Встановлено, що комплексотвірну активність синтезований композит виявляє щодо обраних катіонів металів у слаболужному середовищі. Результати дослідження показали, що хімічна рівновага між адсорбентом і розчином настає протягом 20 хв, а максимальний ступінь вилучення не перевищує 70% для кожного з металів. Факти комплексоутворення іонів кобальту(II), купруму(II), нікелю (II), мангану(II) і феруму(III) з поліаніліном, *in situ* іммобілізованим на поверхні силкагелю, підтверджені даними електронної спектроскопії дифузійного відбиття та ЕПР-спектроскопії.

Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Беляков В.Н.
 Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, 03680, Киев, пр.
 Палладина, 32/34, yatsenko@ionc.kiev.ua

Оксигидратные ионообменные адсорбенты, обладая достаточно высокой химической и термической устойчивостью, характеризуются выраженной селективностью при поглощении многозарядных ионов Cu (II), Cd (II), Pb (II), As (V), Cr (VI) и др., а также способных к ионизации молекул (борная кислота, бензойная кислота, фенол). Они могут успешно применяться в очистке промывных вод гальванических производств, охлаждающей воды реакторов, питьевой воды и т.д. Хорошие кинетические характеристики предполагают возможность применения оксигидратов в качестве перспективных межмембранных наполнителей в электродеионизационном процессе очистки водных растворов, который является экологически безопасной альтернативой классическому ионному обмену. Для исследования возможности регулирования зарядовой селективности оксигидратных адсорбентов и мембран были синтезированы оксигидратные полимеры, объединяющие в своей структуре различные по химическим свойствам оксиды. Как объекты исследования в данной работе были выбраны амфолиты – оксигидраты титана, циркония, алюминия и олова, в которые вводился модифицирующий компонент – обладающий преимущественно протондонорной (катионообменной) функцией гидроксид марганца. Усредненный состав полученных оксигидратных материалов можно представить как $\text{M}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При анализе FT-IR спектров материалов выявлены полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в области 3400 см^{-1} и полоса поглощения деформационных колебаний –ОН - групп молекул H_2O в области 1640 см^{-1} , а также показано образование химических связей М-О-Mn. Содержание структурной воды в оксигидратах составило 10-30%. Результаты исследования селективности синтезированных материалов представлены на рисунке.

Кoeffициент селективности

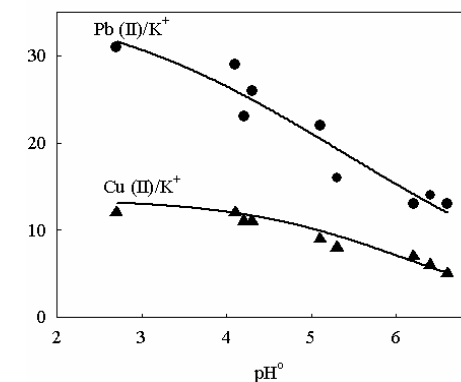


Рисунок. Зависимости коэффициента селективности поглощения ионов Cu (II) (1) и Pb (II) (2) по отношению к иону K^+ от pH нулевого заряда для оксигидратов:
 $\text{MnO}(\text{OH})_2$;
 $\text{Ti}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sn}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Обнаружено, что при увеличении pH нулевого заряда коэффициенты селективности поглощения двухзарядных ионов снижаются минимум в два раза. Подвижность адсорбированных катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) достаточно высока благодаря внешнесферному характеру поверхностных комплексов и составляет $0,3\text{-}1,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Увеличение доли микропор до 80% и более приводит к существенному уменьшению величины подвижности адсорбированных катионов.

Авторський покажчик

A
Askalepova 90

B
Babizhetskyy 154

C
Chmilenko F. A. 100
Chmilenko T. S 100

E
Etienne 32

G
Getman 149
Goreschnik 24
Gushikem 46

H
Haramus 227
Hiebl 154

I
Ignatov 149

K
Kogan 90
Kotur 154
Kovtun 148

L
Levchenkov 90
Lutsyk 30

M
Matorina 100
Mazej 24
Mazurenko 32
Mchedlov-Petrosyan 51
Mohammed Abdul Jabar 149
Myakush 154
Mys`kiv 24

N
Nechyporuk 292

O
Ostermann 32

P
Popov 90

S
Shcherbakov 90
Simon 154
Slyvka 24
Smarsly 32
Suponitsky 90

T

Tananaiko 32
Tarasova 148
Tkach 292
Tovmash 148
Tupolova 90

W
Walcarius 32

Y
Yaryshkina 148

Z
Zaitsev 32

A
Абхаирова 14, 144
Авдин 214, 255
Агеенко 215
Азарко 77
Аксельруд 173
Александрова 258
Алексеева 124
Алиев 39, 218
Алонсо 101
Альями 225
Аминов 249
Амирханов А. В. 66
Амирханов В. М. 66, 95
Амірханов В. М. 85, 88, 109
Андрощук 236
Андрущенко 212
Анкудинова 140
Антипин 73
Антонишин 150
Антрапцева 37, 151, 216
Асаула 217
Аскалепова 10, 91
Атучин 301
Ашуев 152

Б
Баб'юк 219
Бабанлы Д. М. 218
Бабанлы М. Б. 39, 153, 218
Бабарик 187, 200
Базаров 61, 231, 274, 290, 301
Базарова Ж. Г. 61, 231, 274, 290, 301
Базарова Ц. Т. 231
Байрачный 183
Байрачный 267
Баклан 155
Баніна 54
Барабан 55, 220
Баран 167
Баранчиков 221, 222, 244
Баринов 208
Барна 223
Барсова 156
Барчий 174, 181, 193

Басович 296
Батист 214
Баумер В. М. 44, 187, 200
Баумер В. Н. 112
Белан 41, 164
Белов 207
Белоусова 224
Белый 184
Беляков 256, 277, 307
Бережницкая 22
Бережницька 67
Березовская И. В. 33, 157
Березовская Т. И. 138
Беца 174
Бешенцева 245
Бирюкова 180
Білоус 7, 45, 172
Бобухов 68
Богоявленська 54
Бодрых 289
Бойко 204
Бойченко 247
Бойчишин 270
Бонь 23, 105, 117
Борисенко 40
Борисов 76
Бородкина 245
Борсук 183
Брегадзе 121
Бронников 211
Брусиловець 89
Бувайло 68
Будьонна 304
Булавин 225
Бурлов 73
Буряк М. І. 226
Буряк Н. И. 252, 285
Бутенко 64
Бухтияров 237
Бушева 249

В
В'юнов 172
Вавилова 69, 224
Ванецев 227, 228
Варзацкий 15
Василец 158
Васильченко 73
Ведь 54, 230, 236
Величко 70
Венер 28
Викришук А. Д. 71
Викришук Н. И. 71
Вислогузова 259
Витушкина 72
Вінтоняк 162
Власенко 122
Власюк 168
Вовк 105
Возняк 159
Войтенко Л. В. 166
Войтенко Т. А. 160

Войтов 56
Волков 15, 23, 31, 53, 134, 217, 226, 260, 275
Волкова 248
Волошин 15
Воропа 167
Ворошилова 229
Вьюник 287
Вьюнов 190

Г
Гавва 194
Гавриленко 172
Гавришевська 109
Гагор 41
Гайтко 227, 228
Галаган 250
Галез 195
Гапон 230
Гарновский А. Д. 73
Гарновский Д. А. 73
Гасымова 222
Гафуров 87
Гельмбольдт 19, 138
Герасимчук 60, 115
Гетьман 170, 194
Гладишевський 41, 159, 173, 182, 192, 195
Глебов 108
Глоба 74, 213
Глух 181
Глушаков 204
Глушкова 230
Гоженко 161
Голеня 49, 68
Голиченко 18, 70, 75
Голуб 126
Голхен 261, 280
Голяков 76
Гончаренко В. Ф. 35
Гончаренко С. Г. 31
Гончарик 101
Горбик 246
Горбунова 13
Горгут 266
Горинь 199
Горобец 87
Городілова 167
Гребеніков 298
Гребенюк 86
Гресь 77
Гривин 108
Гринь 278
Грищенкова 170
Громовая 98
Гроссман 61, 231
Гудима 22, 67, 143
Гудыменко 204
Гумерова 112
Гургула 162
Гурский 71
Гусев 78, 80
Гусейнов 153

Д
Давиденко 79, 106
Дадашев 305
Данильцев 31
Данилюк 163
Дацько 35, 232
Дашдыева 153
Дашкевич 116
де ла Фуенте 293
Демченко 182
Демчина 164
Джанг 108
Дзязько А. Г. 165, 178
Дзязько О. Г. 205
Дикун 38
Діамант 74
Діденко Н. О. 114
Діденко О. З. 205
Дістанов 304
Доброхотова 94
Дога 80
Долгополова 244
Домінок 186
Дорофеева 233
Дорошук 81, 131
Доценко 33, 157, 169
Дудко 6, 26, 92
Дудник 40
Дурилін 42

Е
Егорова А. В. 258
Егорова Д. Е. 234
Езерская 299
Еременко 14, 78, 144, 233, 280
Ермохина 237
Ефименко 20, 140
Ефимов 235
Ефимова 111
Ефрюшина 157, 169

Є
Євсеева 114
Сленіч 45
Єрмоленко 236

Ж
Жак 150
Жбанков 266
Жегайло 194
Желдакова 77
Железнова 60, 115
Жервиль 15
Жиляк 166
Жолновач 235

З
Заблоцкая 82
Зайцев 55
Зайцева 238
Закирьянова 239, 240

Заремба 186
Заславская 224
Заславська 84
Затовський 44, 167, 200, 213
Захаров 241
Зборовский 105
Зеленая 29
Зелинский 161
Зелінська 188
Зенькович 152
Зиновик Е. В. 34, 242
Зиновик М. А. 34, 242, 243
Зинченко 201, 291
Зінченко 27
Змій 168
Знов'як 85
Зуб В. Я. 128
Зуб Ю. Л. 48, 101
Зубака 196
Зубарь 169
Зубенко 10
Зульфигаров 83
Зыкова 259
Зырянов 29
Зюбанова 236

И
Ибадова 39
Иванов В. В. 220, 241
Иванов В. К. 221, 222, 244, 260
Иванова 221, 222, 244
Ивахненко 73
Игнатов 170, 194
Ильин 237
Илюхин 94
Имамалиева 39

І
Іваненко 171
Іваніцька 209
Іваха 67
Іващенко 163
Ігнат'єва 84
Іщенко 167

Ї
Їжак 85

К
Кадор 261, 280
Казин 293
Калибачук 68
Каличак 164
Калібачук 131
Калугин В. Д. 56, 245
Калугин О. Н. 50, 57, 59, 215, 229, 257, 263, 269, 287
Камалов 5, 135
Камінський 246
Камнева 247
Кармалицкий 170
Катрунов 58

Качоровская 86
Киосе 248
Кирдянкин 249
Кириллов 87, 253, 259, 281, 284, 295
Кирияк 80, 102
Киселёва 119
Кисельов 88
Кисиль 58
Кискин 14, 78, 94, 144, 233, 280
Кичкирук 306
Кленина 82
Клименко Н. Ю. 250
Клименко Т. А. 241
Климов 211
Климчук 237
Клішин 89
Клочков 268
Ключник 136
Кобилянська 172
Ковалев 13
Ковалева 238
Коваленко И. Л. 251
Коваленко Ю. І. 183
Ковальчук 77
Коган 10, 91
Когут 179
Кожара 101
Козак 173
Козачкова 6, 26, 92
Козин 252
Козін 31
Козловский 15
Козьма 174
Кокозей 11
Кокунов 13
Кокшарова 93
Колесник 269
Колотилов 21, 233, 261, 280
Компаніченко 171
Конник 14, 144
Коновалова 66
Копилець 176
Копица 227
Копілевич 166
Корбут 175
Корлюков 141
Корній 176
Коровин А. Ю. 123
Коровин Ю. В. 52
Короева 138
Коротеев 94
Корсун 59
Косенко 121
Косилов 253
Косинов 35
Космамбетова 205
Котова 207
Котур 270
Кохан 191
Коцера 135
Кочетова 285
Кравець 186

Кравченко 158
Крамаренко 225
Краснянчин 254
Крачко 109
Кривцов 214, 255
Кублановский 53, 104
Куделко 256
Кукуєва 177
Кулик 257
Куликовский 25
Куличенко 178
Куприн 251
Кустов 56, 245
Кусяк 246
Кутянина 305
Кухтарева 63

Л
Лампека Р. Д. 81, 131
Лампека Я. Д. 223, 297
Ларин 119
Ларін 262
Лев 28
Левицька 36
Левковець 179
Левченко 135
Левченков 10, 91
Левшов 33
Ленников 293
Леоненко 258
Лесничая 259
Леус 82
Лешенко 304
Липай 180
Лисюк 260
Литвиненко 261
Лицис 95
Лісачук 54
Лобанова 121
Лобода 194
Логинова Л. П. 247
Логинова Н. В. 77
Лук'янов 96
Лукашук 262
Лукинова 229, 257, 263
Луков 10, 91
Лукьяненко 124
Луночкина 101
Луцишин 195
Луцьк 29, 264
Лымарь 214, 265
Лысенко 73

М
Магунов 201
Маевский 91
Мазарчук 286
Мазунин 278
Мазуренко 60, 115
Мазурець 266
Майзелис 267
Макотрик 143

Малаховська-Росоха 181
Малеваний 47
Малетин 161
Малінкін С. А. 106
Малінкін С. О. 97, 107
Мальшев 273, 285
Мальшенко 268
Мальцева 256, 277, 307
Манорик 63, 133, 298
Маняко 41, 164, 173
Мареха 263, 269
Марійчук 116
Марцино 12, 98, 99
Матвеев 257
Матейченко 58
Матийчук 102
Махмудова 39
Махно 275
Мацелко 192
Медведев А. Г. 28
Медведев В. В. 158
Межиловська 162
Мельник 101
Мешкова С. Б. 78, 80, 102
Мешкова С. В. 14, 144
Милян 282
Минаева 140
Миначева 12, 99
Минин 122
Мирная 203, 217
Миськів 96
Михайлов 71
Михалічко 182
Міка 270
Місчанчук 250
Мішина 183
Міщенко 67
Мозолок 271
Мойсейчик А. Е. 272
Мойсейчик Е. А. 272
Молотовская 273
Монахов 140
Моренко 184
Мороз О. В. 66
Мороз Ю. С. 49
Морозовська 286
Мотря 282
Мусаева 218
Мухаммед 194
Мчедлов-Петросян 139

Н
Нагорный 47
Наконечный 185
Намсараева 274
Наншенг 108
Наумова 175
Недилько С. А. 165, 178
Недилько С. Г. 95
Неділько С. А. 36, 152, 160, 175, 205
Неділько С. Г. 36
Непомнящих 290

Нетреба 103
Нечипоренко 291
Нечипорук 219
Никитенко 104
Николаевский 184
Ничипорук 186
Новікова 250
Новоторцев 94, 233, 249, 280
Носенко В. В. 167
Носенко В. К. 270
Нужда 275

О

Оболенцева 105
Овчар 42
Овчинников 95
Овчинников 88
Овчинников 85
Огенко 8, 260, 275
Одарич 131
Одинець 187
Окафор 63
Олексеюк 163, 168, 271
Ольхов 160
Омельчук А. А. 276
Омельчук А. О. 171, 283
Опалева 245
Оришин 150
Орысык В. В. 105, 117
Орысык С. И. 23, 105, 117
Оселедчик 187
Осипович 77
Остап'юк 168
Ошаповський 188

П

Павленко В. О. 79, 97, 106
Павленко Т. В. 276
Павлищук 21, 233, 261, 280
Павліщук 49
Павлова Н. Н. 208
Павлова С. В. 68
Павлова Э. Т. 208
Павлович 189
Павлюк В. В. 188
Павлюк О. В. 96
Пальчик 277
Панасенко В. А. 278
Панасенко В. В. 278
Панасенко М. А. 40
Панов 47
Пантелеймонов 254, 279
Панченко 287
Панчук 185
Парасюк 179, 271
Пасечник 194
Пасынский 16, 137
Пашкова 197
Педаш 35
Пенкова 97
Переш 174, 193, 196
Песарогло 98

Петрашко 173
Пехньо 6, 23, 26, 92, 105, 117
Пивоваренко 233
Пилипенко 260
Пирский 53
Піскач 179, 271
Плутенко М. О. 107
Плутенко Т. А. 190
Плюснин 108
Повстяной 103
Погодин 191
Погоріла 298
Подобедов 20
Поздняков 108
Полозов 77
Полунин 233, 280
Пономаренко 300
Пономарьова 151
Попов 10, 71, 91
Потапенко А. В. 281
Потапенко О. В. 74
Потаскалов 83
Потаскалова 83
Потопнык 102
Поторій 282
Поточняк 72
Похмурський 176
Присяжный 74, 213
Присяжный 87
Притула 109
Приходченко 28
Пріц 282
Прокопчук 166
Просвірін 187
Проскурін 54
Прусский 56
Пузий 237
Пукас 192
Пуля 110
Пшенична 262
Пшеничний 283
Пыльнева 290
Пьоттген 186

Р

Рабаданов 87
Рабошвиль 111
Радио 112, 224
Ракитская 126, 248
Рандаревич 113
Ранський 114
Раскола 126
Реброва 35, 232, 300
Ревинский 71
Резинкін 54
Резинкова 20
Роговцов 22, 60, 115
Родевальд 186
Роженко 26, 92
Рожко 40
Рожков 290
Розанцев 43, 224

Ромака В. В. 199
Ромака Л. П. 199
Роман 116
Романова 253, 281, 284, 295
Руденко 104
Рудковская 276
Русакова 52, 118, 124
Ручко 198
Рыбачук 117
Рябенко 306
Рябчунова 229

С

Сабов 181, 193, 206
Саванкова 194
Савина 40
Савченко А. А. 118
Савченко В. О. 230
Савченко Д. А. 166
Савчук А. В. 285
Савчук О. А. 286
Савчук Р. М. 171, 294
Салюлев 239, 240
Самойлов 119
Саросика 69
Сахненко 54, 236, 303, 304
Сахро 119
Свиридова 289
Севериновская 15
Седых 268
Сейфуллина 12, 98, 99, 110, 122, 129, 141, 142, 146
Сейфулліна 128, 135
Селикова 211
Семенишин Д. І. 120
Семенишин Н. Н. 127
Семусьо 195
Семченко 40
Сергеева 287
Сергиенко 12, 99
Серикова 287
Сиваев 121
Сидоренко А. Ю. 247
Сидоренко О. В. 245
Симаков 73
Сідей 196
Сірош 74
Скабицкий 16, 137
Скогарева 260
Скопенко 11
Скороход 110, 122
Скриптун 288
Слива 85, 95
Слободяник 44, 167, 187, 200, 213
Смага 229
Смирнова 302
Смола 123
Снурикова 118, 124, 127
Соколов В. Г. 180
Соколов М. Н. 227, 228
Соловьева 197
Солодовников 296

Солодовникова 296
Солопан 45, 198
Сорокоумов 138
Софронов 58
Стадник 199
Старикова 10, 141
Стародуб 17, 72, 158
Старолат 40
Степанова И. И. 230
Степанова Л. И. 289
Стерчо 196
Стефанович 207
Столярчук 101
Стратійчук 189, 209
Стрижак 205
Стрижакова 161
Струтинська 200
Субанаков 290
Супоницкий 10, 91

Т

Тарасенко 291
Тарнавская 230
Тельбіз 63
Теребіленко 44
Териковская 295
Тертых 305
Тимухин 201
Типіло 120
Титова 145
Ткаченко 55
Ткачова 37, 216
Товт 282
Токайчук 159, 182, 202
Токменко 203
Толочко 203
Томашик В. М. 189, 209, 286
Томашик З. Ф. 189, 209, 286
Топилова 80, 102
Торубасв 16
Трачевский 15, 26, 86, 92, 204
Трачевський 175, 213
Третьяков Д. О. 87
Третьяков Ю. Д. 293
Третьякова 134
Третяк 125
Трипольская 28, 260
Тріщук 286
Труба 126
Трубникова 267
Трунова Е. К. 22
Трунова О. К. 143
Трусов 293
Труш 109
Туполова 91
Туровська 38
Тычина 161
Тьортих 306

У

Уаб 261, 280
Украинец 258

Ураев 73
Ускова 296
Усович 293
Успенський 304
Уфлянд 73

Ф

Фадеев 127
Файдюк 294
Фарбун 295
Федина 202
Федоренко 103
Федоров 238
Федорчук 202, 271
Фенг 108
Фесич 205
Фехер 72
Філеп 206
Фочук 185
Фреїк Д. М. 38
Фреїк Н. Д. 162
Фрицкий 66
Фрицький 49, 79, 97, 106, 107, 131

Х

Хайкина 207, 296
Халавка 62
Хальбаева 296
Хитрич Г. М. 128
Хитрич Г. Н. 135
Хитрич Н. В. 129, 142
Ходаковская 259
Холин 55, 220, 254, 279
Хома 130, 138
Хоменко 81, 131
Хохлов 239
Христенко 55, 220
Худякова 132

Ц

Царик 6, 26, 92
Цигика 174
Цимбал 297
Цурупа 133, 298
Цыба 237
Цыренова 208

Ч

Чебаненко 99
Чеботгарев 111
Черановский 299
Чергинец 35, 232, 300
Черній 134
Черножук 57, 145
Чернухин 253, 281
Чеховський 260
Чигирин 257
Чимитова 231, 301
Чікірка 62
Чіхічін 135
Чмиленко Т. С. 136
Чмиленко Ф. А. 136

Чмиленко Ф. О. 132
Чувашова 227, 228
Чундак 116
Чураков 20
Чураков 28
Чухненко 209

Ш

Шабунина 249
Шаповалов С. А. 119
Шаповалов С. С. 16, 137
Шаповорев 221
Шашева 71
Шев'якін 302
Шевченко 303
Шепеленко 304
Шестака 138
Шеховцов 139
Шишилов 20, 140
Шишкин 66
Шишкін 187
Шмакова 73
Шмалько 121
Шматкова 110, 141, 142, 146
Шовкова 143
Шпилев 76
Шпирка 210
Штамбург В. В. 304
Штамбург В. Г. 304
Штеменко А. В. 18, 68, 70, 75, 82, 113, 125, 234
Штеменко Н. И. 82
Штефан 302
Штогда 211
Шульга С. В. 15
Шульга Ю. Л. 297
Шульгин 14, 80, 144
Шульженко 86
Шутеева 40

Щ

Щербак 62
Щербаков А. Б. 222
Щербаков И. Н. 10, 91
Щербатюк 237
Щербацкий 95
Щербацький 36
Щукарев 76
Щур 36

Ю

Юрченко А. А. 64
Юрченко О. І. 145
Юрчишин 38
Юсибов 153

Я

Яблочкова 194
Яловский 146
Янова 305
Яновская 305
Яновська 147, 306

Янчар 42
Янчевский 190, 212
Яремчук 203, 217
Яценко 277, 307
Яцкін 213

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

XVIII Українська конференція з неорганічної хімії
за участю закордонних учених

Тези доповідей

27 червня – 1 липня 2011 року

(українською, російською та англійською мовами)

Комп'ютерна верстка А. В. Пантелеймонов

Матеріали подаються в авторській редакції.
Відповідальність за достовірність інформації, коректність математичних
викладок та точність наведених фактів несуть автори. Тези доповідей
опубліковано мовою оригіналу. Посилання на матеріали збірника
обов'язкові.

Підписано до друку 06.06.2011. Формат 60×84^{1/16}.

Папір офсетний. Друк ризографічний.

Умов.-друк. арк. 35,46. Обл.-вид. арк. 41,24.

Наклад 200 прим. Ціна договірна.

61077, Харків, пл. Свободи, 4.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна.

Надруковано ФОП «Петрова І. В.»

61144, Харків-144, вул. Гв. Широнінців, 79^в, к. 137.

Тел. 362 01 52

Свідоцтво про державну реєстрацію ВОО № 948011 від 03.01.2003.