

Міністерство освіти і науки України
Національна академія наук України
Наукова рада з проблеми «Неорганічна хімія»
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

XX Українська конференція з неорганічної хімії
за участю закордонних учених
до 100-річчя заснування
Національної академії наук України



Тези доповідей

17-20 вересня 2018 р.
м. Дніпро

УДК 546; 544; 548; 661:662
Д 22

Друкується за рішенням вченої ради ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», протокол №5 від 22 червня 2018 р.

Д 22 XX УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ. – Дніпро : ЛІРА, 2018. – 236 с.
ISBN 978-966-981-038-0

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

У збірнику (за матеріалами XX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених) відображені основні проблеми і напрямки сучасної неорганічної хімії, а саме: хімія координаційних сполук та біонеорганічна хімія, хімія твердого тіла, фізико-неорганічна та нанохімія, сучасні енергоекологічні технології. Збірник містить матеріали досліджень останніх років, отриманих ученими України, а також ряд робіт, виконаних закордонними колегами-неорганіками як самостійно, так і в співавторстві з українськими дослідниками.

УДК 546; 544; 548; 661:662

D 22 XX UKRAINIAN CONFERENCE ON INORGANIC CHEMISTRY. – Dnipro, LIRA, 2018.
ISBN 978-966-981-038-0

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

The collection (based on XX Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry with participation of foreign scientists) displays the major issues and trends of modern inorganic chemistry, namely coordination chemistry and bioinorganic chemistry, solid state chemistry, physical inorganic and nanochemistry, modern energy-environmental technologies. The collection includes results of research, obtained in recent years by scientists in Ukraine, as well as a number of works executed by foreign colleagues-inorganic chemists, both independently and in collaboration with Ukrainian researchers.

UDK 546; 544; 548; 661:662

© Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, 2018
© ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 2018
© ЛІРА, 2018

ISBN 978-966-981-038-0

ЗМІСТ

Науковий комітет XX Української конференції з неорганічної хімії	4
Звернення до учасників конференції	6
Пленарні доповіді	9
Хімія координаційних сполук та біонеорганічна хімія	
Усні доповіді	13
Стендові доповіді	33
Заочні доповіді	54
Хімія твердого тіла	
Усні доповіді	79
Стендові доповіді	87
Заочні доповіді	90
Фізико-неорганічна та нанохімія	
Усні доповіді	115
Стендові доповіді	134
Заочні доповіді	157
Сучасні енергоекологічні технології	
Усні доповіді	200
Стендові доповіді	207
Заочні доповіді	212
Перелік авторів	226

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ XX УКРАЇНСЬКОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Пехньо В.І. – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ, *співголова*;

Півоваров О.А. – доктор технічних наук, професор, ректор ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, *співголова*;

Штеменко О.В. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, *заступник голови*;

Коваль Л.Б. – кандидат хімічних наук, Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, м. Київ, *вчений секретар*;

Андронаті С.А. – академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса;

Барчій І.Є. – доктор хімічних наук, професор, ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород;

Білоус А.Г. – академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, м. Київ;

Варгалюк В.Ф. – доктор хімічних наук, професор, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро;

Гладишевський Р.Є. – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів;

Голуб О.А. – доктор хімічних наук, професор, Національний університет «Києво-Могилянська академія», м. Київ;

Гриньов Б.В. – академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків;

Дзязько Ю.С. – доктор хімічних наук, Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, м. Київ;

Зінченко В.Ф. – доктор хімічних наук, професор, Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса;

Камалов Г.Л. – академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса;

Кокозей В.М. – доктор хімічних наук, професор, Київський національний університет імені Тараса Шевченка;

Мчедлов-Петросян М.О. – доктор хімічних наук, професор, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків;

Огенко В.М. – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, м. Київ;

Павліщук В.В. – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, м. Київ;

Розанцев Г.М. – доктор хімічних наук, професор, Донецький національний університет ім. Василя Стуса, м. Вінниця;

Сейфулліна І.Й. – доктор хімічних наук, професор, Одеський національний університет імені І.І. Мечнікова, м. Одеса;

Слободяник М.С. – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ;

Стрижак П.Є. – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського, м. Київ;

Трунова О.К. – доктор хімічних наук, Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, м. Київ;

Фрицький І.О. – доктор хімічних наук, професор, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ;

Чергинець В.Л. – доктор хімічних наук, професор, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків;

Dr. Arion V. – Institut für Anorganische Chemie. Universität Wien, Wien Austria;

Dr. Fonari M. – Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Moldova;

Dr. Gorski A. – Institute of Physical Chemistry, Warsaw, Poland;

Dr. Mokhir A. – Friedrich-Alexander-Universität Erlangen, Department Chemie und Pharmazie Organische Chemie, Erlangen, Deutschland;

Dr. Ли Чанхуа – Китайсько-Український міжнародний центр з трансферу технологій, Нінбо, КНР;

Dr. Тан Цзяньго – декан Інституту гібридних матеріалів, Циндао, провінція Шандунь, КНР;

Dr. Łyszczyk R. – Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland;

Го Фен Чжи – генеральний секретар Гуандунського союзу з науково-технічного співробітництва з країнами СНД;

Dr. Grafov A. – University of Helsinki, Helsinki, Finland;

Dr. Bon' V. – Dresden University of Technology, Dresden, Germany;

Dr. Nemykin V. – University of Manitoba, Winnipeg, Canada;

Dr. Mikhalovsky S. – University of Brighton, Brighton, United Kingdom;

Dr. Kabay N. – Ege University, Izmir, Turkey.

ЗВЕРНЕННЯ ДО УЧАСНИКІВ КОНФЕРЕНЦІЇ

XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених цього року присвячена річниці знакової події для української науки – заснуванню Національної академії наук України.

27 листопада 1918 року відбулося перше установче засідання спільного зібрання Української академії наук, урочисто відкритої напередодні за указом гетьмана П. Скоропадського. На цьому історичному засіданні було обрано першого президента академії – Володимира Вернадського.

Того ж дня, 27 листопада 1918 року, у родині видатного вченого Є.О. Патона народився син Борис, який згодом стане вченим зі світовим ім'ям, гордістю України. З 1962 року він очолює Національну академію наук України, а ім'я Бориса Патона і академії наук з того року є одним цілим. Таким чином, 100 років тому в один і той же день відбулися дві події, які згодом тісно переплелися між собою.

Українська академія наук (нині – Національна академія наук України) була створена самостійною установою, яка складалася з 45 організацій, серед яких 15 інститутів, музеї, лабораторії тощо.

Завдяки першому президенту УАН академіку В. Вернадському було відкрито Хімічну лабораторію, яка згодом стала окремою науковою організацією у складі фізико-математичного відділення НАН, а потім виросла до Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України – одного з найбільших центрів хімічної науки, відомого в Україні та за її межами.

Сучасна неорганічна хімія є основною складовою хімічної науки з розвинутою теоретичною та експериментальною базою, з вагомим капіталом накопичених фундаментальних знань і прикладного застосування, що використовуються в індустрії, сільському господарстві, медицині та інших сферах діяльності людини.

Систематичні дослідження з неорганічної хімії в Україні набули активного розвитку у другій половині XX століття. Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (на той час - ІЗНХ АН УРСР) став організатором першої Республіканської наради з неорганічної хімії, яка була проведена у Києві у червні 1953 року. Починаючи з шостої наради вони стали називатися Українськими республіканськими конференціями і проходили у різних регіонах нашої країни за участі провідних хіміків-неорганіків свого часу: К.Б. Яцимирського, С.В. Волкова, В.В. Скопенко, І.А. Шеки, М.С. Полуєктова, А.М. Голуба, Н.А. Костроміної, І.В. Пятницького, Ю.Я. Фіалкова.

За цей тривалий період були здійснені дуже важливі дослідження загальних хімічних закономірностей, відбувся розвиток хімії комплексних сполук і розчинів, хімії і технології кольорових і рідкісних металів, фізико-хімічного аналізу сольових і металічних систем, хімічної переробки мінеральної сировини, очищення води тощо.

Таким чином, конференції з неорганічної хімії сприяли ознайомленню наукової спільноти з новими досягненнями та відображали основні напрямки розвитку неорганічної хімії свого часу: синтез, будова та властивості простих і координаційних (3d, 4d, 4f перехідних елементів) сполук та дослідження комплексів металів з біоактивними лігандами з явно вираженою фізіологічною дією.

Активно проводилися дослідження у сфері координаційної хімії, застосовувались нові фізичні методи для вивчення властивостей цих сполук – рентгеноелектронна, ІЧ- і ЯМР-спектроскопія, ЕПР, рентгеноструктурний аналіз, модельні розрахунки у рамках різних квантово-хімічних методів тощо. Саме з таких конференцій почалося вивчення й обговорення важливих екологічних питань і задач «зеленої» хімії.

Домінантою прийнятих на конференціях рішень завжди була практична спрямованість досліджень. Усі пріоритетні напрямки розвитку неорганічної хімії, спрямовані на практичний результат – створення нових матеріалів, технологій, методів та впровадження їх у народне господарство.

Гортаючи сторінки збірників тез доповідей попередніх конференцій, можна відслідкувати планомірний розвиток сучасних пріоритетних напрямів досліджень неорганічної хімії, якісне зростання наукового рівня поданого матеріалу, збільшення кількості використаних сучасних фізико-хімічних, математичних і розрахункових комп'ютерних методів досліджень.

Суттєвих успіхів досягнуто у вивченні будови та властивостей нових класів координаційних сполук, у тому числі з полімерними та макроциклічними лігандами, дослідженнях у сфері високотемпературної координаційної хімії, вивченні взаємодії у розплавах та газовій фазі, створенні комплексно-кластерної моделі будови розплавів. Розвинулись напрямки моделювання у біонеорганічній хімії, удосконалився синтез нових фізіологічно активних координаційних сполук, змішанолігандних комплексів, перспективних для практичного застосування. Є суттєві досягнення у дослідженнях спрямованого синтезу нових сполук із чіткими функціональними властивостями – іонообмінних матеріалів, штучних цеолітів та сорбентів, напів- і надпровідників, сегнетоелектриків і мультифероїків, альтернативної енергетики, переробки вторинної сировини, захисту навколишнього середовища тощо.

Бажаємо учасникам ХХ Української конференції з неорганічної хімії плідної творчої роботи і сподіваємось на подальше зміцнення контактів між ученими-неорганіками різних напрямків та наукових шкіл для досягнення високого наукового рівня і практичної віддачі неорганічної хімії, що має велике значення в житті нашої країни.

Оргкомітет конференції

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Білоус А.Г., Солопан С.О., Шлапа Ю.Ю., Федорчук О.П.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Палладіна, 32/34, Київ-142, 03142, Україна
belous@ionc.kiev*

Нанорозмірні феромагнітні матеріали мають унікальні фізичні та хімічні властивості, що надає їм важливого науково-практичного значення.

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню трьох типів феромагнітних матеріалів: барій гексафериту М-типу, феритів зі структурою шпінелі та манганітів лантану-стронцію зі структурою перовськіту.

Наночастинки *Ва-гексафериту* було синтезовано золь-гель методом та осадженням з розчинів. Було досліджено вплив фрактальної структури на фазовий склад та фізико-хімічні властивості. Визначено умови, при яких аморфні наночастинки утворюють трирівневу складну фрактальну структуру, що дозволяє одержати слабкоагломеровані, монодисперсні кристалічні наночастинки.

Наночастинки *феритів* AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) та *core/shell* структури на їх основі синтезовано різними методами (осадження в розчині діетиленгліколю та в мікроемульсіях, кріохімічний метод). Одержано слабкоагломеровані частинки з середніми розмірами 3 – 15 нм і суперпарамагнітними властивостями. Показано можливість впливу на магнітні властивості наночастинок шляхом створення *core/shell* структур.

Слабоагломеровані кристалічні наночастинки *манганітів лантану-стронцію* $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ з вузьким розподілом за розмірами та середнім діаметром 30 – 40 нм синтезовано золь-гель методом.

Показано, що *магнітні рідини*, розроблені на основі магнітних наночастинок зі структурами шпінелі та перовськіту, ефективно нагріваються при дії змінного магнітного поля. Встановлено, що отримані рідини є біосумісними та цікавими для потенційно можливого їх використання в медицині в ролі індукторів магнітної гіпертермії.

На основі *Ва-гексафериту М-типу* розроблено тонкі плівки методом «spin-coating». Плівки з товщиною 200 нм мають рівномірний розподіл іонів Ba^{2+} і Fe^{3+} по всьому об'єму, стрижнеподібні зерна ($d_{сер.}, l_{сер.}=62$ нм, 320 нм, $l_{сер.}/d_{сер.}=5$) та високий рівень магнітних характеристик.

На основі товстих плівок *барій гексафериту М-типу* та нікелевого фериту зі структурою шпінелі створено резонансний НВЧ елемент, який включав високодобротний резонатор $\alpha-Al_2O_3$ та товсту плівку фериту.

Вперше на основі сегнетоелектрик-напівпровідників та феромагнітної плівки $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ розроблено гетероструктури, в яких дією електромагнітного поля можна впливати на магнітні властивості.

**А.М. ГОЛУБ ТА СТАНОВЛЕННЯ І ПРОДОВЖЕННЯ РОЗВИТКУ
НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ В УКРАЇНІ**

Максін В.І.¹, Кириллов С.О.², Перепелиця О.П.³

¹*Національний університет біоресурсів і природокористування,
м. Київ, Україна*

²*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАНУ, Київ, Україна*

³*Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна
vimaksin@i.ua*

В листопаді цього року виповнюється 100 років з дня народження професора Андрія Матвійовича Голуба, постаті національного масштабу, передвісника незалежної України в тривожні часи гоніння.

Андрій Голуб пройшов буремний, повний найскладніших випробувань шлях, від сільського хлопчини, вуличного заправили, сироти-безбатченка, через роки нестабільності, через голодомор, студентську лаву, окопи Другої світової у діючій армії, яку завершив на Далекому сході, а також через важкі роки післявоєнної відбудови, до всесвітньовідомого професора, завідувача кафедрою славетного Тарасового університету.

Творець сучасної української хімічної термінології та номенклатури в неорганічній хімії. Автор більше 400 наукових та науково-методичних праць, серед яких «Систематика і номенклатура в неорганічній хімії» (1959), «Рідкісноземельні елементи» (1965), перший і поки найкращий університетський підручник українською мовою “Загальна та неорганічна хімія” (1969, 1971), у співавторстві, “Основи координаційної хімії” (1977), *Chemie der Pseudohalogenide* два видання: Berlin, Heidelberg (1979), “Химия псевдогалогенидов” (1981), *Chemistry of pseudohalogenides* (1986).

Заснував нові наукові напрямки кафедри неорганічної хімії, якими плідно керував, зокрема: дослідження комплексоутворення в неводних і змішаних розчинах та синтез нових координаційних сполук; синтез і фізико-хімічні дослідження жаростійких оксидних сполук і матеріалів для потреб нової техніки; комплексна переробка мінеральної сировини та утилізація відходів виробництва. З інших розроблюваних питань слід назвати: філософські питання хімії та природознавства, Періодичний закон та нові форми Періодичної системи хімічних елементів, а також історію хімії та роль видатних вчених в історичному становленні хімічної науки.

Виховав цілу плеяду висококваліфікованих наукових співробітників, педагогів і керівних діячів вищої школи, які працювали і працюють в Україні, Грузії, Узбекистані, Туркменії, В’єтнамі, Німеччині, Канаді, Білорусі, Росії. Його лекції, залишаються зразком лекторської майстерності. Був учасником і організатором багатьох всесоюзних та республіканських конференцій і, обов’язково, брав активну участь в роботі Українських конференцій з неорганічної хімії, як член оргкомітету і обов’язковий доповідач та учасник плідних дискусій.

АНИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ TCNQ С КАТИОНАМИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

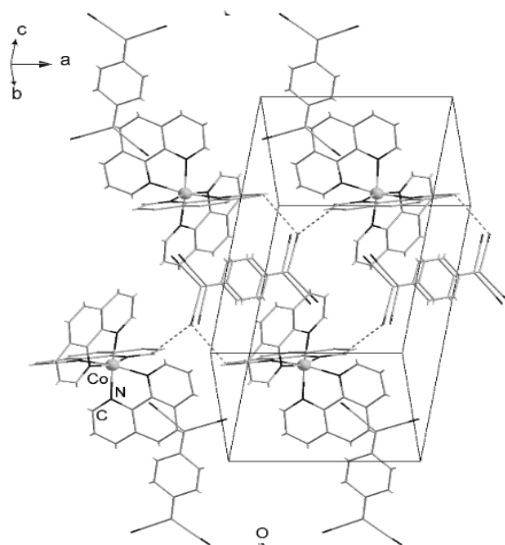
Стародуб В.А., Стародуб Т.Н.

Институт химии Университета им. Яна Кохановского, г. Кельце,
Польша
starodub@ujk.edu.pl

Анион-радикальные соли (АРС) *TCNQ* привлекают интерес в связи с возможностью создания на их основе полифункциональных материалов – материалов, сочетающих в себе несколько функций, например, высокую электропроводность и магнитное упорядочение. Эффективным методом создания таких материалов является использование в АРС *TCNQ* комплексных катионов, содержащих ионы переходных металлов. В таких АРС могут возникать принципиально новые магнитные структуры.

В работе описан синтез АРС типа $[M(Am)_3](TCNQ)_n$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; *Am* – гетероциклический амин; $n = 1, 2$), а также представлены их структурные, оптические, электрофизические и магнитные свойства в широком интервале температур (300 – 4.2 К).

Обнаружено, что, в отличие от большинства АРС *TCNQ* синтезированные в работе АРС не содержат стопок анион-радикалов, например:



Кристаллическая структура $[Co(phen)_3](TCNQ)_2 \cdot H_2O$

АРС на основе железа исследованы методом эффекта Мёссбауэра. Показано, что АРС $[Mn(phen)_3](TCNQ)_2 \cdot H_2O$ проявляет свойства **спиновой лестницы**. В АРС $[Mn((phen)_3)](TCNQ)_2 \cdot H_2O$ и $[Co((phen)_3)](TCNQ)_2 \cdot H_2O$ осуществляется обменное магнитное взаимодействие между анион-радикалами $TCNQ^-$ и ионами переходных металлов посредством водородных связей. Такое взаимодействие является очень важным, так как может приводить при низких температурах к образованию магнитно-упорядоченных структур.

НОВІТНІ НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ КАТАЛІЗУ

Стрижак П.Є.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
Національної академії наук України,
проспект Науки, 31, Київ, Україна, 03028
pstrizhak@hotmail.com*

Досягнення досліджень каталітичних властивостей сучасних неорганічних матеріалів багатьом завдячують розвитку їх синтезу, що, зокрема, сприяє створенню технологій для розробки нових і розумних каталізаторів, які використовуються як для багатотоннажної так і малотоннажної хімії. Зокрема, неорганічні наноматеріали можуть проявляти неочікувані каталітичні характеристики, завдяючи своїй унікальній структурі та поверхневим властивостям. Каталітичні властивості неорганічних наноматеріалів розглянуто на прикладі наночастинок металів та їх оксидів, біметалічних наночастинок, складних наночастинок типу «ядро-оболонка», таких наноутворень вуглецю як графен, оксид графену, а також нанокompatитів на основі нановуглецю та наночастинок. Інший клас неорганічних наноматеріалів, який розглядається, представлено нанопористими матеріалами, зокрема цеолітами та метал-органічними каркасами, а також нанокompatитами на їх основі. Окремо розглянуто перспективи використання координаційних сполук, зокрема хіральних комплексів, для тонкого органічного синтезу.

Продемонстровано, що використання різноманітних неорганічних наноматеріалів та координаційних сполук в каталізі призводить до створення високоефективних каталітичних систем, зокрема для вирішення проблем багатотоннажної хімії, отримання цінних органічних речовин з біосировини, розвитку водневої енергетики. Сучасні неорганічні матеріали сприяють подальшому розвитку таких важливих напрямів, як отримання рідкого палива з відновлювальних джерел, синтез цінних органічних речовин малотоннажної хімії, вирішення екологічних проблем, а також дозволяють забезпечити зменшення використання дорогоцінних металів.

На підставі аналізу природи каталітичної дії наночастинок металів та їх оксидів, нанокompatитів, а також координаційних сполук, розглянуто перспективні напрямки конструювання новітніх неорганічних матеріалів для каталізу. Продемонстровано, що поєднання сучасних підходів неорганічної хімії, кінетики і каталізу та квантової хімії дозволяє не лише розробити нові каталітичні системи, але й повністю охарактеризувати активні центри каталізатору та виявити шляхи перебігу складного каталітичного процесу. Саме використання таких підходів є найбільш перспективним шляхом для розв'язання найголовніших проблеми сталого розвитку економіки та створення безвідходних процесів отримання різноманітних речовин та матеріалів.

КАРКАСНІ ГЕТЕРОЦІАНОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

Барахтій Д.Д.^{1,2}, Шова С.³, Ротару А.⁴, Калібабчук В.О.⁵, Фрицький І.О.^{1,2},
Гуральський І.О.^{1,2}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²ТОВ «НВП «Укроргсинтез», Київ, Україна

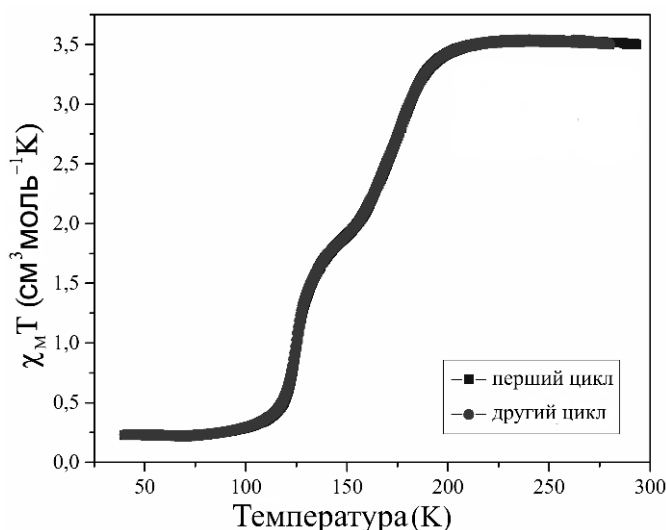
³Інститут макромолекулярної хімії «Петру Поні» Академії Наук Румунії,
Ясси, Румунія

⁴Університет «Штефан чел Маре», Сучава, Румунія

⁵Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, Україна
diana.barakhtii@univ.kiev.ua

Матеріали зі спіновим переходом (СП) набули використання завдяки молекулярній бістабільності багатьох фізичних властивостей (механічних, магнітних, електричних та оптичних). Реорганізація електронних оболонок у цьому процесі стимулюється зовнішнім впливом: зміною температури або тиску, світловим опроміненням, магнітним полем або сорбцією гостьових молекул. СП можливий у ряді комплексів $3d^4$ - $3d^7$ металів. Наразі подібні матеріали використовують для створення хімічних та оптичних сенсорів, мікроелектронних пристроїв, захисних елементів тощо.

Нами були синтезовані нові комплекси зі СП на основі Fe^{II} , які є аналогами клатратів Гоффману. Ці комплекси утворюють поруваті 2D і 3D каркаси, здатні сорбувати невеликі молекули, що дозволяє впливати на характеристики СП. Центральний атом Fe^{II} оточений N-донорними лігандами та ціанометалатними містками $[M(CN)_x]^{y-}$ (де $M=Ni, Pt, Pd, Ag, Au, Cu$ тощо). Нові сполуки зі СП були отримані на основі 2-феніліпіразину та серії ціанометалатних містків у ролі ко-лігандів. Синтезовані комплекси були досліджені методами рентгеноструктурного аналізу, магнітних та оптичних вимірювань.



- (1) Gütlich, P.; Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 1-47.
- (2) Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 49-58.

МОНОМЕРНІ ТА МЕТАЛОПОЛІМЕРНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНІДІВ

Бережницька О.С., Трунова О.К.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
України, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, Україна
olekberez@gmail.com*

Синтез сполук з комплексом заданих властивостей є актуальною проблемою синтетичної хімії вже багато років поспіль. Для одержання сучасних поліфункціональних металополімерів необхідно розглянути нові підходи до синтезу полімерних сполук на основі металокомплексів, дослідити їх будову і властивості, знайти параметри, варіюючи які, можна цілеспрямовано змінювати фізико-хімічні характеристики матеріалів, більшість з яких залежать як від однорідності хімічного складу, так і від фазової структури. В зв'язку з цим необхідно синтезувати такі макромолекулярні металохелати, в яких всі функціональні групи будуть зв'язані з іонами металів. Інтерес до координаційних сполук рідкоземельних елементів (РЗЕ) має як фундаментальний, так і прикладний аспект. Перший пов'язаний із встановленням взаємозв'язку між складом, будовою та їх властивостями, інший – можливістю їх різноманітного використання. В якості об'єктів в дослідження вибрано β -дикенони, які утворюють хімічно та термічно стійкі комплекси з більшістю металів періодичної системи, містять ненасичені α -замісники в хелатному кільці та можуть виступати мономерами в реакціях полімеризації та кополімеризації.

У зв'язку з цим в якості об'єктів дослідження було вибрано β -дикарбонільні сполуки, а саме: 2-метил-5-фенілпентен-1-2,4-діон (**mphpd**), 2,6-диметилгептен-1-діон-3,5 (**dmhptd**), 2,7-диметилоктен-1-діон-3,5 (**dmoktd**). Синтез лігандів та комплексів лантанідів проводили за оптимізованими методиками. Кінетику полімеризації досліджували дилатометричним методом, в якості розчинника при полімеризації використовували диметилформамід. Всі синтезовані мономерні та металополімерні комплекси було досліджено методами ІЧ-та ЯМР-спектроскопії, ЕСП, СДВ, термічним та хімічним аналізом, електронною мікроскопією, методом динамічного розсіяння світла, люмінесцентною спектроскопією. Сукупність фізико-хімічних методів аналізу дозволила встановити склад, будову та деякі властивості одержаних координаційних сполук. Встановлено, що реакційна здатність металокомплексів в реакціях полімеризації та люмінесцентні властивості як мономерів, так і металополімерів залежить від електронної будови металу та ліганду.

Таким чином, висока інтенсивність та ефективність люмінесценції дозволяють стверджувати, що дані координаційні сполуки можуть бути використані як прекурсори люмінесцентних матеріалів.

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ НОВИХ π -КОМПЛЕКСІВ Pd(II), Pt(II) НА ОСНОВІ N-АЛІЛЗАМЩЕНИХ ТІОСЕЧОВИН

Боровик П.В.¹, Репіч Г.Г.¹, Орисик С.І.¹, Зборовський Ю.Л.², Орисик В.В.²,
Гарманчук Л.В.³, Білюк А.А.³, Негеля А.О.³, Пальчиковська Л.Г.⁴,
Русанов Е.Б.², Вовк М.В.², Пехньо В.І.¹

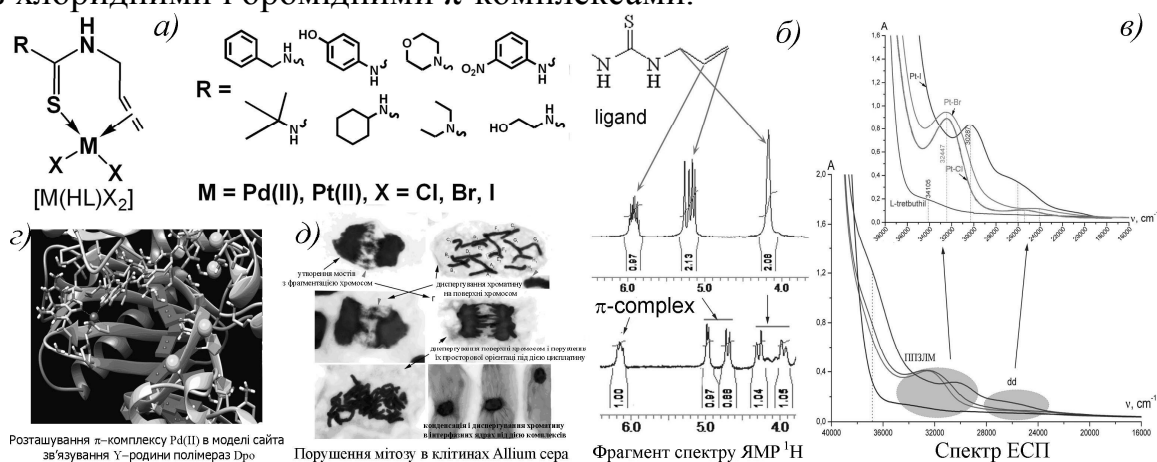
¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ННЦ «Інститут біології та медицини», Київ, Україна

⁴Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ, Україна
borovyk0112@gmail.com

Синтезовано та виділено в індивідуальному стані ряд нових хлоридних, бромідних та йодидних π -комплексів Pd(II), Pt(II) складу $[M(HL)X_2]$ (рис. а), будову яких встановлено методом РСА та охарактеризовано спектральними методами ЯМР $^1H/^{13}C$, ІЧ, ЕСП, СДВ. Аналіз спектрів ЯМР 1H показав, що розщеплення сигналів протонів CH_2 групи в спектрах ЯМР 1H на два дублети є індикатором утворення π -комплексів (рис. б). Виявлено високу стійкість отриманих комплексів Pd(II) та Pt(II) в розчинах ДМСО, що дає можливість використовувати їх в біологічних дослідженнях. В спектрах ЕСП π -комплексів (рис. в) з йодид-аніонами в координаційній сфері смуги поглинання, які відповідають за електронні переходи з переносом заряду з ліганда на метал (ППЗЛМ) та dd-електронні переходи, зазнають суттєвого батохромного зсуву порівняно із хлоридними і бромідними π -комплексами.



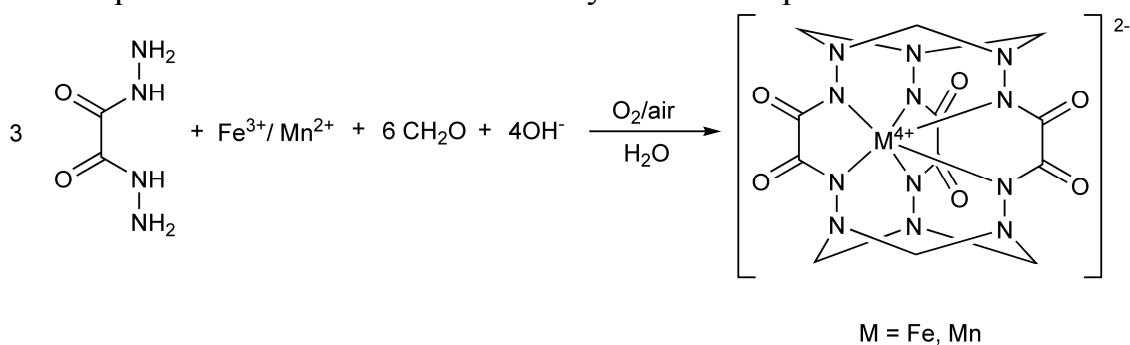
В умовах *in vitro* та *in vivo* проведено оцінку антипроліферативних, проапоптотичних ефектів синтезованих сполук в порівнянні з цисплатином. Показано, що π -комплекси Pd(II) та Pt(II) аналогічно цисплатині зв'язуються із N7 гуанінового кільця в ДНК, а їх ліганди знаходяться поблизу β -складки Dpo ДНК-полімерази (рис. г). Виявлено вплив синтезованих комплексів на мітоз клітин Allium cepa (рис. д).

STABILIZATION OF HIGH-VALENT IRON AND MANGANESE IN MACROBICYCLIC COMPOUNDS

Fritsky I.O.¹, Pogrebetsky J.L.¹, Kalibabchuk V.A.², Gumienna-Kontecka E.³
¹*Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University, 01601 Kiev, Ukraine*
²*Department of General Chemistry, O.O. Bohomolets National Medical University, Shevchenko Blvd. 14, 01004 Kiev, Ukraine*
³*Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 50-383 Wrocław, Poland*
 ifritsky@univ.kiev.ua

The chemistry of high-valent transition metals (Cu^{3+} , Ni^{3+} , $\text{Fe}^{4+/5+}$, $\text{Mn}^{4+/5+}$) has attracted great attention in recent decade, as the corresponding species has been proposed to be key reactive intermediates in the catalytic cycles of many important metalloenzymes as well as in the industrial and environmental catalytic processes. New developments in the area is of paramount importance for the understanding the fundamental aspects of high-valent transition metals chemistry. The principal obstacle that limit and complicate the research and utility of high-valent metal compounds are low stability of most of them in polar organic solvents and especially in water.

In this report, we present unprecedented iron(IV) and manganese(IV) hexahydrazide clathrochelate complexes that are formed in aqueous solution from iron(III) or manganese(II) precursor salts, oxalodihydrazide and formaldehyde as a result of a metal-templated reaction accompanied by atmospheric oxygen oxidation (Scheme). The complexes can exist indefinitely long at ambient conditions without any sign of decomposition, both in water, nonaqueous solutions and in the solid state. The exceptionally efficient stabilization of +4 oxidation state can be attributed to the highly (6-) negative charge of the cage ligand combined with a strong electron-donor effect from the deprotonated hydrazide nitrogen atoms, as well as a shielding effect of the macropolycyclic cage on the metal ion. Structural, spectroscopic (IR, UV-VIS, Moessbauer, XANES), magnetochemical and electrochemical properties of these compounds as well as their reactivity studies are presented.



Acknowledgment: Financial support by EU Horizon-2020 RISE Programme (H2020-MSCA-RISE-2017, project No. 778245 “CLATHROPROBES”) is gratefully acknowledged.

(3) Tomyn S., Shylin S.I., Bykov D., Ksenofontov V., Gumienna-Kontecka E., Bon V., Fritsky I.O., *Nature Commun.*, **2017**, 8, 14099/1-14099/9.

**АММОНИЕВЫЕ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТЫ КАК
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИКАРИЕСНЫЕ АГЕНТЫ**

Гельмбольдт В.О.¹, Анисимов В.Ю.¹, Шишкин И.О.¹, Левицкий А.П.²,
Фонарь М.С.,³ Кравцов В.Х.³

¹Одесский национальный медицинский университет, Одесса, Украина

²ГП «Институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии НАМН
Украины», Одесса, Украина

³Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев,
Молдова

vgelmboldt@te.net.ua

Как известно, неорганические фториды традиционно занимают лидирующие позиции в арсенале средств лечения и профилактики кариеса. В последнее время в числе перспективных антикариесных агентов активно исследуются аммониевые гексафторосиликаты, демонстрирующие определенные преимущества по сравнению с используемыми фторидными препаратами. В настоящем сообщении представлены результаты изучения синтеза, строения, физико-химических характеристик и антикариесной активности ряда аммониевых гексафторосиликатов.

Синтез солей осуществляли путем взаимодействия метанольных растворов гидрохлоридов (LH)Cl или оснований L и 45 %-ной H₂SiF₆. Продукты состава (L¹⁻³H)₂SiF₆ (L¹⁻³ = 2-, 3-, 4-карбоксиметилпиридин, **I-III**), (L⁴H)₂SiF₆ (L⁴ = 2-амино-4,6-дигидроксиимидин, **IV**), (L⁵)SiF₆ (L⁵ = C₃₆H₆₂N₄, октенидин, **V**) охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H, ¹⁹F-спектроскопии, масс-спектрометрии, кристаллические структуры **I-IV** установлены методом РСА. Центрами протонирования в катионах L¹H⁺-L⁴H⁺ являются атомы азота пиридинового и один из атомов азота имидинового циклов. В ионных структурах **I-IV** катионы и анионы SiF₆²⁻ объединены системами Н-связей NH...F, OH...F, NH...O и контактами C_(sp2)H...F, CH_(sp2)...O. Растворимость комплексов **I-IV** в воде составляет 0,82, 1,02, 0,58 и 0,002 мол. % соответственно. Наблюдается тенденция к уменьшению растворимости солей пиридиния с увеличением числа сильных и средних Н-связей в их структурах. Степень гидролиза α солей **I-III** в 1·10⁻⁴ М водных растворах равна 80,5, 88,5, 85,3 %.

Судя по данным экспериментов на животных (белые крысы линии Вистар, референс-препараты NaF, (NH₄)₂SiF₆), кариеспрофилактическая эффективность (КПЭ) солей в ряду NaF, (NH₄)₂SiF₆, **I, II, III, IV** составляет 9,1, 22,7, 6,8, 11,4, 45,5, 45,5 %, т.е. КПЭ солей **III** и **IV** превышает аналогичный показатель для NaF в 5 раз. В ряду NaF, (NH₄)₂SiF₆, **V** КПЭ равна 21,2, 36,4, 36,4 %. Биохимические тесты указывают на отсутствие гепатотоксических эффектов для всех изученных солей, за исключением **IV**. Полученные результаты позволяют рассматривать соль **III** в качестве перспективного объекта дальнейшего изучения как антикариесного агента.

КЛАСТЕРНІ СПОЛУКИ РЕНІЮ ЯК БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Голіченко О.А., Штеменко О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпро, Україна
golichenko.aleksandr@gmail.com

Робота присвячена вирішенню наукової проблеми по створенню моделі біологічної дії кластерних сполук ренію(III) шляхом вивчення процесів їх комплексоутворення з функціональними групами речовин, які входять до складу живих організмів. Для цього розроблені основні принципи та конкретні шляхи безавтоклавного синтезу і взаємоперетворень біядерних галогенокарбоксилатів диренію(III) всіх можливих структурних типів з почверним зв'язком Реній-Реній.

Вперше синтезовані кластерні сполуки ренію(III) з природними карбоновими кислотами, такими як протеїногенні амінокислоти, ферулова, індоліл-3-оцтова кислоти. Встановлено, що при утворенні комплексних сполук відбувається місткова координація вказаних кислот через карбоксильну групу до кластеру Re_2^{6+} . Проведено дослідження взаємодії синтезованих речовин безпосередньо з біологічними макромолекулами – білками (на прикладі альбуміну) та ДНК. Одержані результати дозволяють зробити висновок про те, що антиракова, цитостабілізуюча та інші види біологічної активності проявляються за рахунок координації комплексних сполук Re(III) до складових частин біомолекул (білків, ДНК).

Доведено, що кластерні сполуки ренію(III) виявляють антирадикальні властивості саме за рахунок наявності почверного зв'язку Реній-Реній. «Пасткою» вільних радикалів при цьому виступає δ^* -компонента кластерного фрагмента Re_2^{6+} . Встановлена залежність антирадикальної активності від будови комплексної сполуки. Крім того, важливим є те, що комплексні сполуки ренію(III) можуть виступати як речовини-каталізатори з багаторазовою антирадикальною дією. Для встановлення форми існування діючих речовин у живих організмах досліджений гідроліз комплексних сполук ренію(III), запропонований маршрут його проходження та встановлені деякі гідролітичні форми, які утворюються при взаємодії з водою у живих організмах.

Таким чином, комплексні сполуки Re(III) виявляють широкий спектр біологічної активності та можуть бути використані для одержання нових фармацевтичних препаратів які, на відміну від вже відомих аналогів, мають низьку токсичність та діють при значно менших концентраціях, ніж, наприклад, платинові препарати, які зараз використовуються у хіміотерапії. В результаті проведеної роботи встановлений взаємозв'язок «хімічний склад – структура – властивості», що дозволить прогнозувати речовини з найбільшою біоактивністю та низькою токсичністю.

SET THEORY ALGORITHMS FOR DETERMINING SPECIATION IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

Gorobets M.I., Kirillov S.A.

Joint Department of Electrochemical Energy Systems of NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine

margarytagorobets@gmail.com

Solutions of lithium salts in dipolar aprotic solvents are widely used as electrolytes for lithium-ion batteries due to their ability to transferring electrical charge between two electrodes. Exact knowledge regarding the composition of electrolyte solutions is promising for the creation of novel optimal compositions exploitable in batteries of better high-rate properties, longer lifetime, lesser environmental impact, etc. This means that the optimal composition of the battery electrolyte helps in solving energy, environmental and transportation problems.

Vibrational spectroscopy is a powerful tool that allows one to determine the molecular composition of solutions, namely, to recognize between solvated cations, solvated anions and various types of ion pairs, viz., solvent-separated (SSIP) and contact ion pairs (CIP). From the analysis of the Raman spectra of lithium salts solutions in dipolar aprotic solvent in the concentration range from dilute solutions to the mixtures of molten solvates with salts, the concentrations of solvated cations, solvated anions, SSIPs and CIPs have been determined.

Using the basic principles of the set theory, the algorithms have been elaborated, so as to calculate the speciation in the electrolyte solutions. As a result, the exact quantities and compositions of all structural entities present in the system have been defined (Fig.1) instead of a statistical picture following from standard approaches.

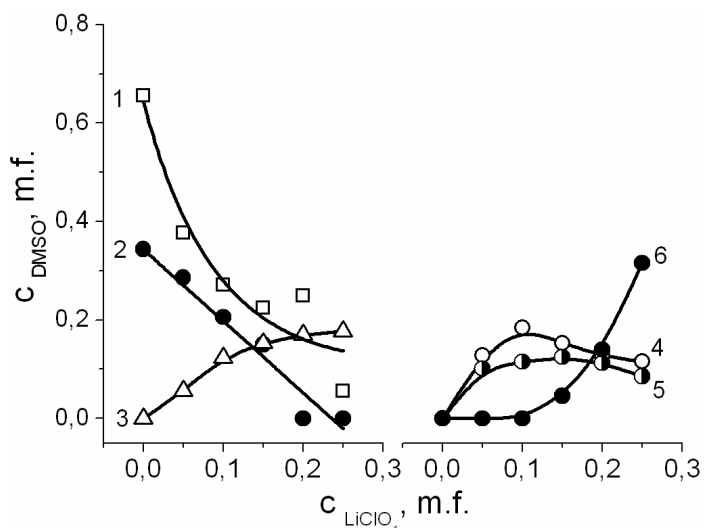


Fig. 1. The distribution of solvent molecules by the types of particles present in the LiClO_4 -DMSO system: 1 – free DMSO molecules; 2 – DMSO dimers; 3 - $\text{Li}(\text{DMSO})_2$ solvates; 4 – $\text{ClO}_4(\text{DMSO})_n$ solvated anions; 5 – SSIPs $[\text{Li}(\text{DMSO})_2\text{ClO}_4(\text{DMSO})_n]$; 6 – CIPs $[(\text{DMSO})_2\text{LiClO}_4(\text{DMSO})_n]$

ФЕРУМВМІСНІ ЦІАНОГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КАРКАСИ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

Гіюк В.М.^{1,2}, Голуб О.А.¹, Шова С.⁴,

Ротару А.⁵, Фрицький І.О.^{2,3}, Гуральський І.О.^{2,3}

¹Національний університет «Києво-Могилянська академія», Київ, Україна

²ТОВ «НВП «Укроргсинтез», Київ, Україна

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

⁴Інститут макромолекулярної хімії “Петру Поні” Академії наук Румунії,
Ясси, Румунія

⁵Сучавський університет «Штефан чел Маре», Сучава, Румунія

v.hiyuk@ukma.edu.ua

Здатність центрального йону металу координаційних сполук змінювати спіновий стан під впливом зовнішніх чинників називається явищем спінового переходу (СП). Отримання металоорганічних каркасів (МОК) зі СП є перспективним напрямком останніх років. Висока термічна стійкість, різка зміна оптичних та магнітних властивостей МОК зі СП дає можливість застосовувати дану групу речовин як активні елементи хімічних сенсорів, а також пристроїв зберігання та відображення даних.¹

Нами було отримано нові координаційні сполуки зі СП на основі Fe(II) з біциклічними лігандами, що містять кілька азинових донорних центрів загальної формули $[\text{Fe}(\text{L})_x\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}$; $x = 1-2$; L – азиновий ліганд). Отримані нові комплексні сполуки мають порувату структуру (рис. 1), що передбачає наявність високих сорбційних властивостей нових матеріалів і має важливе значення для вивчення явища гострого ефекту на спіновий перехід.²

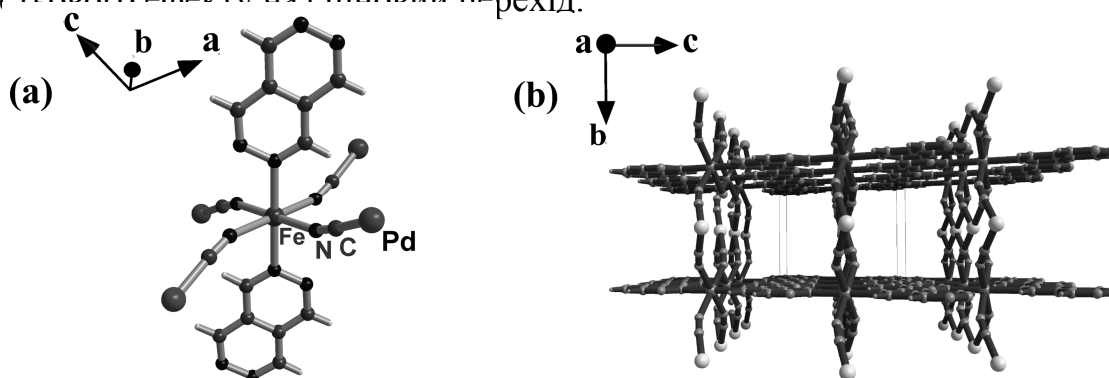


Рис. 1. Фрагмент кристалічної структури (a) та 3D-решітка (b) гетерометалічного комплексу Fe(II) зі спіновим переходом

1. Czaja, A.U.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1284–1293.

2. Kucheriv, O.I.; Shylin, S.I.; Ksenofontov, V.; Dechert, S.; Haukka, M.; Fritsky, I.O.; Gural'skiy, I.A. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (10), 4906–4914.

**КОНКУРЕНЦИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, ИОННОЙ
АССОЦИАЦИИ И СОЛЬВАТАЦИИ В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ
РАСТВОРАХ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ
С 3-ГИДРОКСИФЛАВОНОМ**

Калугин О.Н.¹, Новиков Д.О.¹, Агеенко В.Н.^{1,2}

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
г. Харьков, Украина

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный
университет, г. Казань, Россия
onkalugin@gmail.com

Представлены результаты систематического исследования влияния размера и природы двухзарядного катиона, а также температуры на сольватацию, межюнную ассоциацию и комплексообразование в растворах $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Me}(\text{BF}_4)_2$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) в ацетонитриле (АН) в присутствии 3-гидроксифлавона (flv) как экспериментальными (видимая и флуоресцентная спектроскопия, кондуктометрия), так и расчетными методами (молекулярно-динамическое моделирование, квантово-химические расчеты). Детально изучена термодинамика межчастичных взаимодействий, а также микроскопическое строение и динамика соответствующих комплексов.

Установлено, что в зависимости от природы и размера катиона могут образовываться комплексы с 3-гидроксифлавоном без ($[\text{Me}(\text{AN})_n\text{flv}]^{2+}$) или с участием аниона (X) исходной соли ($[\text{Me}(\text{AN})_m\text{Xflv}]^+$). Комплексообразование с молекулой flv сопровождается частичной десольватацией катиона, при этом ОН-связь лиганда сохраняется. Результаты молекулярно-динамического моделирования и NCI анализа позволяют заключить, что дополнительная стабилизация комплексов $[\text{Me}(\text{AN})_m\text{Xflv}]^+$ в ацетонитриле обусловлена образованием внутрикомплексной водородной связи между периферийным электроотрицательным атомом аниона и водородом гидроксильной группы 3-гидроксифлавона [1-3].

1. V.N. Agieienko, O.N. Kalugin. *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 12251–12262.
2. V.N. Agieienko, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin. *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 194501.
3. V.N. Agieienko, N.A. Otroshko, O.N. Kalugin. *J. Mol. Liq.*, 2017, **245**, 27-34.

**КИСЛОТНО-ОСНОВНА ВЗАЄМОДІЯ ТА СУЛЬФООКИСНЕННЯ
ПРИ ХЕМОСОРБЦІЇ SO₂ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ
N-ВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Хома Р.Є.^{1,2}

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН та НАН України, Одеса, Україна

rek@onu.edu.ua

Роботу присвячено вивченню фізико-хімічних процесів при взаємодії SO₂ з N-вмісними органічними основами (Am) у водних розчинах залежно від будови ліганду, температури, концентрації реагентів та присутності кисню.

Вперше отримано несуперечливу і об'єктивну інформацію про склад амонієвих сполук, що утворюються у 23 системах SO₂ – Am – H₂O. Показано, що зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфідів, гідросульфідів, піросульфідів та змішаних солей (сульфіто-гідросульфідів) відповідних амонієвих катіонів, причому відносна стійкість сульфідів зменшується з ростом температури; встановлено, що взаємозв'язок стійкості сульфідних та гідросульфідних комплексів з величинами рK_a етаноламінів має симбатний характер.

Вперше синтезовано 25 амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів і три ван-дер-ваальсових клатрати. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено структуру 23 сполук. Вперше виявлено кореляцію між фізико-хімічними властивостями амінів (основністю та ліпофільністю) і складом виділених оксисульфурвмісних продуктів взаємодії в 35 системах SO₂ – Am – H₂O – O₂. Вперше проведено самоконденсацію ацетаміду в результаті кислотного каталізованого гідролізу останнього (в присутності SO₂) з утворенням циклічної *o*-хіноїдної структури. Розроблено новий метод синтезу сульфамінової кислоти. Запропоновано нові методи синтезу амінометансульфоїкислоти (AMSA) та її N-алкілованих похідних. За оригінальним методом синтезовано 5 нових похідних AMSA.

Вперше виявлені кореляції можуть виявитися корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від SO₂, регенерації хемосорбентів та утилізації продуктів сорбції. Розроблені імпортозаміщуючі імпрегновані волокнисті хемосорбенти SO₂ впроваджені на практиці та використовуються для виготовлення протигазових елементів полегшених газопилозахисних респіраторів. Уперше проведені реакції спрощують методи синтезу відомих сполук і дозволяють синтезувати нові, які мають противірусні властивості і можуть використовуватись як компоненти буферних розчинів для підтримання кислотності середовища в області фізіологічних значень рН у біологічних і біохімічних дослідженнях.

**3,5-ДИЗАМЩЕНІ 1,2,4-ТРИАЗОЛИ В РЕАКЦІЯХ
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З УРАНІЛ-ІОНОМ**

Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Распертова І.В., Ващенко А.В., Бібік Ю.С.,
Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тарас Шевченка, Київ, Україна
dkhomenko@ukr.net

В останнє десятиріччя координаційна хімія 1,2,4-триазолів зазнала дуже інтенсивного розвитку. Передусім це пов'язано з різноманітними способами координації лігандів за рахунок трьох атомів нітрогену 1,2,4-триазолу та донорних центрів замісників у 3-му та 5-му положеннях триазольного гетероциклу, а відомі зручні методи синтезу похідних 1,2,4-триазолів виходячи з гідразиду та N-заміщених гідразинів, іміноестерів, N-ациліміноестерів, гідразидів карбонових кислот дозволяють отримувати ліганди з заздалегідь передбаченою координаційною поведінкою.

Однак, слід зазначити, що в літературі приділено мало уваги вивченню координаційних сполук уранілу з похідними 1,2,4-триазолів. Вивчення хімії цього металу важливе перш за все для вирішення проблем ядерної енергетики і тому, наразі, значну кількість досліджень, що проводяться в даному напрямку, спрямовано на отримання лігандних систем придатних для використання в процесах переробки або утилізації ядерного палива.

Також дослідження люмінесцентних властивостей ураніл-йону є цікавим з точки зору розробки нових методик кількісного і якісного визначення урану, а деякі комплекси здатні виступати і у якості каталізаторів, зокрема полімеризації лактонів.

Нами було досліджено поведінку O, N_x, O -хелатних лігандів, де в якості лінкерів між O-донорними гідроксильними, оксифенільними та карбоксильними групами використовувались від одного до чотирьох N-донорних 1,2,4-триазольних фрагменти ($X=1-4$).

Показано, що з використаними лігандами ураніл-іон утворює комплекси різної ядерності. В усіх випадках спостерігається депротонування гідроксильних та карбоксильних груп з утворенням $X+1$ хелатних циклів.

**КОМПЛЕКСИ K_2PdCl_4 , ЦИС- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ ТА $Pd(en)Cl_2$ З
ДИФОСФОНОВИМИ ТА АМІНОДИФОСФОНОВИМИ
КИСЛОТАМИ. СКЛАД, БУДОВА ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ**

Козачкова О.М., Царик Н.В., Пехньо В.І.

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

України, Київ, Україна

akozachkova62@gmail.com

Інтерес до координаційних сполук металів платинової групи з біологічно активними лігандами обумовлено пошуком нових високоефективних та малотоксичних протипухлинних препаратів. Одним з перспективних металів цієї групи є Pd, сполуки якого наряду з високою протипухлинною активністю проявляють нижчу за цисплатин токсичність. В якості лігандного оточення паладію було обрано дифосфонові кислоти (ДФК) та амінодифосфонові кислоти (АДФК), що використовуються в медицині для лікування хвороб кісткової тканини і в складі комплексу можуть цілеспрямовано доставляти цитотоксичне угруповання до місця ураження кістки пухлиною або метастазами.

Проведено дослідження комплексоутворення K_2PdCl_4 , цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ та $Pd(en)Cl_2$ з рядом ДФК та АДФК у розчинах 0,15 моль/л та 0,004 моль/л KCl, що відповідає між- та внутрішньоклітинній концентраціям аніонів хлору, синтез та визначення будови ряду комплексів в кристалічному стані. Встановлено, що спосіб координації ДФК та АДФК, які є полідентатними лігандами, залежить від їх хімічної будови. ДФК, які не містять в своєму складі атому азоту, або АДФК, які містять віддалену від дифосфонового вузла аміногрупу координуються до Pd(II) двома атомами кисню фосфонових груп. АДФК з аміногрупою в α -положенні координуються до Pd(II) атомами азоту аміногрупи та кисню фосфонові групи. В залежності від вихідної сполуки Pd(II), рН розчину та концентрації аніонів хлору два інших місця в плоско-квадратній координаційній сфері Pd(II) можуть займати аніони хлору, молекули амоніаку або етилендіаміну. За побудованими діаграмами розподілу рівноважних концентрацій комплексів в залежності від рН розчинів визначено склад домінуючих комплексів при фізіологічних умовах. Вперше були синтезовані та досліджені методом РСА трьохядерні комплекси Pd(II), в яких три атом Pd(II) об'єднані трьома молекулами метилендифосфонові або гідроксиетилідендифосфонові кислот, біслігандні комплекси Pd(II) з рядом α -АДФК, біядерні комплекси, в яких молекула ДФК зв'язує два катіони $[Pd(NH_3)_2]^{2+}$ або $[Pd(en)]^{2+}$ та ряд гетерометалічних комплексів на основі бісфосфонатів Pd(II) з Ca, Sr, Ba, Cu, Co та Ni.

Встановлено протипухлинну активність досліджених бісфосфонатів Pd(II) на клітинах остеосаркоми MG 63 та раку молочної залози MCF-7S.

**ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКАЦІЇ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ
ГІДРОКСИКАРБОКСИЛАТОГЕРМАНАТІВ
ГЕТЕРОАРОМАТИЧНИМИ АМІНАМИ**

Марцинко О.Е.¹, Сейфулліна І.Й.¹, Чебаненко О.А.¹, Шишкіна С.В.^{2,3},
Дьяконенко В.В.²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна

²НТК «Інститут монокристалів» НАН України, Харків, Україна

³Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків,
Україна

lborn@ukr.net

Значний інтерес вчених до синтезу та вивченню властивостей органічно-неорганічних гібридних матеріалів, що спостерігається останнім часом, пов'язаний із їх зростаючим застосуванням в каталізі, аналітичній хімії, органічному синтезі, різних галузях медицини. Більшість таких сполук було отримано шляхом включення в структури комплексів металів органічних полідентатних гетеро ароматичних амінів. Подальший розвиток їх раціонального дизайну і синтезу забезпечить одержання нових гібридів з цікавими структурами та функціональними можливостями.

Авторами запропоновано способи модифікації різнометальних гідроксикарбоксилатогерманатів та методи синтезу нових різнометально-різнолігандних комплексів на основі біс(цитрато)-, малато-, тартрато- та ксиларатогерманатних аніонів і катіонів 3d-металів з 1,10-фенантролієм (phen), 2,2'-біпіридином (bipy).

Показано, що при введенні в розчини різнометальних комплексів $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2]$ другого ліганду L (H_4Cit – лимонна кислота, L = phen, bipy) в різних співвідношеннях утворюються біс(цитрато)германати з комплексними катіонами $[M(L)_3]^{2+}$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) або $[M(H_2O)_2(L)_2]^{2+}$ ($M = Mn^{2+}, Co^{2+}$). Шляхом постадійного синтезу отримано різні типи комплексів в залежності від солі d-металу: при використанні хлориду – катіон-аніонні $[CuCl(L)_2]_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$, ацетату – гетероядерні $[\{Cu(L)_2\}_2\{Ge(Cit)_2\}] \cdot nH_2O$.

З систем GeO_2 – яблучна кислота (H_3Mal) – H_2O – MCl_n – L – C_2H_5OH виділено сполуки різного складу в залежності від металу: $[CuCl(L)_2][Ge(OH)(HMal)_2]$ та $[Ni(L)_3][Ge(OH)(HMal)_2]_2$.

На основі ксиларової кислоти (H_5Xylar) одержано комплекси з однаковим тетраядерним аніоном $[M(L)_3]_2[(OH)_2Ge_2(\mu-HXylar)_4Ge_2(\mu-OH)_2] \cdot nH_2O$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$), а винної (H_4Tart) – різні за складом та зарядом германатні аніони $[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2]^{2-}$, $[Ge_2(OH)(\mu-Tart)_2(H_2O)]^{4-}$, $[Ge(H_2O)(\mu-Tart)_2Ge(H_2Tart)]^{2-}$.

АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ ЛАНТАНІД(III)-ВМІСНИХ ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУК З АНІОНОМ $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$

Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В.

Навчально-науковий інститут хімії Донецького національного
університету імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна
o.marijchak@donnu.edu.ua

Проаналізовано вплив Ln-гетероатома на структурні параметри в гетерополіаніоні зі структурою Пікока-Уіклі, $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (Ln – лантанід), шляхом співставлення міжатомних відстаней і довжин зв'язків для рядів середніх ($\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) та кислих ($\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_8\text{H}[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$), солей (Ln = La–Yb), як синтезованих за розробленою методикою (Марійчак О.Ю. та ін. Патент України № 121322, 2017), так і отриманих іншими науковими групами (Ozeki & Yamase, 1993–1994; Xue et al., 2002; Vonci et al., 2017).

Встановлено лінійний характер залежності середніх значень міжатомних відстаней O...O ($R^2 = 0.9925$) та довжин зв'язків Ln–O_b ($R^2 = 0.9801$), за винятком кислої солі з Gd-гетероатомом, в координаційних поліедрах LnO₈ від заряду ядра Ln-гетероатома в ряду від La до Yb (рис. 1), що корелює з лінійним зменшенням кристалічного радіусу іона лантаніду.

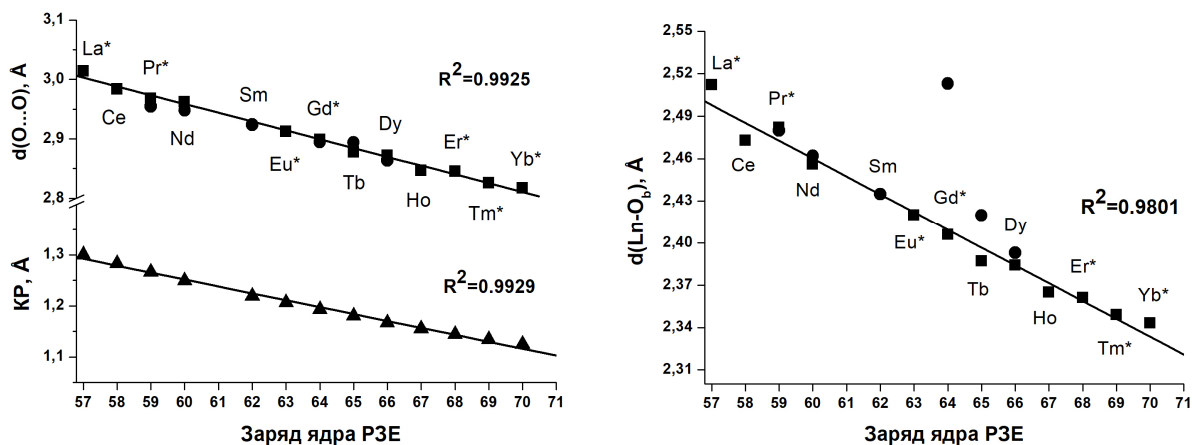


Рис. 1. Залежність міжатомних відстаней O...O (ліворуч) та довжин зв'язків Ln–O_b (праворуч) від заряду ядра Ln-гетероатома для середніх і кислих солей з аніоном $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (* позначено Ln-гетероатоми у складі синтезованих у роботі солей).

Показано, що залежність міжатомних відстаней Ln...O_c та довжин зв'язку W=O_t вздовж вісі O=W–O...Ln...O–W=O гетерополіаніону не має однозначної кореляції з величиною заряду ядра Ln-гетероатома.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0116U002521).

КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ РЯДУ 3d, 4d-МЕТАЛІВ З ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ ТІОСЕЧОВИНАМИ

Орисик С.І., Пехньо В.І.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
України, Київ, Україна
orysyk@ionc.kiev.ua*

Розробка підходів до цілеспрямованого синтезу сполук заданої будови і властивостей для отримання сучасних функціональних матеріалів і біологічно активних речовин залишається актуальною проблемою сучасної хімії та суміжних наук: біології, медицини, фармакології тощо. Важливою фундаментальною проблемою координаційної хімії перехідних металів є встановлення закономірностей впливу природи та структури лігандів на просторову будову та властивості координаційних сполук, що визначається не тільки взаємодією метал–ліганд, але і взаємодією лігандів між собою. Розуміння факторів, що визначають стереобудову координаційного вузла, дозволяє цілеспрямовано проектувати процеси самозбірки моно-, бі- та поліядерних комплексів перехідних металів та надмолекулярних структур. Актуальними полідентатними лігандами для дослідження наведених факторів є функціонально заміщені тіосечовини з N,S- і O,N,S- нуклеофільними центрами, геометрія розташування яких та електронна конфігурація металу і кореляція умов синтезу дозволяє їм формувати різні за структурою комплекси. На основі вивчення їх взаємодії з іонами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} нами показано, що:

- біслігандні комплекси з N,S-хелатною координацією карботіоамідів та однаковою плоскоквадратною будовою координаційного вузла мають різну стереобудову, обумовлену відмінністю таутомерних форм координованого ліганду. Тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин, в той час тіольна – *цис*-положенню;
- тіонна форма ліганду забезпечує формування комплексів Ni(II) та Cu(II) з октаедричною формою координаційного вузла, в той час як тіольна – сприяє формуванню плоскоквадратних поліедрів;
- збільшення кількості донорних центрів в молекулі ліганду не тільки підвищує його дентатність, але і сприяє проходженню реакцій внутрішньомолекулярної гетероциклізації з наступним формуванням фізіологічно активних сполук іншого класу;
- синтез різнолігандних комплексів здійснюється переважно а) взаємодією вихідних компонентів у відповідній стехіометрії (вакантне місце в оточенні металу займають аніони вихідної солі металу Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- або інші органічні молекули (Ph_3P , піридин і т.д)); б) проведенням паралельних реакцій (гідролізу та окиснення тіосечовин), що призводять до участі в координації побічних продуктів реакції; в) проведенням реакцій з внутрілігандними перегрупуваннями.

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Русакова Н.В., Смола С.С., Снурникова О.В., Семенишин Н.Н. Фадеев Е.Н.
*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Одеса, Україна
lanthachem@ukr.net*

Возросший в последнее время интерес к исследованиям люминесцентных свойств лантанидсодержащих соединений вызван, прежде всего, расширившимися возможностями их практического использования. Люминесценция лантанидов применяется при определении как самих элементов, так и органических веществ в различных объектах, в лазерных, оптических и люминофорных материалах, в биомедицинских исследованиях, а также в теоретических исследованиях при изучении процессов переноса энергии, установлении структуры комплексов, их симметрии, констант устойчивости и т.д.

Одним из перспективных направлений является синтез комплексов, обладающих способностью распознавать и селективно связывать химические вещества различного типа, что влечет за собой создание синтетических рецепторов, имитирующих природные сенсоры. Макроциклические лантанидсодержащие соединения представляются удобными молекулярными платформами для конструирования трехмерных структур с широким спектром размеров полости, различающихся числом и типом центров связывания, пространственным расположением координирующих атомов, возможностью изменения баланса между жесткостью и гибкостью рецептора.

Особое внимание уделяется таким соединениям как тетрапирролы и каликс[n]арены с ароматическими или гетероароматическими фрагментами, в том числе, содержащими атомы серы или фосфора. В частности, эти соединения способны образовывать комплексы с ионами лантанидов, которые люминесцируют в ИК-области и являются весьма перспективными для решения различных биомедицинских задач. Подобные соединения могут содержать два и более ионов металлов, образуя при этом как гомо-, так и гетероядерные комплексы.

Одним из наиболее перспективных направлений является создание эмиссионных материалов (наноразмерных частиц, гибридных материалов, полимерных пленок), содержащих лантанидные макроциклические комплексы в качестве люминесцентных блоков. Характеристики подобного ряда соединений интересны еще и тем, что в них лантанидный центр и органический или металлокомплексный хромофор («антенна» или «тушитель») могут быть не связаны между собой координационной связью. В качестве металлокомплексных хромофоров могут быть использованы комплексы s-, p-, или d-металлов.

**СТАБИЛЬНЫЕ НИТРО- И АМИНО-А₂В-КОРРОЛЫ:
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ЛАНТАНИДАМИ И СВОЙСТВА**

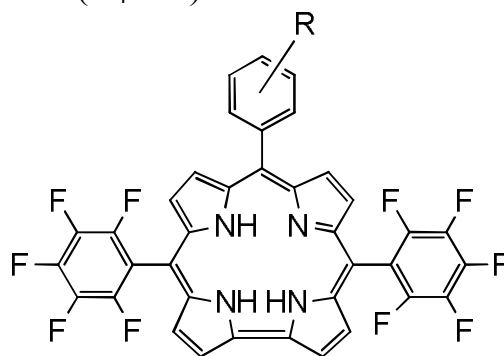
Семенишин Н.Н., Русакова М.Ю., Русакова Н.В.

ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса, Украина

ssmbikola@yahoo.com

Эффективное поглощение и испускание света – одна из главных особенностей всех ароматических тетрапиррольных макроциклов, вследствие чего данные макроциклы используются в сенсорных системах, в краситель-сенсibilizированных солнечных батареях, как флуоресцентные маркеры и т.д. Корролы, как отдельный класс порфириноидов, интересны своей уникальной эмиссией: они не фосфоресцируют и квантовый выход их флуоресценции может достигать 0.76. Кроме того, они стабилизируют катионы в степени окисления +3.

Данная работа посвящена исследованию 10-фенил-5,15-ди(пентафторфенил) коррола, его *орто*-, *мета*- и *пара*-фенил замещённых нитро- и amino-производных, их конъюгатов с аминополикарбонowymi кислотами (АПК) – диэтилентриаминпентауксусной (H₅dtpa) и этилендиаминтетрауксусной (H₄edta) и их комплексов с лантанидами.



R: H, NO₂, NH₂, edta-Ln, H₅dtpa-Ln.

Ln: Nd, Er, Yb.

Обнаружено, что эффективность флуоресценции чрезвычайно чувствительна к природе заместителя в 10-м положении коррола. Введение в структуру ионов лантанидов, посредством периферического связывания через фрагменты АПК, приводит к появлению дополнительного излучения в ближней ИК-области благодаря сенсibilизации хромофором коррола.

Для представленных соединений было проведено изучение антимикробной активности. В качестве тест-культур были использованы как грамположительные (*Staphylococcus aureus*), так и грамтрицательные (*Escherichia coli*) микроорганизмы. По сравнению с природными соединениями синтетические производные проявили значительную активность, не зависимо от природы заместителя. Комплексы проявляют более высокий уровень подавляющего действия по сравнению с исходными корролами.

BIOINORGANIC CHEMISTRY OF THE RHENIUM–RHENIUM QUADRUPLE BOND

Shtemenko N.I.,¹ Shtemenko A.V.²

¹*National Technical University “Dniprovskya Politechnika”, Dnipro, Ukraine*

²*Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*
n.shtemenko@i.ua

We provide an overlook of antitumor and other biological activity of quadruple-bonded cluster dirhenium(III) compounds and their synergism with cisplatin. In particular, we describe the work of the rhenium-platinum antitumor system (introduction of a rhenium and a platinum compound). Among known metal-based anticancer drugs and drug candidates dirhenium(III) compounds differ profoundly due to their strong antiradical and antioxidant properties stipulated by quadruple bond unsaturation. Such opportunities that metal complexes have the versatile redox chemistry should be exploited for creating more efficient anticancer drugs. Combination of drugs leads to synergistic effects and/or to lowering toxicity of platinides and is very promising in cancer chemotherapy.

The work overlaps of following items: Interaction of the rhenium(III) compounds with lipids and formation of liposomes; Interaction of the rhenium(III) compounds with erythrocytes and their antihemolytic activity in the models of hemolytic anemia's; Anticancer activity of dirhenium clusters and work of the rhenium-platinum antitumor system; Antianemic and antioxidant properties of the rhenium(III) compounds in the model of tumor growth; Interaction of the rhenium(III) compounds with nucleobases and DNA; Proapoptotic activity of the rhenium compounds; Use of rhenium copounds for visualization of cells damages, etc.

Some modern trends in the field of inorganic and medicinal chemistry are also considered regarding their connection to the rhenium-platinum system efficiency: use of combinational therapy and nanomaterials; involvement of some biologically active ligands and redox-activation strategy, etc.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ І БУДОВИ π,σ -КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(I) З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ АЗОЛІВ

Сливка Ю.І., Гордійчук О.Р., Миськів М.Г.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

yura_slyvka@ukr.net

Координаційні сполуки із значною делокалізацією π -спряженої електронної системи викликають велике теоретичне та практичне зацікавлення з точки зору їх люмінесцентної активності, нелінійно-оптичних властивостей тощо. Серед них чільне місце посідають π -комплекси купрум(I) алільних похідних азолів (таких як, триазоли, тетразоли, оксадіазоли, тіадіазоли та ін.), яким притаманна особлива роль у стабілізації унікальних неорганічних фрагментів [1, 2].

За останнє десятиріччя нам вдалось одержати в кристалічному стані і дослідити різноманітними методами близько двохсот нових π -координаційних сполук із зазначеними органічними лігандами. З поміж них можна виділити N-/S-алільні похідні заміщених та незаміщених 1,2,3-триазолів, 1,2,4-триазолів, 1,3,4-оксадіазолів та 1,3,4-тіадіазолів, а також похідні 1-арилзаміщених тетразол-5-тіолів та 5-арилзаміщених-1(2)H-тетразолів. Якісні монокристали більшості π -комплексів отримували, використовуючи оригінальну методику змінно-струмного електрохімічного відновлення солей купруму(II) з розчину відповідного ліганду на мідних електродах [3]. Зазначеним органічним лігандам притаманна π,σ -містково-хелатна чи π,σ -місткова функція, яка забезпечує утворення острівних (переважно димерних) фрагментів чи координаційних 1D- або 2D-полімерів. Завдяки π -дативній складовій ($\text{Cu}^I \rightarrow \text{C}=\text{C}$) $_{\pi}$, ефективність якої була підтверджена результатами рентгеноструктурного аналізу (а також за допомогою спектроскопії ЯМР), координаційне оточення атомів купруму(I) в досліджених комплексах є сильно деформованим в бік тригональної піраміди. Використовуючи згадані ліганди, вперше вдалось одержати олефінові π -комплекси таких солей купруму як $\text{Cu}^I(\text{ClCH}_2\text{COO})$, $\text{Cu}^I(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$, $\text{Cu}^I(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)$, $\text{Cu}^I(\text{HSO}_4)$ та ін. Для ряду отриманих π -комплексів виявлено ефективну генерацію другої та третьої оптичних гармонік.

1. Slyvka Yu., Fedorchuk A. A., Goreshnik E., Lakshminarayana G., Kityk I. V., Czaja P., Mys'kiv M. // Chemical Physics Letters – 2018. – Vol. 694. – P. 112–119.
2. Slyvka Yu.I., Fedorchuk A.A., Pokhodylo N.T., Lis T., Kityk I.V., Mys'kiv M.G. // Polyhedron – 2018. – Vol. 147. – P. 86–93.
3. Сливка Ю.І., Павлюк О.В., Лук'янов М.Ю., Миськів М.Г. Пат. України UA 118819, Бюл. № 16, 2017.

НОВІ КОМПЛЕКСИ ПАЛАДІЮ(II) ІЗ ПОХІДНИМИ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

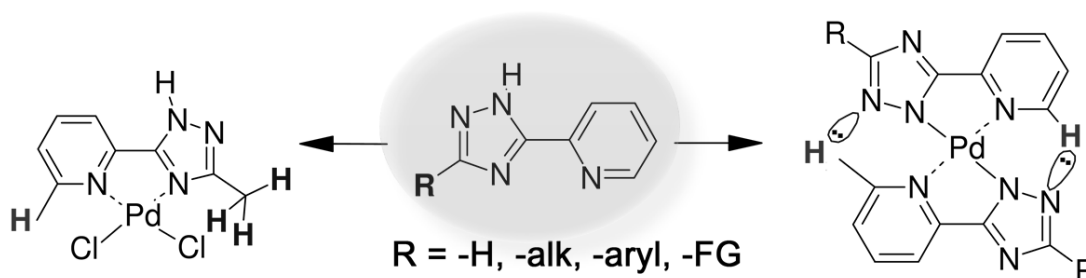
Захарченко Б.В., Іванова Г.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О.,
Распертова І.В., Старова В.С., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64
zakharchenkobv@gmail.com

1,2,4-триазоли знаходять широке застосування, як поліфункціональні ліганди в металоорганічній та координаційній хімії через їх здатність проявляти надзвичайно різноманітні координаційно-хімічні властивості за рахунок наявності трьох донорних центрів в циклі.

Значна кількість публікацій в області координаційної хімії присвячено вивченню комплексів благородних металів, до складу яких входять похідні 1,2,4-триазолу. Особлива увага приділяється вивченню каталітичних властивостей комплексів паладію в різних хімічних і фотохімічних реакціях, а також синтезу рідкокристалічних матеріалів з люмінесцентними та провідними властивостями. Окрім того, наявність лігандів із широкою фармакологічною дією створює всі передумови для отримання біологічно активних комплексів паладію на їх основі.

Попередні дослідження продемонстрували, що похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу утворюють з Pd(II) комплекси складу: Pd(HL)Cl₂, Pd(L)₂ та Pd₄(L)₄Cl₄. З метою більш детального вивчення закономірностей комплексоутворення в системі *cis*-Pd(CH₃CN)₂Cl₂ - 3-(2-піридил)-5-R-1,2,4-триазоли та фізико-хімічних властивостей утворених комплексів, за наведеною схемою нами було синтезовано ряд сполук зображених на рис.1.



Було синтезовано ряд похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів, які в 5-му положенні триазолу містять замісники різної природи та координаційні сполуки паладію(II) складу Pd(HL)Cl₂, та Pd(L)₂. Висока гідрофобність лігандів та інтенсивна флуоресценція комплексів паладію виявилися перспективними для використання триазольних лігандів як нових аналітичних реагентів для визначення сполук паладію в біологічних об'єктах за допомогою флуоресцентної спектроскопії.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Eu(III), Sm(III) ТА Tb(III) І МЕТАЛОПОЛІМЕРИ НА ЇХ ОСНОВІ

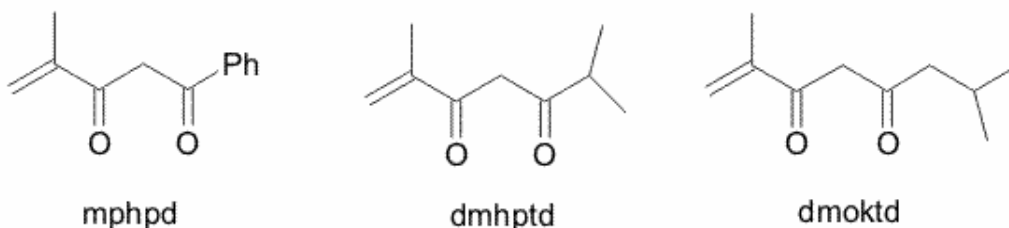
Роговцов О.О.¹, Федоров Я.В.¹, Бережницька О.С.^{1,2}, Савченко І.О.³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
України, Україна, м.Київ-142, пр.Палладіна, 32/34

²Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігора Сікорського»,
Україна, м. Київ-56, Проспект Перемоги, 37

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Україна, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13
rogovtsov044@gmail.com

Одним з найбільш перспективних класів речовин для створення електролюмінесцентних пристроїв є комплекси лантанідів з органічними лігандами, що пов'язано з електронною будовою цих металів, що дозволяє в свою чергу отримати монохроматичне випромінювання. На даний час серед комплексів лантанідів найкращі показники при використанні в якості електролюмінесцентних матеріалів в ОЛЕД пристроях характерні для β-дикетонатних, карбоксилатних і гідроксигінолінових комплексів Eu(III), Sm(III) та Tb(III). У зв'язку з цим в якості об'єктів дослідження нами були вибрані β-дикетони, що містять ненасичені замісники в хелатних кільцях.



Метою роботи є синтез β-дикетонатних лігандів, комплексів та металополімерів та кополімерів на їх основі, дослідження їх будови та вивчення властивостей.

З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад та будову синтезованих сполук. Так одержано сполуки складу: $\text{LnL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{LnL}_3]_n$, $[\text{LnL}_3]_n[\text{MMA}]_m$, де Ln= Eu, Sm, Tb. Показано, що полімеризація та кополімеризація сприяють зростанню термічної стійкості координаційних сполук.

Проведені дослідження показали, що відносна інтенсивність люмінесценції металополімерів та кополімерів вища, ніж мономерів. Моноекспоненційні криві затухання сполук европію та тербію свідчать про наявність одного центра випромінювання.

Таким чином, синтезовані металополімери можуть бути використані як прекурсори органічних шарів в органічних електролюмінесцентних пристроях.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА РАЗНОМЕТАЛЛЬНО-
РАЗНОЛИГАНДНЫХ БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТНЫХ И
БИС(ЦИТРАТО)СТАННАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

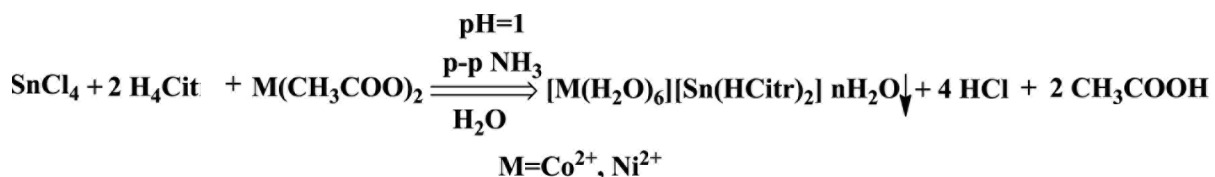
Чебаненко Е.А.¹, Марцинко Е.Э.¹, Пирожок О.В.¹, Сейфуллина И.И.¹,
Песарогло А.Г.²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса,
Украина

²Одесский государственный аграрный университет, Одесса, Украина
lborn@ukr.net

В последние годы возросло внимание исследователей к проблеме стабилизации различных гомо- и гетерометаллических комплексов металлов. Обнаружено, что увеличение устойчивости таких комплексов происходит в случае введения в их молекулы бидентатных гетероароматических аминов, таких как 1,10-фенантролин (phen), который является одним из наиболее распространенных лигандов в супрамолекулярной химии и находит применение в технике и медицине.

Сотрудниками кафедры общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова были разработаны различные методы синтеза разнометалльно-разнолигандных бис(цитрато)германатов и бис(цитрато)станнатов Co(II), Ni(II) с 1,10-фенантролином. Синтез бис(цитрато)германатов проводили в две стадии: на первой стадии взаимодействием GeO₂ и H₄Cit был получен водный раствор бис(цитрато)германатной кислоты. На второй к нему приливали спиртовой раствор комплекса d-металла (Co, Ni) с phen. Из-за низкой растворимости SnO₂ использовать подобный метод для получения соединений олова невозможно. Для бис(цитрато)станнатов Co(II), Ni(II) с phen разработан следующий поэтапный метод синтеза: вначале были выделены разнометалльные бис(цитрато)станнаты согласно уравнению:



Затем навески полученных комплексов растворяли в спиртовом растворе комплекса Co либо Ni с phen. Оказалось, что данный метод синтеза применим и для получения бис(цитрато)германатных комплексов.

Состав и строение всех комплексов установлены на основании совокупности данных элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа: [Co(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (I), [Ni(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (II), [Co(phen)₃][Sn(HCit)₂]·2H₂O (III), [Ni(phen)₃][Sn(HCit)₂]·3H₂O (IV).

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ $\text{Re}_2^{6+} - 9\text{MeA}/1\text{MeC}$

Дегтярьов В.Л., Китова Д.Є., Штеменко О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

degt.vlad@gmail.com

Вивчення взаємодій комплексів металів з біологічними об'єктами є надзвичайно цікавим та актуальним питанням для медичної хімії. Оскільки комплексні сполуки зі зв'язком Re-Re виявляють антиканцерогенний, нефропротекторний, антигемолітичний ефекти, то дослідження взаємодії сполук диренію(III) з фрагментами ДНК необхідно для розуміння їх біологічної активності.

Метою даного дослідження було вивчення процесів комплексоутворення у системі Re_2^{6+} /нуклеїнові основи методом електронної спектроскопії та виділення біядерних кластерних сполук ренію(III) з 9-метиладеніном (9MeA) та 1-метилцитозинном (1MeC) в індивідуальному стані.

У якості вихідних сполук для дослідження взаємодії кластерного центру Re_2^{6+} з 9MeA та 1MeC були обрані представники структурних типів тетракарбоксилатів ($\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$), транс-карбоксилатів (trans- $\text{Re}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$) та октагалогенодиренатів ($[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$). Обрані комплекси мають характерний максимум поглинання в електронному спектрі поглинання та розчинні в ацетонітрилі, дихлорметані, етиловому спирті, ацетоні, які були обрані для дослідження.

Дія 9MeA та 1MeC на розчині тетрабутиламоній октахлородиренату(III) викликає заміщення екваторіальних хлоридів на молекули нуклеїнових основ, що підтверджується наявністю у спектральній картині реакційних розчинів системи $[\text{Re}_2\text{L}_8]^{2-}-9\text{MeA}/1\text{MeC}$ гіпсохромного зсуву характеристичної для октахлородиренатів(III) смуги поглинання, зменшення її інтенсивності та появою смуги поглинання при $16000-16200 \text{ см}^{-1}$, характеристичної для координації нітрогенвмісних лігандів. У випадку системи $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2-9\text{MeA}/1\text{MeC}$ спостерігається батохромний зсув смуг поглинання при 20000 см^{-1} та 25000 см^{-1} та поява смуги поглинання при 16000 см^{-1} . Додавання у систему, окрім органічного розчинника, хлоридної кислоти та подальша відгонка призводить до утворення продукту, в електронному спектрі поглинання якого спостерігається максимум при 14285 см^{-1} . Це свідчить про утворення структурного типу октахлородиренату(III) з молекулами нуклеїнових основ у катіоні.

У результаті проведеного дослідження було встановлено можливість координації 9MeA та 1MeC до кластерного центру Re_2^{6+} та в залежності від умов утворення різних структурних типів з лігандами нуклеїнових основ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ СУЗУКИ – МИЯУРА И СОНОГАШИРА ДИГАЛОГЕНОКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ИНКАПСУЛИРУЮЩИХ МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Денисенко И.Н.¹, Варзацкий О.А.¹, Оранский Д.А.², Волошин Я.З.³

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, НАНУ, пр-т Ак. Палладина, 32/34, 03142, Киев, Украина

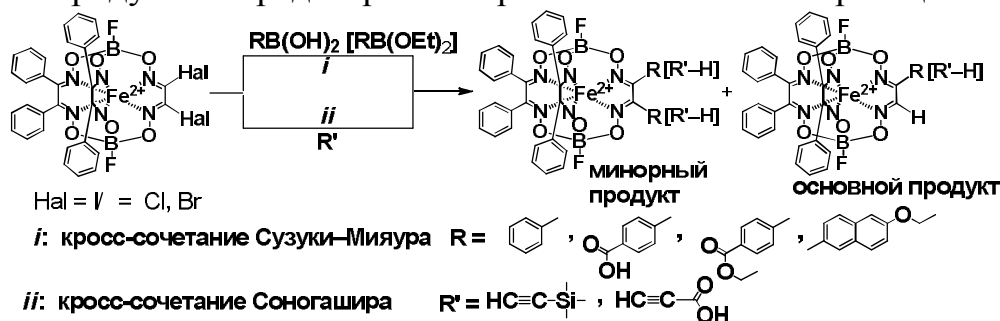
²PBMR Labs Ukraine, 02094 Киев, Украина

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

irina__denisenko@ukr.net

Клеточные комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты [1] (Clt)) имеют уникальные физико-химические свойства, которые используются в молекулярном дизайне полиядерных систем и молекулярных магнитов, а также потенциальных лекарственных кандидатов.

Цель настоящей работы – разработка эффективных методов синтеза Clt Fe(II), функционализированных заместителями с их заданными положением в макробициклическом остове и физико-химическими характеристиками путем модификации дигалогенозамещенных Clt Fe(II). Ранее реакции C–C кросс-сочетания были осуществлены для Clt Fe(II) с функционализированными бромзамещенными фурильными фрагментами [2]. Но для дигалогенозамещенных Clt Fe(II), в которых атом галогена непосредственно связан с квазиароматическим полиазометиновым остовом хлоро- и бромо- Clt Fe(II) неактивны в таких реакциях; диододсодержащий Clt Fe(II) образует, в основном, монофункционализированные монометинсодержащие продукты [3]. Предложен новый подход к проведению реакций темплатного синтеза Clt Fe(II), позволивший увеличить выход целевого продукта и предотвратить протекание побочных реакций.



Работа выполнена при поддержке гранта H2020-MSCA-RISE № 778245.

1. Voloshin Y. Z., Belaya I. G., R. Krämer, Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited, Springer, 2017.
2. Varzatskii O. A., Denisenko I. N. et al. Inorg.Chem.Com. 44 (2014) 134–138.
3. Denisenko I. N., Varzatskii O. A. et al. RSC Adv., 2018, 8, 13578-13587.

ОСОБЛИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ АЛІЛЬНИХ ПОХІДНИХ ТІОГІДАНТОЇНУ ТА ПСЕВДОТІОГІДАНТОЇНУ В ГАЛОГЕНІДНИХ π -КОМПЛЕКСАХ Cu(I)

Федорчук А.А., Сливка Ю.І., Миськів М.Г.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

andrii.fedorchuk@ukr.net

В нашій роботі синтезовано та рентгеноструктурно досліджено шість нових π -комплексних сполук з алілільними похідними тiogідантоїну та псевдотiogідантоїну (табл. 1, рис. 1).

Всі органічні ліганди проявили схильність до хелатної координаційної поведінки, координуючись до атома Cu(I) через зв'язок C=C алільної групи та екзоциклічний атом S (*ath*) чи екзоциклічну іміногрупу (*napt*, *papt*, *dapt*). При цьому, у випадку з монозаміщеними лігандами (*ath* і *napt*), утворюються мономерні фрагменти [Cu(L)Hal] з термінальним атомом галогену ($KЧ(Cu) = 3$), які об'єднані у водневозв'язані ланцюги. Для комплексу [Cu(*ath*)I] одержано дві кристалічні модифікації з різною укладкою мономерних фрагментів.

У комплексах з *papt* реалізується димерний фрагмент з плоским угрупованням {Cu₂Hal₂}. У структурі комплексу **6** з діалілільним похідним *dapt* обидві алільні групи координуються до двох різних атомів купруму, внаслідок чого утворюється центросиметричний фрагмент {Cu₄Cl₄}. Структура **6** відзначається наявністю порожнин на осях третього порядку, які частково заповненні молекулами розчинника (етанолу).

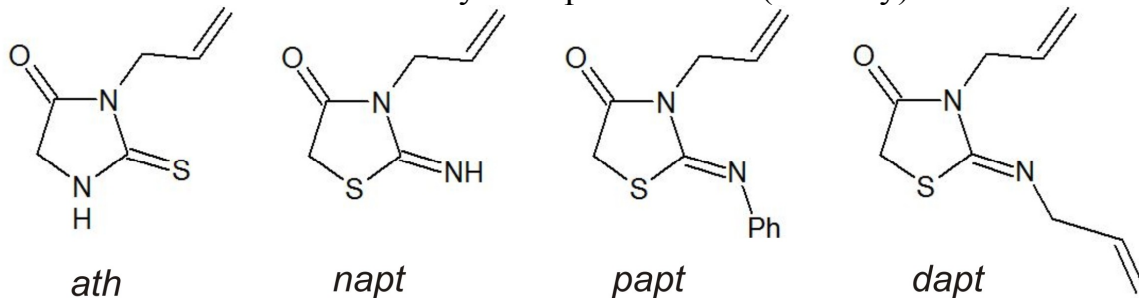


Рис. 1. Алільні похідні тiogідантоїну та псевдотiogідантоїну.

Табл. 1. Вибрані характеристики комплексів 1-6

№	Формула	ПГ	$KЧ(Cu)$	Координація галогену
1	[Cu(<i>ath</i>)I]	$P2_1/c$	3	Термінальний атом
2	[Cu(<i>ath</i>)I]	$C2/c$	3	Термінальний атом
3	[Cu(<i>napt</i>)Cl]	$P-1$	3	Термінальний атом
4	[Cu ₂ (<i>papt</i>) ₂ Cl ₂]	$P2_1/n$	4	Плоский цикл {Cu ₂ Cl ₂ }
5	[Cu ₂ (<i>papt</i>) ₂ Br ₂]	$P2_1/n$	4	Плоский цикл {Cu ₂ Cl ₂ }
6	[Cu ₄ (<i>dapt</i>) ₂ Cl ₄]·0.375EtOH	$R-3$	4	Фрагмент {Cu ₄ Cl ₄ }

АКВАПОЛІВОЛЬФРАМАТИ d-МЕТАЛІВ В РОЗЧИНІ З КИСЛОТНІСТЮ $Z = 1,00$

Іванцова Е.С., Радіо С.В., Розанцев Г.М., Швед О.М.

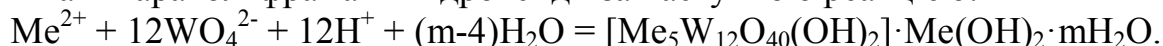
Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця,
Україна

ella.ivantsova@gmail.com

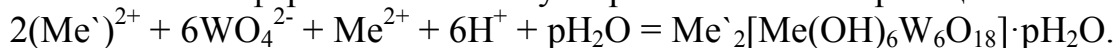
Акваполівольфрамат d -металів, що утворюються в результаті самозборки в підкислених до потрібної величини кислотності ($Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$) водних розчинах можна розділити на декілька груп, якщо мова іде про зони кислотності, які відповідають наявності у водному розчині гексааніона $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$. Такий аніон виявляє поведінку стаціонарного по відношенню до кислотності розчину і його концентрація практично не змінюється при зміні кислотності розчину поблизу $Z = 1,00$.

Тому гексааніон може бути вихідним при утворенні паравольфраматів d -металів $Me_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot nH_2O$, або давати з d -металами гетерополіаніони структурного типу Андерсона $[Me(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$. Ці дві групи утворюються при різних кислотностях: паравольфрамат $Z = 1,167$, а гетерополіаніони Андерсона $Z = 1,00$.

Разом з тим, для тих d -металів, що не утворюють андерсонівські аніони залишається можливість при кислотності $Z = 1,00$ утворювати змішані паравольфрамат Б гідроксиди за наступною реакцією:



Нарешті, при синтезі гетерополі сполук d -метал може виступати у якості зовнішньосферного катіона з утворенням солей за реакцією:



При проведенні синтезу до підкисленого до $Z = 1,00$ водного розчину ортовольфрамата натрію при інтенсивному перемішуванні по краплям додавали розчин нітрату d -металу. Останній витримували декілька місяців до появи в ньому дрібних кристалів, ІЧ-спектри яких дозволяли ідентифікувати аніони в солях: $Ni'_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot pH_2O$ (рис. 1а), $[Me_5W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot Me(OH)_2 \cdot mH_2O$ ($Me = Zn, Cd, Co, Cu$) (рис. 1б).

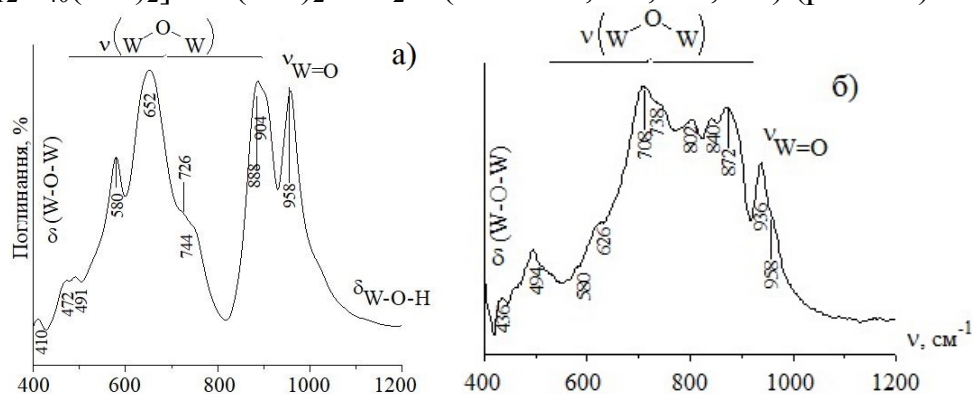


Рис. 1. ІЧ-спектри:
а) $Ni'_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot pH_2O$;
б) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot Zn(OH)_2 \cdot 26H_2O$

СИНТЕЗ ТРИКАРБОНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ РЕНІУ(I) З ПОХІДНИМ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Харлова М.І., Пілецька К.О., Штеменко О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

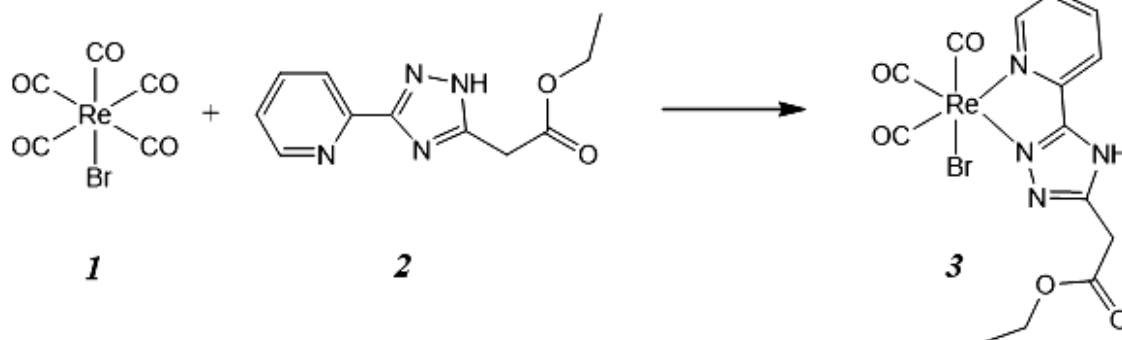
Дніпро, Україна

kharlovamargarita@gmail.com

Комплекси перехідних металів набувають все більшого інтересу із-за фотофізичних та фотохімічних властивостей та особливої уваги приділяють як діагностичним, так і терапевтичним аспектам. Перспективними є Re(I) *fac*-трикарбонільні комплекси з бідентатними дііміновими лігандами в якості протипухлинних препаратів та для візуалізації патологічних клітин і процесів.

Серед бідентатних діімінових лігандів привертають увагу похідні 1,2,4-триазолу з різними замісниками, тому що проявляють різну фармакологічну активність і були розглянуті як протипухлинні, антибактеріальні, противірусні засоби. Саме тому для досліджень було обрано ліганд **2**.

Нову комплексну сполуку одержували відповідно до наступної схеми:



Реакцію між бромопентакарбонілрений(I) та обраним лігандом проводили в атмосфері аргону при нагріванні протягом 6 годин. Розчин охолоджували і осаджували комплекс гексаном, фільтрували та висушували під вакуумом. В результаті отримано комплекс у вигляді жовтого порошку. Вихід складав 71%. Продукт **3** добре розчинний у метанолі, ацетоні, дихлорметані, обмежено розчинний у інших полярних розчинниках, нерозчинний у воді та органічних неполярних розчинниках.

Комплекс **3** проаналізовано за допомогою ІЧ, ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу. В результаті проведених досліджень підтверджено склад комплексу, що відповідає формулі $[\text{ReBr}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{CO})_3]$, і встановлено, що будова має наступний вигляд **3**.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II),
НИКЕЛЯ(II) И ЦИНКА(II) С ГИДРАЗИДАМИ
АРИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Кокшарова Т.В., Мандзий Т.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

Одесса, Украина

tanya.koksharova@gmail.com

Синтезированы координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с гидразидами бензойной, фенилуксусной и изоникотиновой кислот. Комплексы с бензгидразидом и изоникотингидразидом выделены из водной среды, для синтеза комплексов с фенилацетгидразидом к его водному раствору прибавляли раствор соответствующего карбоксилата в метаноле.

Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИК- и КР-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и термogrавиметрии.

Во всех координационных соединениях с фенилацетгидразидом реализуется соотношение металл : лиганд 1 : 3. Для бензгидразида комплексы кобальта(II) также имеют состав 1 : 3, для никеля(II) и цинка такой состав наблюдается только для бензоатов, а для валератов это соотношение составляет 1 : 2, при этом бензоат никеля(II) дает два комплекса (1 : 2 и 1 : 3). Число координированных к металлу молекул изоникотингидразида почти во всех случаях меньше по сравнению с бензгидразидом и фенилацетгидразидом – состав 1 : 3 реализуется только для валерата кобальта(II), 1 : 2 – для валерата никеля(II) и бензоата цинка, а в остальных случаях выделяются комплексы состава 1 : 1.

По данным ИК-спектроскопии, в спектрах всех комплексов с изоникотингидразидом происходит понижение полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ по сравнению со спектром лиганда, при этом величина сдвига зависит от природы металла и аниона. Для комплексов бензгидразида определяющую для величины сдвига роль играет природа аниона: для валератов $\nu(\text{C}=\text{O})$ повышается, для бензоатов – понижается. В спектрах всех комплексов с фенилацетгидразидом $\nu(\text{C}=\text{O})$ повышается для всех комплексов. Такое необычное поведение полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ связано с тем, что и в исходных лигандах, и в синтезированных координационных соединениях на вид ИК-спектров оказывает присутствие внутри- и межмолекулярных водородных связей. Очевидно, для тех соединений, где прочность водородных связей особенно высока, $\nu(\text{C}=\text{O})$ повышается.

Термическая устойчивость комплексов с изоникотингидразидом выше при составе 1 : 1. Валератные комплексы термически более стабильны, чем бензоатные, для бензгидразида и менее стабильны для фенилацетгидразида.

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ЦИС-Pd(NH₃)₂Cl₂ ТА Pd(en)Cl₂ З ДИФОСФОНОВИМИ ТА АМІНОДИФОСФОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Козачкова О.М., Царик Н.В., Пехньо В.І.

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

України, Київ, Україна

akozachkova62@gmail.com

Наявність в складі дифосфонових та амінодифосфонових кислот різних функціональних груп (фосфонових та аміногруп) обумовлює утворення комплексів з Pd(II) з різним способом координації лігандів до центрального іону металу і, як наслідок, різною біологічною активністю.

Мета роботи - дослідження комплексоутворення цис-Pd(NH₃)₂Cl₂ та Pd(en)Cl₂ з гідроксиетилідендифосфоновією (HEDP, H₄L) та 1-амінопропілідендифосфоновією (APrDP, H₄A) кислотами у розчинах 0,15 моль/л KCl, синтез та встановлення будови комплексів паладію в кристалічному стані.

За результатами рН-потенціометрії та електронної спектроскопії для систем цис-Pd(NH₃)₂Cl₂-HEDP та цис-Pd(NH₃)₂Cl₂-APrDP розраховані константи утворення (lgβ) комплексів [PdHLC₂]³⁻ (25,47(0,03)), [PdLC₂]⁴⁻ (21,58(0,02)), [Pd(NH₃)₂L]²⁻ (30,55(0,05)), [PdH₂AC₂]²⁻ (36,98(0,04)), [Pd(NH₃)C₂HA]²⁻ (38,84(0,04)), [Pd(NH₃)₂HA]⁻ (43,14(0,02)) та [Pd(NH₃)₂A]²⁻ (34,91(0,02)). Методами електронної та ³¹P ЯМР спектроскопії встановлено, що в розчині 0,15 моль/л KCl при взаємодії Pd(NH₃)₂Cl₂ з HEDP та APrDP в кислому середовищі (рН<4) утворюються комплекси [PdHLC₂]³⁻, [PdLC₂]⁴⁻ та [PdH₂AC₂]²⁻, в яких до координаційної сфери паладію входять два атоми кисню фосфонових груп при координації HEDP і атом азоту аміногрупи та атом кисню фосфоновієї групи при координації APrDP. Два інших місця в координаційній сфері Pd(II) займають аніони хлору. При рН>4 аніони хлору заміщуються молекулами амоніаку. Для систем Pd(en)Cl₂-HEDP та Pd(en)Cl₂-APrDP розраховані lgβ комплексів [Pd(en)(HL)]⁻ (17,44(0,03)), [Pd(en)L]²⁻ (10,97(0,02)), [{Pd(en)}₂L]²⁻ (18,71(0,03)), [Pd(en)(H₂A)] (28,88(0,09)), [Pd(en)(HA)]⁻ (24,67(0,08)) та [Pd(en)A]²⁻ (16,84(0,09)). Координаційна сфера комплексів Pd(en)Cl₂ з HEDP сформована двома атомами азоту аміногруп етилендіаміну та двома атомами кисню фосфонових груп кислоти. У комплексах Pd(en)Cl₂ з APrDP ліганд координовано атомами азоту аміногрупи та кисню фосфоновієї групи. Методами РСА та елементного аналізу встановлено структуру біядерних комплексів [{Pd(NH₃)₂}₂L] та [{Pd(en)}₂L], в яких аніон L⁴⁻ зв'язує два катіони [Pd(NH₃)₂]²⁺ або [Pd(en)]²⁺. Атоми Pd в біядерних комплексах мають плоско-квадратне [2N, 2O] оточення.

**FROM BINUCLEAR COMPLEX TO TWO-DIMENSIONAL
COORDINATION POLYMER ORIGINATED FROM ZINC SULFATE
AND 4-BIS(4-PYRIDYL)-2,3-DIAZA-1,3-BUTADIENE LIGAND**

Lozovan V.N.^{1,2}, Kravtsov V.Ch.³, Coropceanu E.B.^{1,2}, Fonari M.S.³

¹*Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova*

²*Tiraspol State University, Chisinau, Republic of Moldova*

³*Institute of Applied Physics, Chisinau, Republic of Moldova*

lozovan_vasile@mail.ru

Hybrid organic-inorganic coordination compounds that simultaneously contain both organic and inorganic ligands, are in focus of crystal engineering and materials science [1]. Hydrazine derivatives with potential N,N-pyridine donor atoms obtained by condensation of aldehydes or ketones with hydrazine, proved their efficacy in construction of coordination polymers. On the other hand, metal-sulfate complexes have been studied for their roles in the field of porous-framework materials. The sulfate ligand demonstrates versatile coordination capability and can adopt 2 terminal (monodentate, bidentate chelating) and 16 different bridging coordination modes [2]. The reaction of 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene (3-bpdb) ligand (derived from condensation of 3-pyridinecarboxaldehyde and hydrazine) with zinc sulfate varying the molar ratio of starting materials, resulted in the binuclear complex $\{[\text{Zn}_2(3\text{-bpdb})(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2\}$ (**1**) and 2D coordination polymer $\{[\text{Zn}_2(3\text{-bpdp})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (**2**). The ionic structure **1** is built of the binuclear aqua cations, $[\text{Zn}_2(3\text{-bpdp})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ and outer sphere SO_4^{2-} anions and water molecules. Only 3-bpdp works as a bidentate-bridging ligand mediating two $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ cationic species. Each Zn(II) ion is six-coordinate in distorted octahedral geometry with the NO_5 donor atoms coming from one 3-bpdp ligand and five water molecules. The outer sphere sulfate anions are linked with the cation by OH...O hydrogen bonds. The increase of dimensionality up to 2D coordination polymer in **2** is achieved via partial replacement of water molecules by sulfate-anion in Zn(II) coordination environment. The coordination layer is built of the inorganic $\{\text{ZnSO}_4\}_n$ ladder-type 1D arrays alternating with the 3-bpdp ligands. In the infinite $\{\text{ZnSO}_4\}_n$ inorganic motif sulfate anion bears tridentate bridging function; 3-bpdp ligand similar to **1** acts in a bidentate-bridging mode as a mediator between two successive metal atoms.

1. S. Natarajan and S. Mandal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4798.
2. C. Papatriantafyllopoulou *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 634.

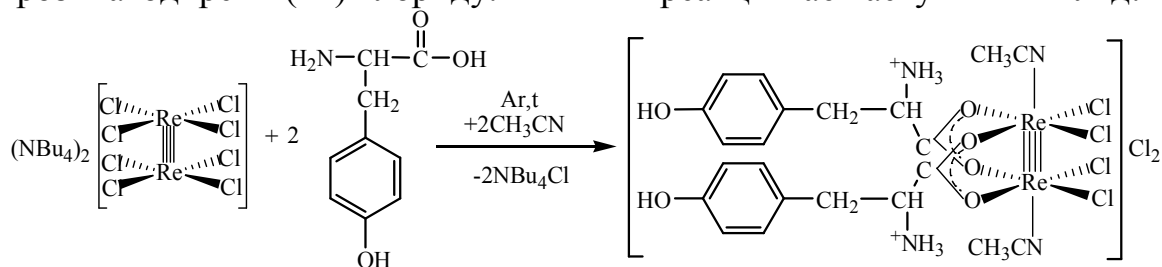
СИНТЕЗ НОВОЇ КЛАСТЕРНОЇ СПОЛУКИ БІС-АЦЕТОНІТРИЛ-ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -ТИРОЗИНАТОДИРЕНІЙ(III) ХЛОРИДУ

Овчаренко А.О., Голіченко О.А., Штеменко О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, Дніпро, Україна
alina.ovcharenko@gmail.com

Приєднання до кластеру Re_2^{6+} лігандів, які проявляють власну фізіологічну активність, призводить до появи нових та посилення існуючих біологічних властивостей синтезованих комплексних сполук. На основі одержаних даних про комплексоутворення з протеїногенними амінокислотами можливе прогнозування механізму взаємодії комплексних сполук диренію(III) з біомолекулами у живих організмах, що є надзвичайно актуальним.

Розроблено методику синтезу біс-ацетонітрил-цис-тетрахлороди- μ -тирозинатодиреній(III) хлориду. Рівняння реакції має наступний вигляд:

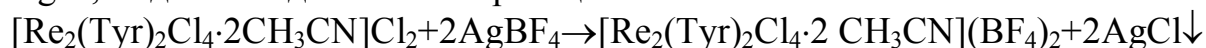


Склад та будову одержаної комплексної сполуки диренію(III) з тирозином встановлено за допомогою елементного аналізу, вимірювання молярної електропровідності, ЕСП- та ІЧ-спектроскопії.

У видимій області ЕСП отриманої комплексної сполуки присутній єдиний максимум поглинання при 15870 cm^{-1} , який відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронному переходу почверного зв'язку кластерного центру Re_2^{6+} для цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата диренію(III).

Аналіз ІЧ-спектрів для одержаного амінокарбоксилата диренію(III) показав відсутність дуже інтенсивної смуги в області $1750\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$, характерної для некоординованої СО-групи і присутність інтенсивної, слабо розщепленої смуги в області 1460 cm^{-1} , яку відносять до $\nu_s(\text{CO})$ координованої карбоксилатної групи. Така смуга свідчить про місточкову координацію цієї групи тирозину до біядерного фрагменту Re_2^{6+} . Наявність смуг валентних коливань $\nu(\text{NH}_3^+)$ і деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_3^+)$ у діапазонах 3169 cm^{-1} та 1517 cm^{-1} відповідно вказують на протонування аміногрупи, розташованої біля атома $\alpha\text{-C}$.

На зовнішньосферне положення двох іонів хлору вказує отримане значення електропровідності при $256 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, що узгоджуються з усередненими даними для електролітів типу 1:2; та осадження їх у вигляді AgCl , згідно наведеної нижче реакції:



**СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК 1,3,7 –
ТРИМЕТИЛКСАНТИНІО З АНІОНАМИ, ЩО МІСТЯТЬ
КЛЕАСТЕРИ ДИРЕНІО(III) ТА ІНШІ БІОАКТИВНІ РЕЧОВИНИ**

Пантелеєва О.С., Домасевич К.В., Штеменко О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

panniolga3788@gmail.com

Як відомо, біядерні кластерні сполуки ренію(III) мають унікальні властивості завдяки своїй будові (єдиний біядерний центр Re_2^{6+} , що містить почверний зв'язок Re-Re), а саме: здатні проявляти протипухлинну, антирадикальну гепато- і нефропротекторну активність. Оскільки сполуки ренію(III) мають високу комплексоутворюючу здатність, то актуальними є дослідження взаємодії сполук ренію(III) з лігандами, що проявляють біоактивність.

Алкалоїди здобули широке застосування як активні компоненти харчових БАД, косметичних та різноманітних лікарських засобів. Кофеїн (1,3,7–триметилксантин) – алкалоїд пуринового ряду, складається з піримідинового та імідазольного кілець. Алкалоїди групи пурину відносяться до психостимулюючих лікарських засобів.

В даний час все частіше використовують кофеїн в косметичній та фармацевтичній продукції, бо даний алкалоїд прискорює метаболічні процеси в тканинах, зокрема, ліполіз. Досліджено, що кофеїн уповільнює вікові зміни шкіри, розгладжуючи її та діючи як ультрафіолетовий фільтр. Також було виявлено, що 1,3,7–триметилксантин підсилює протипухлинну активність препаратів. Такі його властивості прогнозують перспективу для синтезу та дослідження нових комплексів диренію(III) з 1,3,7–триметилксантином зі збільшеною протипухлинною дією.

Нами було синтезовано комплекси ренію(III) з кофеїном та досліджено за низкою фізико-хімічних методів, а саме: спектрофотометричним методом, електрохімічним методом (молярна електропровідність), термогравіметричним методом та методом рентгенівської порошкової дифракції.

Також було встановлено, що нові комплексні сполуки проявляють антирадикальну активність, що є перспективним для більш досконалого вивчення біохімічних властивостей нових синтезованих комплексів диренію(III) з похідними пуринового ряду.

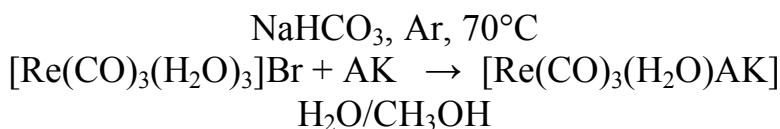
ВЗАЄМОДІЯ ТРИАКВАТРИКАРБОНІЛРЕНІЙ(І) БРОМІДУ З ВАЖКОРОЗЧИННИМИ У ВОДІ АМІНОКИСЛОТАМИ

Пілецька К.О., Штеменко О.В.

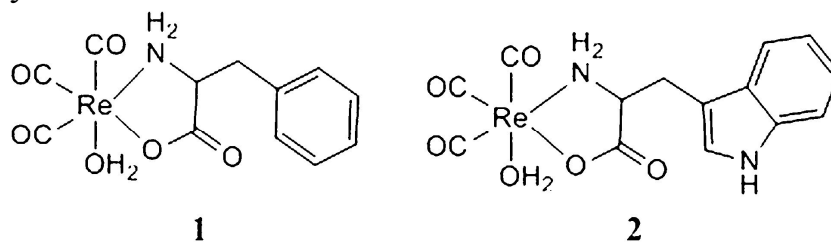
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпро, Україна
ksenijapiletska@gmail.com

Карбонільні комплекси ренію(I) мають величезний потенціал для застосування у медицині, як біомаркери та терапевтичні агенти. Дослідження останніх десятиліть показали, що низка сполук ренію(I) проявляють протипухлинну активність. Є припущення, що механізм їх біологічної дії полягає у взаємодії з ДНК, що відбувається за рахунок відщеплення органічного ліганду від карбонільного комплексу ренію(I) та заміщення його на пуринові основи молекули ДНК. При виготовленні комплексів для терапевтичного застосування важливим є безпечність цих сполук для організму. Завдяки своїй кінетичній стабільності ядро *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ є нетоксичним для біологічних систем. Використання у якості ліганду амінокислот дозволяє уникнути негативної дії органічного ліганду, після його заміщення пуриновими основами ДНК, на організм.

Раніше нами було синтезовано низку карбонілів ренію(I) з водорозчинними амінокислотами. За допомогою модифікованої методики нам вдалося синтезувати комплекси з такими важкорозчинними амінокислотами як фенілаланін (Phe) та триптофан (Trp). Схема синтезу наведена нижче:



В результаті реакції одержано нові комплексні сполуки, які було досліджено за допомогою ІЧ-, ПМР спектроскопії, мас-спектрометрії. На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що синтезовані сполуки мають наступний склад $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Phe}]$ (**1**) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Trp}]$ (**2**) та будову:



Одержані комплекси є цікавими для подальшого вивчення їх біологічної активності та потенційного застосування у якості терапевтичних агентів.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II) З БЕНЗІМІДАЗОЛ-2- N-АРИЛКАРБОТІОАМІДАМИ. СИНТЕЗ. БУДОВА.

ВИКОРИСТАННЯ

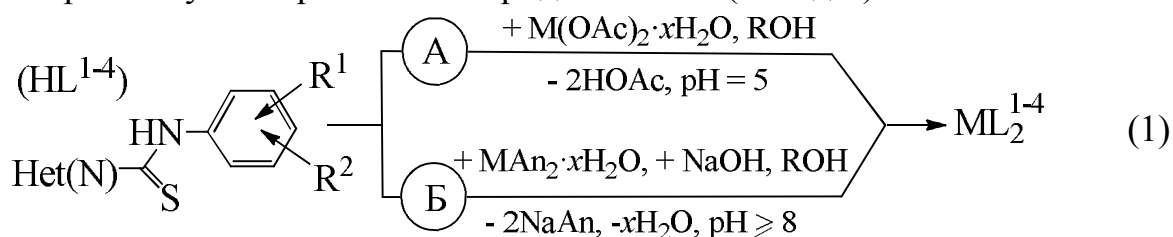
Гордієнко О.А.¹, Тітов Т.С.¹, Ранський А.П.¹, Гуменчук О.А.²

¹Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, Україна

²Вінницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС
України, м. Вінниця, Україна

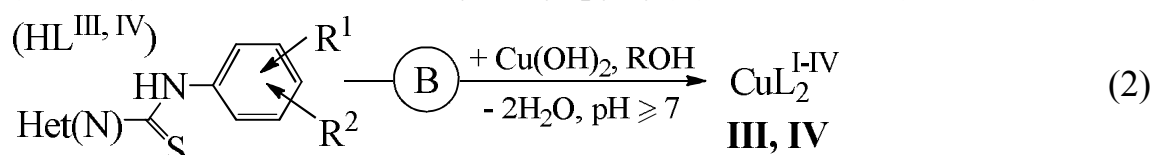
ranskiy@gmail.com

Раніше синтезовані нами бензімідазол-2-*N*-арилкарботіоаміди (HL¹⁻⁴) були досліджені в реакції комплексоутворення з деякими 3d-металами з використанням спиртових розчинів ацетатів металів (метод А) або спиртово-лужних розчинів хлоридів металів (метод Б) за схемою:



HL¹: піридил-2, R¹ = H, R² = 4-CH₃, 4-OCH₃, M = Cu²⁺, Ni²⁺; HL²: хіноліл-2, R¹ = H, R² = 4-CH₃, 4-OCH₃, M = Cu²⁺, Ni²⁺; Co²⁺; HL³: бензтіазоліл-2, R¹ = H, R² = 4-CH₃, 4-OCH₃, M = Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺; HL⁴: бензімідазоліл-2, R¹ = R² = H; R¹ = H, R² = 2-CH₃, 4-CH₃, 2-OCH₃, 4-OCH₃, 4-OC₂H₅, 3-Br, 4-Br, 4-Cl, 4-F; R¹ = 2-Br; R² = 4-CH₃; M = Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺.

В продовження цих робіт нами синтезовано нові тіоамідні ліганди (HL^{III, IV}) та комплексні сполуки купруму(II) за схемою (метод В):



Методи А і Б. HL^{I, II}: бензімідазоліл-2, I: R¹ = H, R² = 2-Cl; II: R¹ = 2-CH₃, R² = 4-CH₃. Метод В. HL^{III, IV}: бензіміазоліл-2, III: R¹ = H, R² = 3-CH₃; IV: R¹ = H, R² = 3-CF₃.

Склад і будову координаційних сполук CuL₂^{I-IV} визначали елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією. Перекристалізацію з повільним упарюванням ізопропілового спирту отримано монокристали біс[бензімідазол-2-*N*-(2,4-диметилфеніл)карботіоамідато]купруму(II), сольватованого ізопропіловим спиртом CuL₂^{II}·*i*-C₃H₇OH та проведено їх рентгеноструктурні дослідження.

Комплекси CuL₂^{I-IV} досліджено як добавки до індустріальної оливи І-20А. Встановлено, що порівняно з «чистою» оливою І-20А, введення досліджених комплексів покращує протизношувальні властивості мастильних композицій в 4,3–25,8 рази, а антифрикційні – в 1,1–1,4 рази.

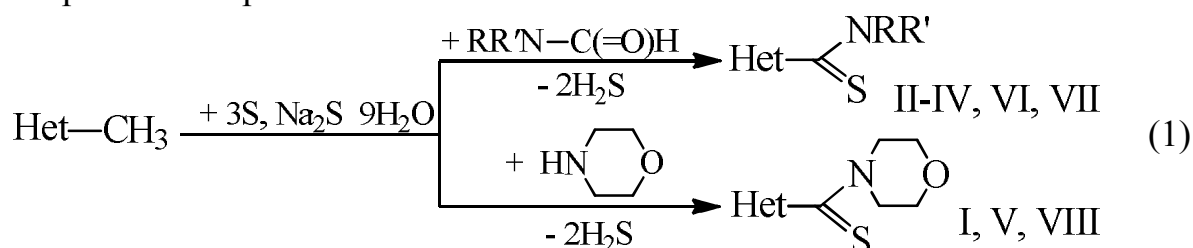
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II) З АЛКІЛАМІДАМИ ГЕТАРИЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Діденко Н.О.¹, Гордієнко О.А.², Ранський А.П.², Євсєєва М.В.²

¹Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова,
м. Вінниця, Україна

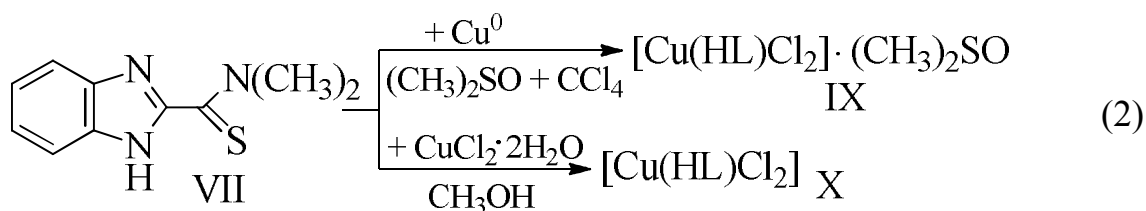
²Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, Україна
ranskiy@gmail.com

Раніше нами досліджено взаємодію солей купруму(II) з ариламидами гетарил-2-тіокарбонОВОЇ кислоти в водно-органічних розчинах з отриманням координаційних сполук загальної формули CuL_2 , $Cu(HL)X_2$, $Cu(HL)_2X_2$. В продовження цих робіт були синтезовані нові алкіламиди гетарил-2-тіокарбонОВОЇ кислоти I–VIII:



I: піридил-4, $R + R' = N(CH_2CH_2)_2O$; II: хініліл-2, $R = H, R' = CH_3$; III: хініліл-2, $R = R' = CH_3$; IV: бензтіазоліл-2, $R = R' = CH_3$; V: бензтіазоліл-2, $R + R' = N(CH_2CH_2)_2O$; VI: бензімідазоліл-2, $R = H, R' = CH_3$; VII: бензімідазоліл-2, $R = R' = CH_3$; VIII: індоліл-3, $R + R' = N(CH_2CH_2)_2O$.

та синтезовано ряд координаційних сполук на їх основі. Так, для VII (HL) досліджено комплексоутворення купруму(0, II) в безводних органічних розчинниках за схемою:



Сполука X була отримана за загальноприйнятими уявленнями та теоретичними основами реакції комплексоутворення, тоді як у випадку отримання сполуки IX окисно-відновна реакція відбувається на матриці в декілька стадій за методом прямого синтезу.

Склад і будову алкіламідів гетарил-2-тіокарбонОВОЇ кислоти I-VIII визначали елементним аналізом, ¹H ЯМР- та ІЧ-спектроскопією. Склад і будову координаційних сполук купруму(II) IX, X визначали атомно-абсорбційною спектроскопією, методами К'ельдаля та Шенігера. Диметилсульфід в кінцевій реакційній масі (схема 2) визначали хроматографічним аналізом. Комплекс IX, що був вперше отриманий прямим методом синтезу з використанням тіоамідів, досліджено методом РСА.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК ЦИНКУ ТА КАДМІЮ НА ОСНОВІ N-МЕТИЛ-С-(2-ПІРИДИЛ) НІТРОНУ

Распертова І.В., Хоменко Д.М., Дорощук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
ilonabatyuk@gmail.com

Хімія нітронів, полярних сполук загальної формули $R-C(R')=N^+(R'')-O^-$, які відкриті більш ніж сторіччя тому, викликає неабиякий інтерес завдяки їх широкому використанню в органічному синтезі в якості інтермедіатів. Висока електронна густина на атомі кисню нітронної групи сприяє утворенню координаційних сполук. Тому кислоти Льюїса використовуються для впливу на реактивність нітронів в реакціях 1,3-диполярного циклоприєднання. Також, нітрони можуть бути використані як потенційні інгібітори корозії завдяки здатності утворювати стабільні комплекси.

В роботі представлені дані щодо синтезу сполук цинку та кадмію складу $ML_2(NO_3)_2$ (L - N-метил-С-(2-піридил) нітрон). Одержані сполуки охарактеризовані за допомогою ІЧ та ЯМР спектроскопії. Рентгеноструктурні дослідження показали, що органічні ліганди координовані бідентатно-хелатно через атом кисню нітронної групи та атом нітрогену піридилу. Координаційне оточення центрального атому – викривлений октаедр. Довжини зв'язків та кути в комплексах було розраховано за допомогою DFT методу з застосуванням B3LYP функціоналу. Теоретично розраховані геометричні параметри узгоджуються з експериментально отриманими даними.

Флуоресцентні властивості ліганду та комплексів було вивчено в твердому стані при кімнатній температурі (Рис.1).

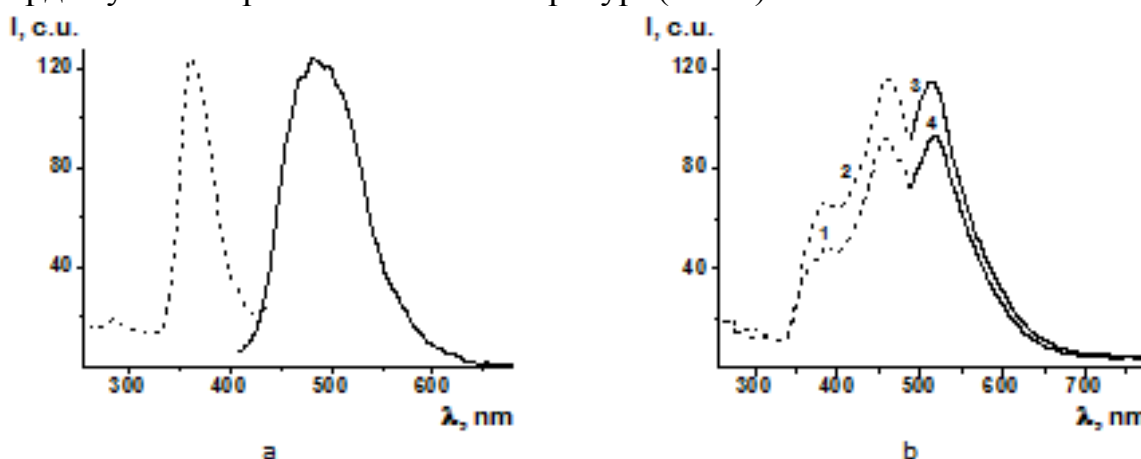


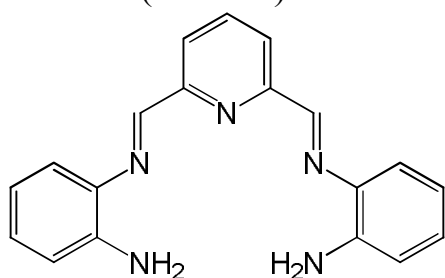
Рис.1 Спектри збудження (пунктирна лінія) та випромінювання (суцільна лінія) ліганду (а), комплексів цинку (1b, 4b) та кадмію (2b, 3b)

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА И ИТТЕРБИЯ С ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПОДАНДОВ

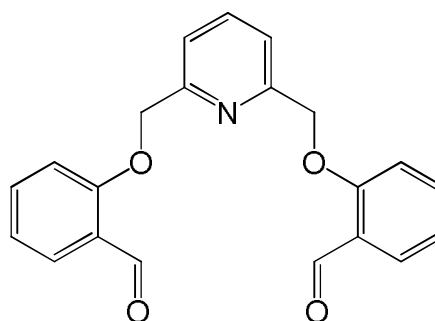
Коровин А.Ю., Гулида А.В., Семенишин Н.Н.
ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса, Украина
ssmbikola@yahoo.com

Ациклические аналоги краун-эфиров – поданды, являются перспективным классом соединений для использования в качестве компонентов экстракционно-хроматографических систем и материалов, пластифицированных мембран для ион-селективных электродов. Внимание, уделяемое данным соединениям, связано с избирательной способностью координации с комплементарными катионами, что позволяет стабилизировать их комплексы, в которых инкапсулированный ион защищён от взаимодействия с окружающей средой. Последний фактор наиболее актуален при изучении f-f-эмиссии ионов неодима и иттербия, люминесцентный сигнал которых наблюдается в ИК-области.

Настоящая работа посвящена синтезу и спектральным свойствам неодим- и иттербийсодержащих комплексов с 2,6-бис(2-аминофенилиминометил)- и 2,6-бис(2-формилфеноксиметил)пиридинами, соответственно (L1 и L2).



L1



L2

Предпосылкой проведения исследования является факт того, что к перестройке лигандов приводит не только вхождение катиона лантанида, но и замена в комплексах анионов. В свою очередь такие изменения должны сказаться на 4f-люминесценции.

Были получены комплексы Nd(Yb)-L1 и Nd(Yb)-L2, где в качестве солей лантанидов использовали хлориды, нитраты и ацетаты. Во всех комплексах наблюдается в ИК области 4f-эмиссия ионов неодима ($\lambda_{\text{макс}} \cong 880, 905; 1060$ и 1345 нм, переходы ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, соответственно) и иттербия (полоса с максимумом при $\lambda = 975-980$ нм, переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$). Анализ квантовых выходов позволяет сделать вывод о том, что они несколько выше в случае аниона Cl⁻, наличие которого приводит, вероятно, к более плотному «обертыванию» вокруг иона лантанида.

АНТИОКСИДАНТНА СИСТЕМА ЗАХИСТУ ЕРИТРОЦИТІВ ЩУРІВ ЗА ВВЕДЕННЯ ЦИТОСТАТИКІВ І РОЗВИТКУ ЗВИЧАЙНОЇ ТА РЕЗИСТЕНТНОЇ КАРЦИНОМИ ГЕРЕНА

Шамелашвілі К.Л.¹, Штеменко Н.І.²

¹ДУ «Дніпропетровська медична академія» МОЗ України,

²Національний технічний університет «Дніпровська Політехніка»,

Дніпро, Україна

shamelashvili@rambler.ru

У наших попередніх роботах показано, що за розвитку резистентної до цисплатину карциноми Герена відбувається посилення процесів ПОЛ у крові у порівнянні з контролем, але зростання інтенсивності ПОЛ відбувається повільніше за розвитку резистентного штаму, ніж звичайного. Проте, ферментативна система захисту еритроцитів у цих експериментах не вивчалася. Метою роботи було вивчення впливу *цис*-дикарбоксилатів диренію(III) з ферулатним лігандом на активність системи антиоксидантного захисту еритроцитів пухлиноносіїв із звичайною та резистентною до цисплатину карциномою Герена.

Експеримент проводили на білих щурах лінії Вістар віком 2-3 місяці, яким була трансплантована звичайна (Т8) та резистентна до цисплатину карцинома Герена (Т8р). Досліджували вплив введення наноліпосом та твердих наночасток навантажених протипухлинною системою Реній-Платина з ферулатним лігандом та цисплатин (сPt). У крові щурів визначали активність каталази (КАТ) і супероксиддисмутази (СОД) за загальноприйнятими методами.

Активність СОД в еритроцитах щурів за розвитку резистентної до цисплатину карциноми Герена була вище у 5 разів порівняно з контрольною групою, КАТ на 40% у порівнянні з контролем. Для звичайної карциноми характерне пригнічення активності ензиму, а для резистентної, навпаки, притаманна активація порівняно з контрольною групою. За введення сPt в наноліпосомах щурам з резистентною пухлиною активність СОД не перевищувала значень групи резистентних пухлиноносіїв, проте активність КАТ перевищувала на 40%, у той час як розвиток звичайної карциноми супроводжувався підвищенням активності СОД еритроцитів за введення цисплатину у 3,4 рази порівняно з групою Т8 і активності каталази у 1,6 рази. Але активність КАТ в цій групі, на відміну від активності СОД, не перевищує значення контролю.

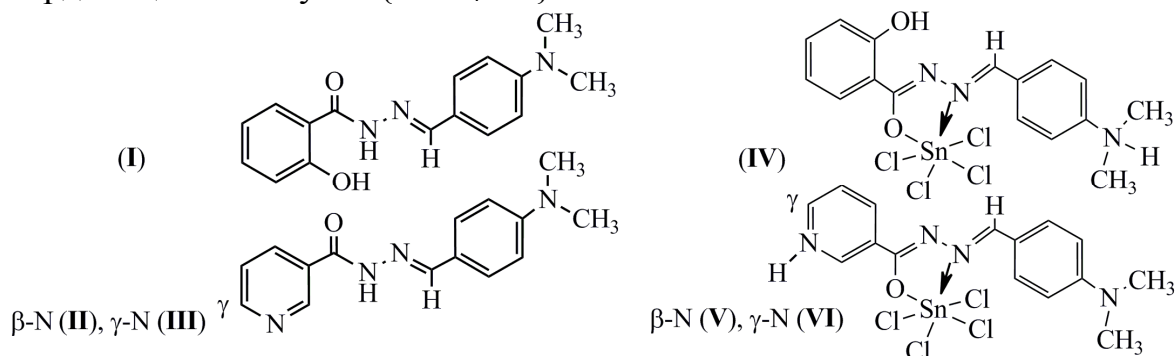
Отже, нами вперше показано різний відгук антиоксидантної системи захисту еритроцитів щурів від супероксид-аніону і пероксиду водню на введення цитостатиків за розвитку звичайної і резистентної карциноми, який полягає у різній ступені активації СОД і КАТ і досягає п'ятикратного рівня у порівнянні з контролем за введення системи Реній-Платина.

ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ АРОИЛГИДРАЗОНОВ 4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА И КОМПЛЕКСОВ SnCl₄ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ «БАКТЕРИОФАГ-ХОЗЯИН»

Шматкова Н.В., Зинченко О.Ю., Сейфуллина И.И., Казюк В.О.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина
nshmatkova@ukr.net

Создание химиотерапевтических противовирусных средств на основе металлокомплексов является актуальной проблемой. С этой целью исследовано комплексообразование SnCl₄ с ароилгидразонами 4-диметиламинобензальдегида (**I-III**) в ацетонитриле и получены комплексы **IV-VI**. Совокупностью спектральных, масс-спектрометрических и дифракционных методов установлено, что **IV-VI** являются цвиттер-ионными соединениями с енольной формой N,O-координированного лиганда, протонированного по вакантному атому азота, и отрицательным зарядом, сосредоточенным на атоме кислорода оксиазинной группы координационного узла {SnCl₄ON}.



Проведен скрининг **I-VI** на проявление противовирусной активности по отношению к стафилококковому бактериофагу на модельной системе «бактериофаг-хозяин». Предварительно было выявлено, что **I-VI** не вызывают полного подавления роста бактериального штамма *S. aureus* ATCC 25923 (хозяин), который был использован как чувствительная модель к стафилококковому бактериофагу.

Установлено, что в присутствии **I-VI** (25-100 мкг/мл) значительно снижается литическая активность бактериофага по отношению к культуре *S. aureus*, при этом ингибирующее действие комплексов в целом выше по сравнению с гидразонами. Так, максимальную активность в ряду **I-III** проявил изоникотиноилгидразон (**III**), в присутствии которого активность бактериофага снижалась на 83%, а в ряду **IV-VI** – комплекс с никотиноилгидразоном (**V**) (ингибирование на уровне 99%).

Наиболее активные комплексы с никотиноил- (**V**) и изоникотиноилгидразонами (**VI**) могут быть рекомендованы для изучения активности по отношению к вирусам млекопитающих на модели культуры клеток.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ТЕТРАБУТИЛАМОНІЙ ОКТАХЛОРОДИРЕНАТУ(III) З БУРШТИНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Величко О.В., Голіченко О.А., Штеменко О.В.

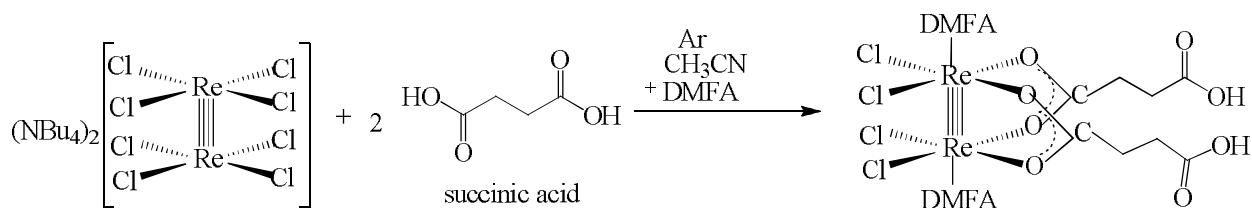
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

lenavelichko87@gmail.com

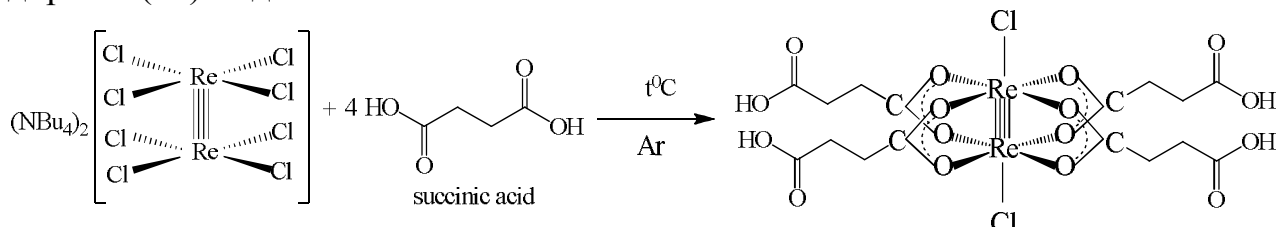
Вивчення біадерних комплексних сполук диренію(III) з різноманітним лігандним оточенням проводиться з моменту виявлення єдиного координаційного центру Re_2^{6+} . Відомо, що такі сполуки проявляють біологічну активність та мають низьку токсичність для організму людини. Бурштинова кислота широко відома своїми фізіологічними властивостями та участю у метаболізмі людини. Отже, важливо дослідити взаємодію координаційного центру Re_2^{6+} з бурштиновою кислотою.

Реакцією $(NBu_4)_2Re_2Cl_8$ з лігандом в суміші ацетонітрилу та ДМФА в інертній атмосфері при нагріванні був отриманий твердий продукт згідно схеми:



Очищений продукт був досліджений за допомогою ЕСП, ІЧ-, 1H ЯМР-, ^{13}C ЯМР-спектроскопії. Склад та будову отриманої речовини підтверджують смуги коливання при 1726 см^{-1} ($\nu(CO)$ у вільній карбоксильній групі), 1428 см^{-1} ($\nu(CO)$ у координованій карбоксилатній групі); сигнали при 12,2 м.д. (протон у вільній карбоксильній групі), 2,5 м.д. (протони карбонового ланцюгу); 174,3 м.д. (Карбон в карбоксилатній групі), 29,4 - Карбон у карбоновому ланцюгу.

Сплавлення тих же вихідних сполук в інертній атмосфері при температурі вище $205^\circ C$ призвело до утворення тетра- μ -карбоксилату диренію(III) згідно схеми:



Очищений цільовий продукт був проаналізований за допомогою ІЧ-спектроскопії. Наявність в спектрі інтенсивних смуг коливання: $\nu(CO)$ у вільній карбоксильній групі (1710 см^{-1}), $\nu_{as}(CO)$ у координованій карбоксилатній групі свідчить про координацію молекул бурштинової кислоти до кластерного фрагменту Re_2^{6+} .

АЗИДНІ КОМПЛЕКСИ Cu^{II} ТА $\text{Co}^{\text{II, III}}$
З 4-АМІНО-3,5-БІС(ПІРИДИН-2-ІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ:
СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ

Букриньов О.С.¹, Вітушкіна С.В.¹, Поточняк І.²

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків,
Україна

²Університет Павла Йозефа Шафаріка, Кошице, Словаччина
vitushkina@karazin.ua

Попередні приклади наномагнетиків, що демонструють повільну релаксацію намагніченості (мономолекулярні магніти, так звані “single-molecule magnets”, SMM), були кластерами іонів перехідних металів. Але, останнім часом моноядерні комплекси (моноіонні магніти “single-ion magnets”, SIM), навіть з позитивним осьовим параметром розщеплення (D) в нульовому магнітному полі були описані [1,2]. Тим не менше, походження властивостей моноіонних магнітів, SIM, в моноядерних комплексах з $D > 0$ залишається досить незрозумілим, і для їх пояснення потрібні сполуки такого типу. З урахуванням цих ідей була проведена дана робота.

Змішано-лігандні азидні комплекси $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ та $\text{Co}(\text{III})$, $[\text{Cu}(\text{abpt})_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{abpt})_2(\text{N}_3)](\text{NO}_3)$ (**2**), $[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{N}_3)_2]$ (**3**) та $[\text{Co}_2(\text{abpt})(\mu\text{-abpt-H})_2(\text{N}_3)_4]$ (**4**) (де *abpt* - 4-аміно-3,5-біс(піридин-2-іл)-1,2,4-триазол), було одержано за допомогою методів повільної дифузії або при змішуванні розчинів вихідних сполук з подальшим упарювання при кімнатній температурі. Сполуки було досліджено за допомогою елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу, РСА та вимірювання магнітної сприйнятливості.

Вивчення кристалічної структури показало, що центральні атоми $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Co}(\text{II})$ в центросиметричних молекулярних комплексах **1** та **3** мають октаедричне оточення. Тоді як в аніонному комплексі **2** $\text{Cu}(\text{II})$ реалізує не менш характерне координаційне число 5. В біядерному комплексі **4** ліганд *abpt* зазнає депротонування аміно групи, після чого виступає в ролі місткового ліганда *abpt-H*. Структури комплексів стабілізуються системою водневих зв'язків та π - π взаємодією.

Дослідження магнітної сприйнятливості отриманих сполук вказує на діаманітну поведінку комплексу **4**, парамагнітну — комплексу **3**. Наразі магнітні властивості сполук **1** та **2** вивчаються.

1. Herchel R., Váhovská L., Potočňák I., Trávníček Z. Slow Magnetic Relaxation in Octahedral Cobalt(II) Field-Induced Single-Ion Magnet with Positive Axial and Large Rhombic Anisotropy. *Inorganic Chemistry* 2014. Vol. 53, P. 5896–5898.

2. Váhovská L., Vitushkina S., Potočňák I., Trávníček Z., Herchel R. Effect of linear and non-linear pseudohalides on structural and magnetic properties of $\text{Co}(\text{II})$ hexacoordinate single-molecule magnets. *Dalton Trans.*, 2018. Vol. 47, P. 1498–1512.

ІЧ СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ТА ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ, КОБАЛЬТУ ТА ЦИНКУ НА ОСНОВІ ГЛІФОСАТУ

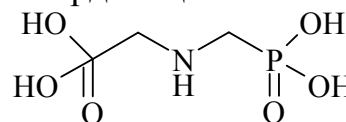
Аблятіпова А.М., Бєруашвілі Т.Г., Губіна К.Е.

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,

м. Київ, Україна

aziza1797@gmail.com

Дослідження координаційних сполук на основі гліфосату набуває все більшого інтересу з точки зору як екологічної, так і координаційної хімії. Було синтезовано і досліджено методами ІЧ-спектроскопії, та методами термогравіметрії депротоновані комплекси N-фосфометилгліцину (H_3L) Cu(II), Co(II), Zn(II). Аналіз ІЧ-спектрів вільного ліганду та синтезованих комплексів дає можливість припустити тридентатний спосіб координації ліганду через оксиген карбонільної групи, нітроген аміно групи та оксиген фосфатної групи.



Аналіз даних ТГА та ІЧ-спектрів вільного ліганду та комплексів міді та кобальту до та після деструкції показав, що для всіх випадків розклад проходить за трьома стадіями. 1-стадія 100-110°C, що супроводжується втратою води; 2-стадія спостерігається в межах 230-246°C (екзотермічна), супроводжується втратою карбоксильної групи, так як характеристична смуга поглинання C=O групи в області 1631 cm^{-1} зникає при деструкції (Табл.1); на 3-стадії в інтервалі температур 540-560°C відбувається розклад сполук з утворенням поліфосфатів. Комплекс цинку(II) з N-фосфометилгліцином не містить кристалізаційної води, що підтверджується кривими ТГА і ДТА. Комплекс розкладається у дві стадії. Перша стадія (ендотермічна) проходить в інтервалі температур 370-440°C. На другій стадії (520-600°C) відбувається подальше розкладання зразку комплексу, що супроводжується подальшим окисненням проміжних продуктів. Запропонований склад комплексів на основі ІЧ спектрів, CHN аналізу та термогравіметрії, для міді та кобальту Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 , відповідно. Для комплексу цинку - $ZnHL$.

Таблиця 1. Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрі гліфосату і комплексів Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 , $ZnHL$ (cm^{-1}).

Хар-ні колив.	H_3L	Na_4CuL_2	Na_4CuL_2 °C	Na_4CoL_2	Na_4CoL_2 °C	$ZnHL$
$\nu(C=O)_{COOH}$	1732	1631	-	1599	-	1610
$\nu(N-H)$	1485	1348	1384	1327	1384	1422
$\delta(N^+H_2)_{амінок-га}$	1558	1416	-	1392	-	1560
	798					779
$\nu(P=O)$	1093	996	1009	1046	1065	1092
	1031					999

[1]. J.Sheals, Per Persson, Britt Hedman. Inorg.Chem. 2001, 40, 4302-4309.

ОЦІНКА КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(II) НА ПІДСТАВІ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

Борщевич А.О., Варгалюк В.Ф., Борщевич Л.В.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро,
Україна*

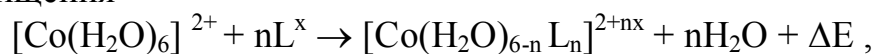
Borshchevich@i.ua

Одним із параметрів, що застосовується при аналізі та прогнозуванні реакційної здатності комплексних сполук в певних типах хімічних процесів, зокрема – в каталітичних, є ефективний заряд центрального атома (z_M^*).

В літературі мало відомостей стосовно взаємозв'язку між z_M^* і таким практично важливим термодинамічним параметром, як константа дисоціації комплексу (K), хоча обидва показники відносяться до рівноважного стану системи.

На прикладі катіонів Co^{2+} нами був розглянутий взаємозв'язок між z_M^* та логарифмом ступінчастих констант стійкості для заміщених різними лігандами (H_2O , NH_3 , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Ac^- , CN^- , Ac^-) аквакомплексів кобальту.

В якості другого кореляційного параметру була використана енергія реакцій заміщення



яку разом з величиною z_M^* визначали на основі квантово-хімічних розрахунків.

Квантово-хімічне моделювання проводилось за допомогою неемпіричних методів програми GAMESS. Центральний атом металу описувався базисом 6-31G**, атоми лігандів – базисом 6-311G. Використовувався метод функціоналу густини DFT у версії B3LYP.

На підставі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків було виявлено, що досліджувана серія лігандів може бути розділена на дві групи. В межах першої групи (OH^- , F^- , Ac^- , CN^- , NH_3) спостерігалось закономірне зменшення ΔE з ростом z_{Co}^* . Друга частина лігандів (Cl^- , Br^- , I^-) характеризується наявністю такої ж залежності, але з іншим кутовим коефіцієнтом – з ростом z_{Co}^* величина ΔE зростає.

Було показано, що результат взаємодії структурних складових комплексних сполук іонів Co^{2+} загального виду $[Co(H_2O)_{6-n}L_n]^{2+nx}$ синхронно відображається на величинах ефективного заряду центрального атома (z_{Co}^*) і на величинах констант стійкості комплексів. Це зумовлює існування лінійних кореляційних залежностей $\lg K = A + B \cdot z_{Co}^*$, параметри яких визначаються природою донорних атомів лігандів. Знайдені константи А та В для Хлору (-6,3; 5,8), Нітрогену (125,4; -69,9) й Оксигену (30,2; -17,7). Обчислені константи стійкості комплексів Co^{2+} з акрилат-іонами, відомості про які відсутні в літературі: $\lg K_1 = 1,2$ и $\lg K_2 = 4,3$.

ФТАЛОЦІАНИНИ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ

З АЛКІЛАМІНО- β -КЕТОЄНОЛЬНИМ ЛІГАНДОМ

Черній В.Я.¹, Довбій Я.М.¹, Третьякова І.М.¹, Ковальська В.Б.^{1,2},
Лосицький М.Ю.¹, Черній С.В.¹, Коробко С.В.¹, Горській А.В.²

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

Національної академії наук України, м. Київ, Україна

²Інститут фізичної хімії Польської академії наук, м. Варшава, Польща
mitya@ionc.kar.net

Нами встановлено, що алкіламіно- β -кетоенольні сполуки можуть бути використані як флуоресцентні сенсори для детекції амілоїдних агрегатів білків [1]. У даній роботі шляхом взаємодії відповідних аміно- β -кетоенолів з алканоатами фталоціанінів Zr та Hf, було отримано відповідні макроциклічні комплекси, які поєднують у собі два хромофорні фрагменти – фталоціаніновий та β -кетоенольний (Рис).

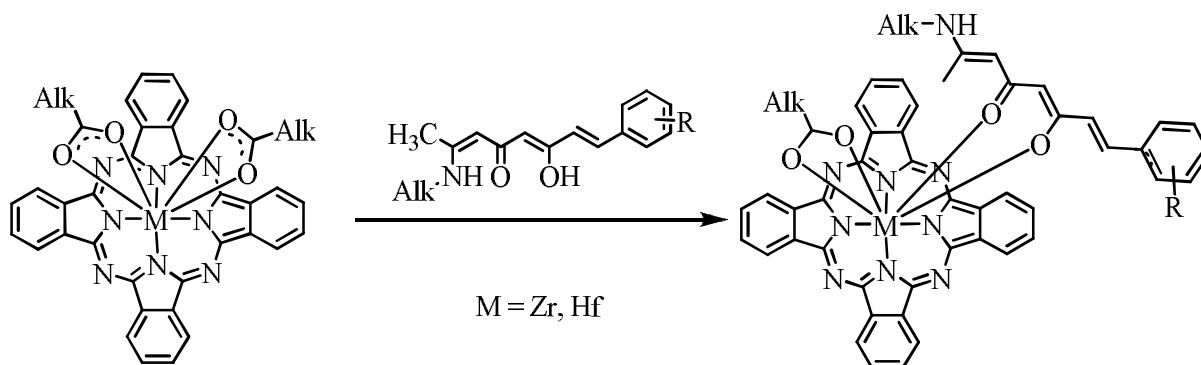


Рис. Схема синтезу фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з алкіламіно- β -кетоенольним лігандом

Одержані речовини характеризуються смугами поглинання з максимумами близько 340 та 685 нм, а також 440 нм, яка відповідає поглинанню координованого алкіламіно- β -кетоенольного ліганду. Таким чином, синтезовано серію змішанолігандних фталоціанінових комплексів Zr та Hf з позаплощинно координованими карбоксилатним та алкіламіно- β -кетоенольним лігандами, що містять різні функціональні аліфатичні та ароматичні замісники.

Дана робота виконана за підтримки гранту RISE-2014 № 645628 та цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» на 2017-2018 рр. № 8-1.

[1] Kovalska V., Chernii S., Losytskyu M. et al. (2016). β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates. *Dyes and Pigments*. 132: 274-281.

СИНТЕЗ НОВОГО КЛАТРОХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСУ ЗАЛІЗА(II) З ОПТИЧНО-АКТИВНОЮ КАРБОКСИЛЬНОЮ ГРУПОЮ

Селін Р.О.^{1,2}, Вакаров С.В.¹, Черній В.Я.¹, Варзацький О.А.¹, Волошин Я.З.³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна 32-34, Київ, 03142, Україна

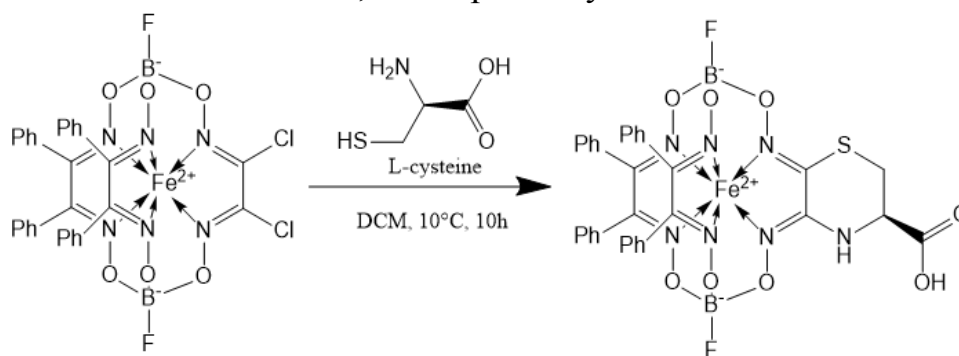
²PBMR Labs Ukraine, 02094, Київ, Україна

³Інститут елементоорганічних сполук ім. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, Росія

selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Клатрохелати – координаційні сполуки, в яких йон металу інкапсульований в порожнину макрополіциклічного ліганду. Раніше [1] повідомлялось про біологічну активність клатрохелатів заліза(II), а також було показано [2] можливість індукції хіральності клатрохелатних комплексів з використанням їх хірального оточення, однак механізм такої індукції є недостатньо дослідженим.

Синтез нових клатрохелатних комплексів з різними оптично-активними замісниками дозволяє не лише визначити залежність сили індукції хіральності від природи замісника, але і встановити який тип зв'язку відповідає за передачу індукції. З цією метою, шляхом нуклеофільного заміщення атомів хлору в дихлороклатрохелатному прекурсорі нами було синтезовано новий клітковий комплекс з оптично-активною термінальною карбоксильною групою. Ця реакція промотується активацією аміногрупи із-за присутності карбоксильної групи та утворенням шестичленного S,N-гетероциклу.



Отриманий клатрохелатний комплекс було охарактеризовано даними ПМР та ESI мас-спектрометрії.

Робота виконана з підтримки гранту H2020-MSCA-RISE № 778245.

1. Y.Z. Voloshin, V.V. Novikov, Y.V. Nelyubina. RSC Adv., 2015, 5, 72621–72637 (a review).
2. V.B.Kovalska, S.V. Vakarov, M.V. Kuperman, M.Yu. Losytskyu, E.Gumienna-Kontecka, Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii. Dalton Trans., 2018, 47, 1036–1052.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Tb(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛИН-5-ОНА

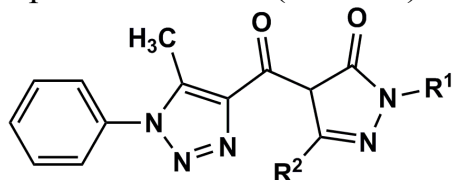
Дога П.Г.¹, Походьло Н.Т.², Шийка О.Я.², Мешкова С.Б.¹

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАНУ, г. Одесса, Украина

²Львовский национальный университет имени Ивана Франко, г. Львов, Украина

Paveldoga@rambler.ru

В последнее десятилетие интенсивно развиваются исследования свойств комплексов лантанидов с ацилпиразолонами – гетероциклическими аналогами β-дикетоннов – в связи с возможным использованием их хелатов в качестве светоэмиссионных слоев в электролюминесцентных устройствах, по основным показателям превосходящих жидкокристаллические. В работе использованы пиразолин-5-оны (№ 1 – 4) общей формулы:



№ 1 R₁ = –CH₃ R₂ = –CH₃

№ 2 R₁ = –CF₃ R₂ = –CH₃

№ 3 R₁ = –CH₃ R₂ = –C₆H₅

№ 4 R₁ = –CF₃ R₂ = –C₆H₅

Идентификация вновь синтезированных соединений проведена методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии, газожидкостной хроматографии и элементным анализом. Значения энергии триплетных уровней синтезированных реагентов (E_{T1}) рассчитывали из спектров фосфоресценции их комплексов с Gd³⁺ при 77К. E_{T1}(Lig): № 1 = 20200 см⁻¹, № 2 = 27470 см⁻¹, № 3 = 18150 см⁻¹, № 4 = 22470 см⁻¹. При сопоставлении значений E_{T1}(Lig) с энергиями излучающих уровней Eu³⁺ (⁵D₀, E = 17360 см⁻¹) и Tb³⁺ (⁵D₄, E = 20500 см⁻¹) следует, что в комплексах Eu³⁺ возможен перенос энергии возбуждения к нему от всех лигандов, а в случае Tb³⁺ – только от Lig № 2 и № 4. При этом в комплексе с Lig № 2 за счет большого энергетического зазора (7000 см⁻¹) между E_{T1}(Lig) и излучающим уровнем Tb³⁺ происходят значительные потери энергии возбуждения при переносе ее от Lig к иону Tb³⁺. Так, люминесценция двойного комплекса Tb³⁺ с Lig № 4 в 5 раз выше, чем его комплекса с Lig № 2. То же наблюдается в случае комплексов Eu³⁺: чем меньше зазор между E_{T1}(Lig) и энергией излучающего уровня, тем выше интенсивность люминесценции комплексов Eu³⁺ с ними. Таким образом, проведенное исследование комплексообразования ионов Ln³⁺ с производными пиразолин-5-она показало зависимость интенсивности люминесценции образующихся соединений от энергетического зазора между E_{T1}(Lig) и энергией излучающего уровня Ln³⁺.

ВПЛИВ СПОЛУК РЕНІЮ НА ВМІСТ ЦЕРУЛОПЛАЗМІНУ В КРОВІ ТВАРИН ЗА РОЗВИТКУ НОВОУТВОРЕНЬ

Грабовська О.І.¹, Шамелашвілі К.Л.², Штеменко Н.І.^{3,4}

¹ДУ "Інститут гастроентерології НАМН України", Дніпро, Україна

²ДЗ "Дніпропетровська медична академія МОЗ України", Дніпро, Україна

³ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет",
Дніпро, Україна

⁴Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
Дніпро, Україна

elnikolenko@gmail.com

Церулоплазмін (ЦП) – купрум-вмісний білок, який містить більше 95% міді, знайденої в плазмі. Сироватковий ЦП відноситься до білків гострої фази та є маркером запалення ЦП діє як захисний антиоксидант у плазмі, міцно зв'язуючись з міддю плазми та інгібує залежність концентрації заліза від перекисного окислення ліпідів та утворення гідроксильних радикалів у вогнищі запалення. Метою даної роботи було дослідити рівень ЦП в сироватці крові щурів за умов канцерогенезу та введення системи Реній-Платина (Re-Pt). Експеримент проводили на моделі пухлинного росту – звичайній карциномі Герена (КГ) та резистентній до цисплатину карциномі Герена (РКГ). Вводили сполуки Ренію з цис-ізобутіратним лігандом (Re-isob) та систему Реній – Платина на їхній основі у формі наноліпосом та наночасток [Shtemenko, 2017]. Використовували метод визначення вмісту ЦП методом Равіна із використанням стандартного набору реактивів (ПрАТ «Реагент», Україна). Показано, що за розвитку РКГ і КГ відбувається збільшення рівня ЦП у крові щурів-пухлиноносіїв порівняно з контрольною групою щурів. Як відомо із літературних джерел, концентрація білку гострої фази ЦП підвищувалась у процесі розвитку новоутворення у зв'язку із системним запаленням. Введення сполук Ренію знижує концентрації ЦП для усіх груп порівняно з групою КГ. Найбільше зниження вмісту гострофазного білку відмічається при введенні наночасток змішаної будови, які містять разом цисплатин і сполуку Ренію. При дослідженні впливу Re-isob у формі наноліпосом та наночасток на рівень ЦП у сироватці крові щурів з РКГ знайдено більш суттєве зниження вмісту ЦП, яке досягало 10 – кратного значення порівняно з групою РКГ та практично дорівнювало значенням контрольної групи тварин.

Отже, вперше показано вплив введень системи Реній-Платина на рівень білку гострої фази за розвитку новоутворень. Отримані дані можуть свідчити про властивість системи Реній-Платина регулювати концентрацію ЦП в сироватці крові, а, отже, опосередковано впливати на розповсюдження запальної реакції та окисного стресу в крові щурів-пухлиноносіїв.

НОВІ β -ДИКЕТОНАТНІ КОМПЛЕКСИ Nd(III), Er(III) ТА Yb(III)

Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К.

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

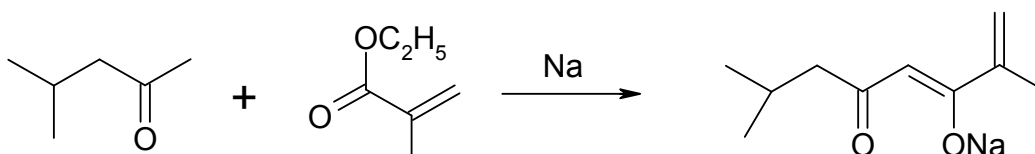
Національної академії наук України, Київ, Україна

ivakhanadiia@gmail.com

Одержання нових сполук заданого складу є перспективним завданням сучасної координаційної хімії. Лантанідні комплекси широко використовуються як прекурсори люмінесцентних матеріалів. Особливий інтерес дослідників викликають комплекси лантанідів, що випромінюють в ІЧ-області. У зв'язку з цим постає питання синтезу та дослідження нових координаційних сполук Nd(III), Er(III), Yb(III) з поліпшеними люмінесцентними властивостями та створення матеріалів на їх основі.

В роботі синтезовано новий β -дикетон (2,7-диметил-октен-2-3,5-діон, dmod) та комплекси Nd(III), Er(III) та Yb(III) на його основі.

Синтез Nadmod проводили конденсацією Кляйзена відповідно до наведеної схеми:



Комплекси лантанідів одержували в водно-спиртовому розчині за реакцією обміну взаємодією солей Nd, Er, Yb з натрієвою сіллю β -дикетону при мольному співвідношенні Ln(III):Nadmod = 1:3,5.

Одержані комплекси досліджено методами ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії поглинання (ЕСП), спектроскопією дифузного відбиття (СДВ) (рис.1), диференційним термічним аналізом.

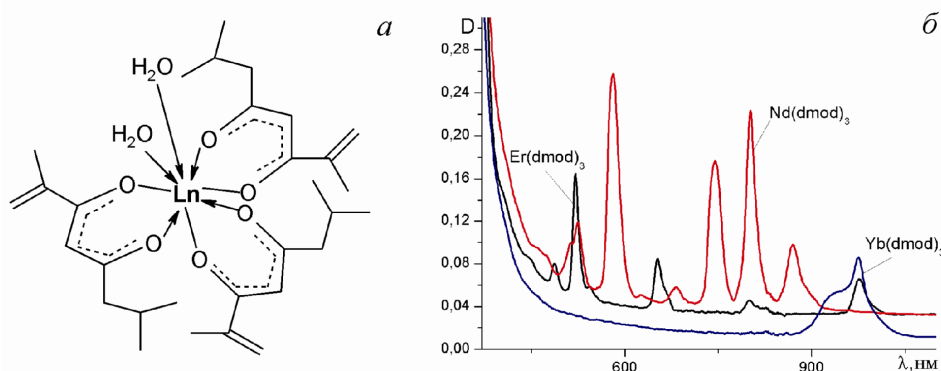


Рисунок 1 Будова комплексів (а) та СДВ (б)

Встановлено, що β -дикетонатні аніони координовані до іона лантаніду бідентатно-циклічно. Максимуми переходів та їх форма в СДВ (рис.1б) свідчать про утворення восьми-координованих комплексів, а їх склад відповідає формулі Ln(dmod)₃·2H₂O (рис.1а).

**СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
ТРИС-(β -АМИНОЭТИЛАТОВ) КОБАЛЬТА(III)
ПО ДАННЫМ ЯМР ^{13}C**

Качоровская О.П.¹, Трачевский В.В.²

¹Национальный технический университет Украины
«КПИ имени Игоря Сикорского», Киев, Украина

²Технический Центр НАН Украины, Киев, Украина
o_mur@ukr.net; trachev@imp.kiev.ua

Реакциями внутрисферного замещения β -аминоэтилат-иона ($Etm - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) в *mer*- и *fac*-трис-(β -аминоэтилатах) кобальта(III) $[\text{Co}(Etm)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на остаток α -аминокислоты алифатического ряда ($Amk - \text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$) получены внутрикомплексные геометрически изомерные бис-(β -аминоэтилато)- α -аминокарбоксилаты кобальта(III) (ВКС) состава $[\text{Co}(Etm)_2Amk]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-3$), для которых установлен ряд общих закономерностей, связывающих характер ЯМР ^{13}C -спектров и строение комплексов. Из анализа спектров можно сделать следующие выводы:

- превращение *mer*- и *fac*-трис-(β -аминоэтилатов) кобальта(III) в разнолигандные ВКС приводит к понижению внутренней симметрии комплексов, на что указывает увеличение числа сигналов ядер углерода C_N и C_O двух оставшихся координированных β -аминоэтилат-ионов;
- разнолигандные *mer*- и *fac*-ВКС с одинаковым α -аминокарбоксилат-ионом в качестве лиганда спектрально различаются между собой: в спектре *mer*-изомеров наблюдается большее число сигналов, чем в спектре их *fac*-аналогов;
- наблюдаемое смещение положения сигналов C_N и C_O β -аминоэтилат-ионов в разнолигандных ВКС в слабое поле примерно на 2-3 м.д. означает понижение электронной плотности на атомах углерода при введение во внутреннюю сферу комплексов α -аминокарбоксилат-иона;
- усложнение алкильного радикала R иона α -аминокислоты приводит к усложнению ЯМР ^{13}C -спектра соединения в целом, что, по нашему мнению, связано с увеличением числа возможных близко лежащих энергетических состояний для одного и того же типа соединения.

Расчеты геометрических параметров и энергетических характеристик разнолигандных ВКС, проведенные квантово-химическими методами, позволяют сделать вывод о возможности существования конформеров за счет отклонения положения атомов хелатного узла от условной плоскости, что в большей степени наблюдается для некоординированного атома кислорода α -аминокарбоксилат-иона, а также за счет усложнения радикала R , что и подтверждается ЯМР-спектрами. Эти данные коррелируют с данными ИК-спектроскопии исследуемых разнолигандных ВКС.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХЕЛАТОВ ХЛОРИДА МЕДИ(II)
С N-ДИЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОКАРБАМОИЛ-N'-
ЦИКЛОГЕКСИЛСУЛЬФЕНАМИДАМИ**

Хитрич Н.В.¹, Масановец Г.Н.¹, Сейфуллина И.И.¹, Скороход Л.С.¹,
Ефимов Н.Н.², Уголкова Е.А.², Власенко В.Г.³, Тригуб А.Л.⁴, Минин В.В.²
¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса,
Украина

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

³Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный
университет, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, Россия
khitrich@ukr.net

Взаимодействием эквимольных количеств CuCl_2 в метаноле и $\text{RR}'\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ (L) в диэтиловом эфире получены комплексы состава $[\text{CuLCl}_2]$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ (I), $\text{RR}' = (\text{CH}_2)_5$ (II), $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (III).

Соединения исследованы методами элементного анализа, ИК, ЭПР, EXAFS, электронной спектроскопии, кондуктометрии, магнетохимии. Изучена их термическая устойчивость и биологическая активность.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в комплексах I-III лиганды координированы к меди(II) бидентатно через атомы тионной серы и сульфенамидного азота. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения меди(II) в комплексах получены путем нелинейной подгонки EXAFS-данных CuK-края поглощения.

Полосы низкой интенсивности ($\lg \epsilon = 2.2$) при 700-739 нм в ЭСП растворов комплексов I-III в хлороформе обусловлены $d-d$ -переходами.

Эффективные магнитные моменты соединений I-III при 293 К равны 1,76-1,81 М.Б. и не изменяются при понижении температуры до 100 К, что указывает на их моноядерное строение.

Спектры ЭПР при комнатной температуре поликристаллических образцов I и II описываются ромбическим спиновым гамильтонианом (СГ) со спином $S = \frac{1}{2}$, а спектр комплекса III в растворе ДМФА – изотропным СГ ($S = \frac{1}{2}$), включающим сверхтонкое взаимодействие с ядерным спином центрального атома меди и дополнительное сверхтонкое взаимодействие с ядерными спинами двух эквивалентных атомов Cl и одного атома N.

Первичные скрининговые исследования фунгибактерицидной активности комплекса I показали, что он подавляет развитие мицелий грибов *Fusarium moniliforme* (41%), *Verticillium dahliae* (21%), *Venturia inaequalis* (66%), рост колоний бактерий *Xanthomonas Malvacearum* (18%), развитие серой гнили бобов (80%) и фитофтороза томатов (93%).

**ВПЛИВ СПОЛУКИ РЕНІЮ З ІЗОБУТИРАТНИМ ЛІГАНДОМ НА
БІОХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПЕЧІНКИ ЩУРІВ ЗА РОЗВИТКУ
ЗВИЧАЙНОЇ ТА РЕЗИСТЕНТНОЇ КАРЦИНОМИ ГЕРЕНА**

Коновалова О.С.¹, Штеменко Н.І.²

¹*Дніпровський інститут традиційної і нетрадиційної медицини,
вул. Севастопольська 17, м. Дніпро 49000, Україна*

²*Національний університет «Дніпровська політехніка»,
пр. Дмитра Яворницького 19, м. Дніпро 49005, Україна
kulnich.es@gmail.com*

У наших попередніх роботах було показано, що сполуки Ренію з ізобутиратними лігандами призводили до гальмування процесів цитолізу клітин печінки та зниження активності ферментативних процесів тканин печінки за розвитку карциноми Герена та введення цисплатину (Кулініч, 2013). На основі дослідження явища енземії, активації ферментів тканини та параметрів оксидативного стресу було показано різну ступінь пошкодження тканин печінки щурів із звичайною карциномою Герена (КГ) як у процесі розвитку новоутворення, так і за введення цисплатину.

Метою роботи і наступним етапом нашого дослідження було дослідити біохімічні параметри печінки щурів-пухлиноносіїв за розвитку КГ та резистентної карциноми Герена (РКГ) за введення системи Реній-Платина з ізобутиратним лігандом.

Розвиток РКГ призводив до меншого ушкодження печінки щурів-пухлиноносіїв, ніж розвиток КГ. Так, у порівнянні з контролем активність ензимів плазми крові за розвитку КГ збільшувалася: АсАТ (Аспартатамінотрансфераза) і АлАТ (Аланінамінотрансфераза) у 2-3 рази; ЛДГ (Лактатдегідрогеназа) більше ніж у 3 рази; ГГТП (γ -глутамілтранспептидаза) у 5 разів, а за розвитку РКГ не спостерігалось суттєвого підвищення активності цих ферментів, окрім ГГТП (у 5,5 разів). Введення системи Реній-Платина знижувало активність діагностичних ензимів в обох групах щурів-пухлиноносіїв за виключенням ГГТП. В тканині печінки щурів з РКГ, на відміну від КГ, відбувалася активація цього ензиму. За розвитку КГ відбувається зниження вмісту GSH (відновленого глутатіону) в тканині печінки практично у 11 разів, а розвиток РКГ супроводжується статистично достовірним підвищенням GSH на 24%. Введення системи Реній-Платина призводило до збільшення вмісту GSH у обох групах пухлиноносіїв. Отже, вперше показано, що введення системи Реній-Платина поряд із зниженням радикальних процесів призводить до підвищення активності глутатіонової ланки захисту в тканині печінки щурів з КГ, а особливо, з РКГ, що може пояснити низький рівень ферментемії і гепатоцелюлярної дистрофії в печінці тварин-пухлиноносіїв.

РОЗРОБКА НОВОГО ІНГІБІТОРА НІТРИФІКАЦІЇ НА ОСНОВІ МІДНОГО БІКОМПЛЕКСУ З 4-АМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛУ ТА ДИЦІАНДИАМІДУ

Лисенко І.В., Матросов О.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

пр. Гагаріна 8, м. Дніпро, Україна, 49005

ihor.lysenko20@gmail.com

Існує проблема вимивання азоту, у вигляді нітратів, з ґрунту при використанні амонійних добрив. Тому є доцільним дослідження речовин, які зупиняють цей процес.

Було досліджено, що сполуки 4-аміно-1,2,4-триазолу (АТГ) та диціандіаміду (ДЦДА) з металами, можуть виявляти більш високу активність, ніж використання цих сполук окремо. Використання таких речовин може бути перспективним в сільському господарстві та дозволить зменшити кількість внесення амонійних добрив за рахунок призупинення першої стадії процесу нітрифікації.

Провівши ряд досліджень, ми встановили, що по відношенню до ґрунтових бактерій, високий вплив можуть мати комплексні сполуки на основі металу. Для підтвердження цих припущень були синтезовані бікомплексні сполуки на основі атому міді (Cu^{2+}) та молекул-лігандів – диціандіаміду та 4-аміно-1,2,4-триазолу. Атом міді займає важливе місце в складі різних рослинних білків та є одним з важливих компонентів процесу метаболізму в клітинах, а також є мікродобривом для сільськогосподарських культур.

Враховуючи координаційне число атому міді, ми синтезували чотири сполуки, використовуючи різні співвідношення металу та лігандів.

Передбачувані формули речовин, що у нас мали утворитися:

- 1) $[\text{Cu}(\text{АТГ})(\text{ДЦДА}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$;
- 2) $[\text{Cu}(\text{АТГ})_2\text{ДЦДА} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$;
- 3) $[\text{Cu}(\text{АТГ})(\text{ДЦДА})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$;
- 4) $[\text{Cu}(\text{АТГ})_2(\text{ДЦДА})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$;

За допомогою приладу для визначення температури плавлення, ми встановили, що всі отримані сполуки мають однакову точку плавлення, яка є вищою, ніж температура плавлення лігандів окремо.

Для дослідження біологічної активності отриманих сполук, ми провели вегетаційний дослід. Для цього ми у чотири ємності з однаковим вмістом заздалегідь підготовленого ґрунту, вносили добриво – сульфат амонію та інгібітори нітрифікації. Проводили контроль вмісту амонію протягом двох тижнів. При порівнянні отриманих даних з контрольним дослідом виявили, що синтезовані комплекси мають ефективний вплив на процес нітрифікації, при внесенні разом з амонійними добривами.

РОЗРОБКА НОВИХ ІНГІБІТОРІВ НІТРИФІКАЦІЇ НА ОСНОВІ ЦИНКОВОГО БІКОМПЛЕКСУ З 4-АМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛУ ТА ДИЦІАНДІАМІДУ

Малоок М.В, Матросов О.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

пр. Гагаріна 8, м. Дніпро, Україна, 49005

maksimmalook28@gmail.com

Проблема непродуктивного використання добрив існує у країнах всього світу. Імобілізація азоту добрив у ґрунті рослинами на рівні 20-30 % відбувається через те, що азот у нітратній формі легко вимивається в ґрунт шляхом активної нітрифікації, тому для зниження інтенсивності цього процесу використовують специфічні інгібітори, які пригнічують першу стадію нітрифікації у ґрунтових бактерій роду *Nitrosomonas*.

Системи на основі 4-аміно-1,2,4-триазолу та дициандіаміду мають перспективу у використанні в сільськогосподарській діяльності.

Ймовірно, що катіонні комплекси які утворенні в результаті координації навколо позитивного іона біометалу (Zn^{2+}) нейтральних біологічно активних молекул (4-аміно-1,2,4-триазолу, дициандіаміду), мають більшу проникність через мембрани бактерій та ефективність дії.

Метал цинку приймає участь в багатьох біохімічних процесах. Підвищує стійкість рослин. Комплекси цинку мають більшу розчинність.

Враховуючи особливості координаційного числа цинку передбачено отримання комплексних сполук, із різним співвідношенням лігандів:

1. $[ZnATГДЦДА \cdot 2H_2O]SO_4$
2. $[Zn(ATГ)_2 ДЦДА \cdot H_2O]SO_4$
3. $[ZnATГ(ДЦДА)_2 \cdot H_2O]SO_4$
4. $[Zn(ATГ)_2 (ДЦДА)_2]SO_4$

Для встановлення індивідуальності отриманих речовин проводилось визначення температури плавлення. Встановлено, що речовини 1 та 2 індивідуальні, надзвичайно термостабільні, а речовини 3 та 4 можуть містити домішки.

Визначення біологічної активності отриманих інгібіторів нітрифікації здійснювалось фотометричним методом визначення амонійного азоту. В чотири дослідні ємності з ґрунтом здійснювалось внесення 1 г $(NH_4)_2SO_4$ та 3 мг дослідних комплексних речовин.

На протязі двох тижнів проводився аналіз вмісту катіонів амонію. Були виявлені деякі закономірності в динаміці зменшення вмісту амонію в ґрунті за рахунок призупинення активності бактерій, які здійснюють першу стадію нітрифікації. Тому існує перспективність використання синтезованих сполук для покращення ефективного використання амонійних добрив рослинами в сільському господарстві.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ La(III) С МЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Мищенко А.М.¹, Трунова Е.К.¹, Саватеев А.С.², Фёлкель А.²

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

²Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany
a.m.mishchenko@ukr.net

В работе исследованы термические и спектрально-люминесцентные свойства смешаннолигандных комплексов La(III) с метилацетоацетатом (meacac): $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) и $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**). Состав комплексов определяли элементным анализом и методом ТГА с масс-спектрометрическим детектированием продуктов термолитиза (TGA-MS). Показано, что **1** является гидратом, а **2** и **3** – метанольными сольватами.

Дегидратация комплекса **1** происходит в температурном интервале 120–180°C и сопровождается удалением одной молекулы воды. Деструкция соединений **2** и **3** начинается в диапазоне 60–100°C с отщепления двух (**2**) или одной (**3**) молекул метанола соответственно. В температурном диапазоне 200–400°C происходит разложение органической части комплексов. Для всех исследованных соединений основными газообразными продуктами пиролиза являются HCOH, CH₃COH, (CH₃)₂CO, CO₂ и H₂O. Для **2** также зафиксировано выделение NO₂ при разложении нитрат-аниона. Конечным продуктом термодеструкции всех комплексов при 500°C является оксокарбонат La₂O₂CO₃, образование которого подтверждено элементным анализом и ИК-спектрами твердых остатков пиролиза.

В спектрах диффузного отражения комплексов в области 225–325 нм присутствует широкая бесструктурная полоса с $\lambda_{\text{max}} \approx 255$ нм, которую отнесено к K-хромофору, локализованному на хелатном кольце и атоме кислорода метоксильной группы meacac⁻. В СДО **2** также наблюдается плечо при $\lambda = 297$ нм, обусловленное $n \rightarrow \pi^*$ переходом нитрат-аниона. Спектры флюоресценции и фосфоресценции комплексов состоят из широкой полосы молекулярной люминесценции в диапазонах 375–650 и 420–600 нм соответственно. Максимум полосы батохромоно смещается в ряду противоионов $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{OH}^- < \text{NO}_3^-$: $\lambda_{\text{max}} = 415, 431, 442$ нм (флюоресценция) и $\lambda_{\text{max}} = 476, 491, 495$ нм (фосфоресценция), что свидетельствует о влиянии дополнительного лиганда на распределение электронной плотности в анионе meacac⁻. Величина энергии триплетного уровня метилацетоацетата, определенная по спектрам фосфоресценции, равняется $\sim 20400 \text{ см}^{-1}$, что указывает на возможность использования этого лиганда для сенсбилизации 4f-люминесценции ионов Sm(III), Eu(III), Nd(III), Er(III) и Yb(III).

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСУ ЄВРОПІУ CsEuL₄ З ДИМЕТИЛ-П-ТОЛУЇЛ- СУЛЬФОНІЛАМІДОФОСФАТОМ

Олишевець І.П.¹, Труш В.О.¹, Смола С.С.², Слива Т.Ю.¹, Амірханов В.М.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13

²Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України,
65000, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86
olishevetsirina@gmail.com

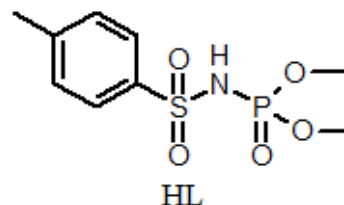
Дизайн сполук із цікавими топологіями мають ключове значення в розвитку супрамолекулярної хімії та інженерії. Високий інтерес до люмінесцентних властивостей координаційних сполук лантанюїдів зумовлений багатьма галузями потенційного застосування. Зокрема, дослідження комплексів Eu(III) та Tb(III) з тривалим життям люмінесценції зосереджені на їх використанні в якості біологічних зондів або електролюмінесцентних приладів.

Розробка та синтез нових полідентатних органічних лігандів мають вирішальне значення для створення комплексів, що можуть бути використані як молекулярні пристрої. У цьому контексті протягом останніх кількох років велику увагу було приділено дослідженню координаційної поведінки сульфонілфосфорамідів (САФ-лігандів) - S,P,N-заміщених аналогів β-дикетонів загальною формулою RS(O)₂NHP(O)(R')₂.

В даній роботі представлено дослідження комплексу Європію загальної формули Cs[EuL₄] методами люмінесцентної спектроскопії, термогравіметричного аналізу, ЯМР (¹H), ІЧ та електронної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

За даними люмінесцентної спектроскопії при збудженні комплексу монохроматичним світлом довжиною хвилі 267 нм спостерігається характерна для іону європію люмінесценція з вузькими смугами випромінювання, що відповідають переходам ⁵D₀-⁷F_J (J = 0-4) (рис.1.).

Час життя люмінесценції комплексу становить 2.2 мс. Інтенсивність люмінесценції спадає за моноекспоненційним законом, що свідчить про присутність одного оптичного центру у складі комплексу.



HL
Диметил-п-толуїл-
сульфоніламідофосфат

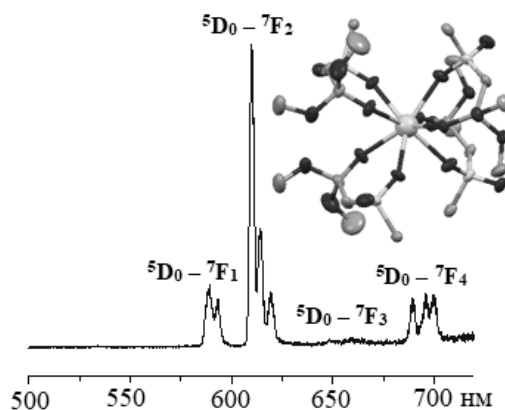


Рис. 1. Спектр люмінесценції кристалічного зразка комплексу Cs[EuL₄] при λ_{зб} = 267 нм

p-ЕЛЕМЕНТВМІСНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II) З N, N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

Панченко Т.І., Ранський А.П., Євсєєва М.В.

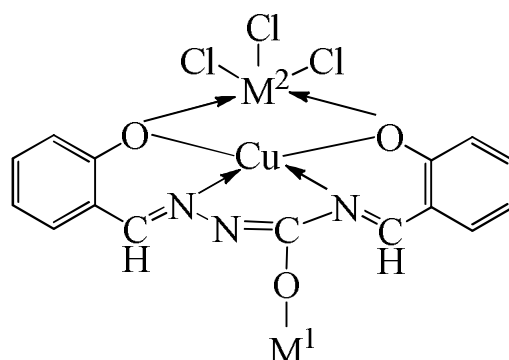
Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна
tranchenko88@gmail.com

Гетерометалеві координаційні сполуки є об'єктами багатьох сучасних досліджень, які все більше привертають увагу своїми цінними електрохімічними, магнітними, електричними, електронними, каталітичними та біологічними властивостями, а також можуть використовуватись як прекурсори для отримання оксидних керамік різного типу та призначення.

Метою роботи був синтез нових гетерометалевих координаційних сполук загальної формули $M^1[CuL'M^2Cl_3]$ I – IV (де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид), встановлення їх складу, будови та властивостей.

Синтез гетерометалевих стибій(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N' -біс(саліциліден)семикарбазидом проводили при незначному нагріванні (65°C) суміші калій або амоній [N,N' -біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів(II)] в хлороформі і хлориду стибію(III) або бісмуту(III) в ацетоні та перемішуванні реакційної маси. При цьому коричневий колір реакційної суміші змінювався на темно-зелений. Встановлено, що синтезовані комплексні сполуки I – IV практично нерозчинні у спиртах, етері, ацетоні, бензені, гексані, погано розчинні в ДМФА і ДМСО, у воді при нагріванні розкладаються.

На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічних, магнетохімічних та термогравіметричних досліджень доведено, що гетерометалеві координаційні сполуки I – IV мають у своєму складі три різних за хімічною природою метали (s-, p-, d-) та чотири хелатних цикли наступного типу:



де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$.

Дослідження електричних властивостей синтезованих гетерометалевих комплексних сполук I – IV у вигляді спресованих зразків показало, що вони є низькоомними напівпровідниками, на характеристики яких впливає природа *p*-елемента.

**ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ
M(CH₃COO)₂ – «ГИДАЗЕПАМ» – ИЗАТИН – ПРОПАН-2-ОЛ
(M = Co, Ni)**

Пуля А.В.¹, Сейфуллина И.И.¹, Скороход Л.С.¹, Власенко В.Г.²,
Тригуб А.Л.³

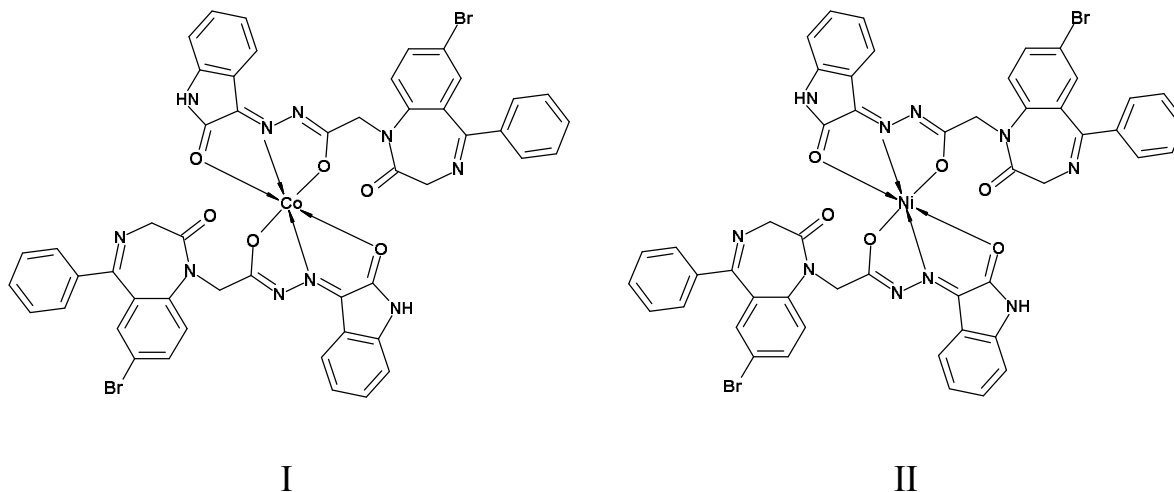
¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
Одесса, Украина

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального
университета, Ростов-на-Дону, Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, Россия
lborn@ukr.net

Исследование закономерностей в цепи состав – строение – свойства координационных соединений – основа для создания новых перспективных полифункциональных материалов. Из систем M(CH₃COO)₂ – Hydr – Hz – пропан-2-ол (M = Co, Ni; Hydr = 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3H-1,4-бензодиазепин-1-ил)ацетогидразид; Hz = изатин) впервые выделены комплексы [Co(HydrHz)₂] (I), [Ni(HydrHz)₂] (II).

Их состав установлен данными элементного анализа, термогравиметрии, электропроводности. Сравнением характеристических полос поглощения в ИК-спектрах Hydr, Hz и I, II определен способ координации лигандов и предложены схемы строения комплексов:



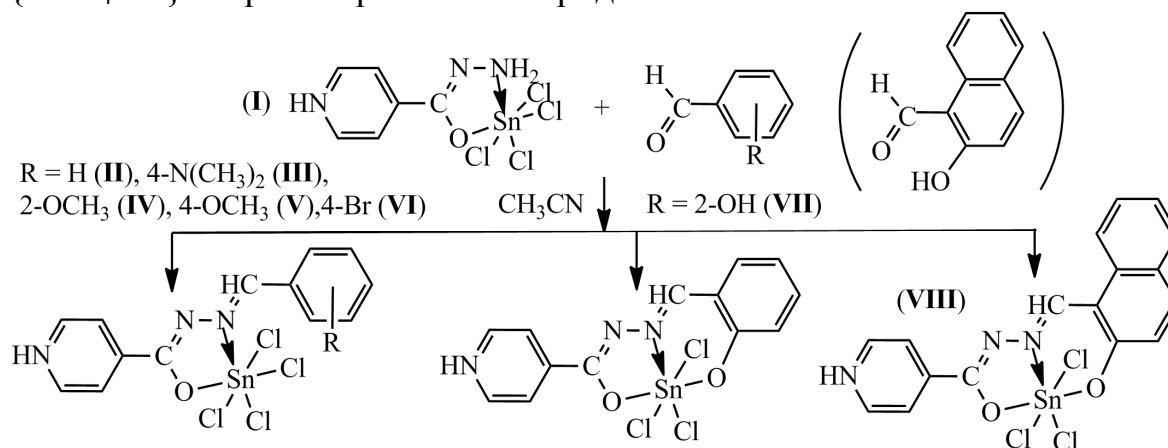
Методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ XANES и EXAFS) подтверждена их достоверность. На основании анализа CoK-края (для I) и NiK-края (для II) рентгеновских спектров поглощения определен состав первой координационной сферы (КС), включающей атомы: азота (два) с межатомным расстоянием R = 1.95 Å и кислорода (четыре) с R = 2.08 Å (для I); азота/кислорода (два) с R = 1.97 Å и (четыре) с R = 2.07 Å (для II).

ВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК СРЕДСТВО УПРАВЛЕНИЯ ЕГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Сейфуллина И.И., Зинченко О.Ю., Шматкова Н.В., Казюк В.О.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина
nshmatkova@ukr.net

Один из перспективных путей преодоления микробной резистентности – направленный синтез координационных соединений биологически активного металла-комплексобразователя с известным лекарственным препаратом. Взаимодействием SnCl_4 с гидразидом изоникотиновой кислоты («тубазид», используемый в комбинированной терапии туберкулеза), получен цвиттер-ионный комплекс **I**, который образуется за счёт компенсации заряда на координационном узле $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^-$ протонированием пиридинового атома азота:



Обнаружено, что гидразид (25–100 мкг/мл) не проявляет антибактериальной активности по отношению к грамм(+) и грамм(-) штаммам, а **I** подавляет рост *M. luteus*, *B. subtilis* и *P. Vulgaris* на 100 %.

Проведена внутрисферная конденсация **I** с ароматическими альдегидами и получены октаэдрические комплексы олова с гидразонами (**II-VIII**), в которых сохраняются молярное соотношение $\text{Sn} : \text{L} = 1 : 1$, цвиттер-ионный характер, таутомерная форма и центр протонирования на Npy такими же, как в комплексе **I**. В **II-VI** состав координационного узла $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^-$, а в **VII** – меняется на $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}^-$ за счёт связывания олова с депротонированной альдегидной гидроксogруппой.

Специфику влияния **II-VIII** на рост условно-патогенных бактерий определяют дентатность лиганда – би-(**II-VI**) / три- (**VII, VIII**) и, соответственно, состав координационного узла и альдегидного фрагмента. Наибольшую активность проявляют комплексы **VII, VIII**: при концентрации 100 мкг/мл они практически полностью подавляют рост биомассы не только тест-штаммов *M. luteus*, *B. subtilis* и *P. vulgaris* (**I, II-VI**), но и *E. Coli* (**VII**), *P. aeruginosa*, *S. aureus* (**VIII**).

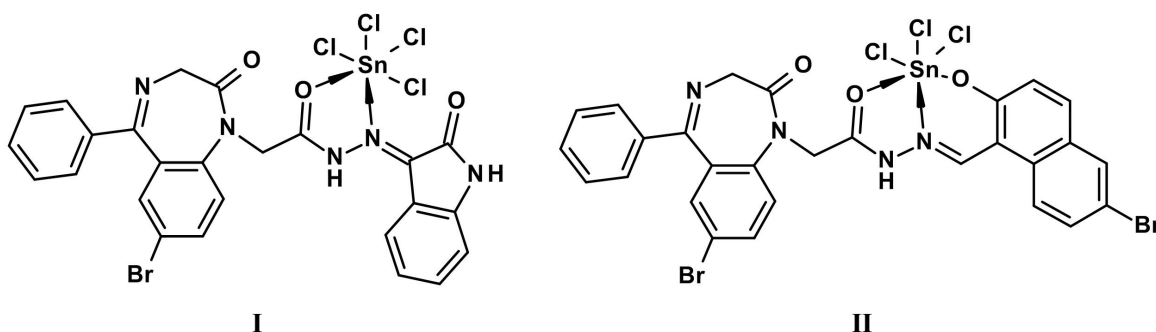
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ SnCl_4 З 2-(7-БРОМ-2-ОКСО-5-ФЕНІЛ-3H-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-1-ІЛ)АЦЕТОГІДРАЗОНАМИ ІЗАТИНУ І 6-БРОМ-2-ГІДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГІДУ

Сейфулліна І.Й., Яловський Г.В.

ОНУ імені І.І. Мечникова, хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів, м. Одеса, Україна

lborn@ukr.net

Проведено «самозбірку» в системах $\text{HHy}-(\text{Is}, \text{H6Br1Nf})-\text{SnCl}_4$ -пропан-2-ол, де HHy – 2-(7-бром-2-оксо-5-феніл-3H-1,4-бенздіазепін-1-іл)ацетогідрозид, Is – 1H-індол-2,3-діон (ізатин), H6Br1Nf – 6-бром-2-гідрокси-1-нафтальдегід. Одержано нові координаційні сполуки Sn(IV) з 2-(7-бром-2-оксо-5-феніл-3H-1,4-бенздіазепін-1-іл)ацетогідрозонами ізатину (HHyIs) – молекулярний хелат $[\text{Sn}(\text{HHyIs})\text{Cl}_4]$ (**I**) та 6-бром-2-гідрокси-1-нафтальдегіду ($\text{H}_2\text{Hy6Br1Nf}$) у монодепротонованій формі – внутрішньоконкомплексна сполука $[\text{Sn}(\text{HHy6Br1Nf})\text{Cl}_3]$ (**II**):



Склад, будову, термічну стійкість **I**, **II** підтверджено елементним аналізом, вимірюванням електропровідності, мас-спектрометрією, ІЧ спектроскопією, термогравіметрією. В них реалізується типовий для стануму(IV) октаедричний поліедр сформований: чотирма атомами хлору, атомами нітрогену і кисню азометинової та карбонільної груп ліганду в **I**; трьома атомами хлору, атомами нітрогену азометинової і киснями карбонільної та депротонованої гідрокси- груп ліганду в **II**.

Досліджено реакції конденсації HHy з Is та 6-бром-2-гідрокси-1-нафт- (H6Br1Nf), 2-гідрокси-5-нітробенз- ($\text{H5NO}_2\text{Sl}$), 1-гідрокси-2-нафт- (H2Nf) альдегідами. Вперше синтезовано та підтверджено мас-спектрометрією утворення 2-(7-бром-2-оксо-5-феніл-3H-1,4-бенздіазепін-1-іл)ацетогідрозонів 4-бром-1-гідрокси-2-нафт- ($\text{H}_2\text{Hy4Br2Nf}$), 6-бром-2-гідрокси-1-нафт- ($\text{H}_2\text{Hy6Br1Nf}$) та 2-гідрокси-1-нафт- ($\text{H}_2\text{Hy1Nf}$) альдегідів. Виявлено, що мас-спектр **II** містить пік молекулярного іону ліганду $\text{H}_2\text{Hy6Br1Nf}$. Встановлено, що реакція конденсації не придатна для одержання гідрозонів HHyIs , $\text{H}_2\text{Hy5NO}_2\text{Sl}$ та $\text{H}_2\text{Hy2Nf}$. В таких випадках отримати відповідні комплекси можна тільки в умовах «самозбірки», зокрема **I**.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КОБАЛЬТУ ТА КУПРУМУ З N,N'-ДИБЕНЗИЛ-N''-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМІДОМ

Шатрава Ю.О., Зозуля В.О., Овчинніков В.А., Слива Т.Ю.,

Амірханов В.М., Шишкіна С.В.

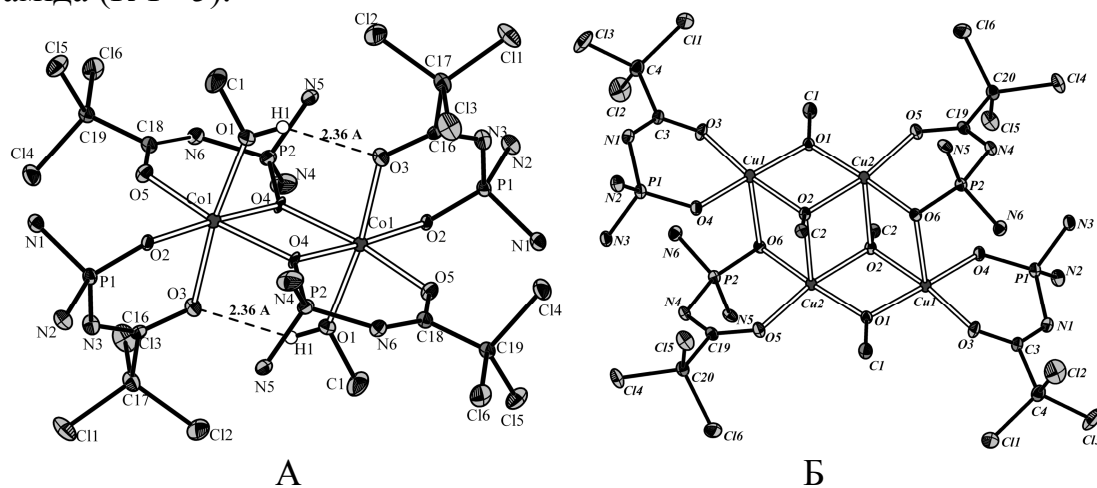
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

jshatrava@gmail.com

Карбациламідофосфати (КАФ) - сполуки, що містять структурний фрагмент $-C(O)NHR(O)-$, є O,O'-донорними лігандами, які можуть координуватися як в нейтральній, так і в депротонованій формі, в залежності від природи замісників біля атому фосфору. КАФ-сполуки відносяться до біологічно-активних речовин, зокрема, вони проявляють протипухлинні, інсектицидні властивості, тощо.

В даній роботі представлені результати досліджень нових координаційних сполук кобальту $[Co_2L_4(MeOH)_2]$ та купруму $[Cu_4L_4(OMe)_4]$ з лігандом КАФ типу - N,N'-дибензил-N''-трихлорацетилфосфортриамідом, $CCl_3C(O)NHR(O)(NHCH_2Ph)_2$, що входить до складу координаційної сфери обох сполук в депротонованій формі (L^-). Комплекси було досліджено методами ІЧ спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу, проведено аналіз магнетохімічних властивостей.

У структурі центросиметричного димерного комплексу кобальту $[Co_2L_4(MeOH)_2]$ (рис. А) (для спрощення не показані протони та бензильні замісники) один ліганд координований бідентатно-циклічно через атоми оксигену карбонільної та форфорильної груп, другий - тридентатно з містковою функцією атому оксигену фосфорильної групи. Координаційне оточення атомів кобальту можна описати як викривлений октаедр. Тетраядерний каркас у структурі $[Cu_4L_4(OMe)_4]$ (рис. Б) формується за рахунок місткових атомів μ_2 -оксигену фосфорильних груп лігандів L^- та μ_3 -оксигену метилат-йону. Координаційне оточення купруму – квадратна піраміда (КЧ - 5).



КОМПЛЕКС КОБАЛЬТУ(II) З ТРЕТ-АМІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ ТА НІКОТИНАМІДОМ

Штоквиш О.О.¹, Коваль Л.І.¹, Дьяконенко В.В.², Пехньо В.І.¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, пр. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, Україна

²Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки 60, Харків, Україна
olej@meta.ua

За методикою [1] синтезовано у кристалічній формі комплекс складу $[\text{CoL}_2\text{NA}_2]$, де L^- – енолат-аніон *трет*-амілацетоацетату, а NA – нікотинамід. За властивостями комплексоутворення нікотинамід є альтернативою токсичному піридину. Нікотинамід, є природньою сполукою – однією із форм вітаміну РР, а комплекси на його основі проявляють біологічну активність. Сполуку було охарактеризовано за допомогою СДВ, ІЧ-спектроскопії та РСА. Серед комплексів з естерами ацетооцтової кислоти комплекс даного типу описано вперше.

Молекула металокомплексу знаходиться в окремому положенні у центрі інверсії. Координаційний поліедр атому Со – викривлений октаедр, утворений чотирма атомами Оксигену двох енолат-аніонів *трет*-амілацетоацетату, розташованих в екваторіальному положенні та двома атомами Нітрогену гетероциклів молекул нікотинаміду, що розташовані в аксіальному положенні. Довжина зв'язку (Co1-O1) становить 2,051 Å, (Co1-O2) – довша – 2,077 Å. Довжина зв'язку (Co1-N1) становить 2,195 Å. У кристалі комплекс утворює мережу міжмолекулярних водневих зв'язків за рахунок двох атомів Гідрогену амідної групи, її атома Оксигену (O4) і енольних атомів Оксигену (O1) лігандів, формуючи шари вздовж кристалографічного напрямку $[10\bar{1}]$.

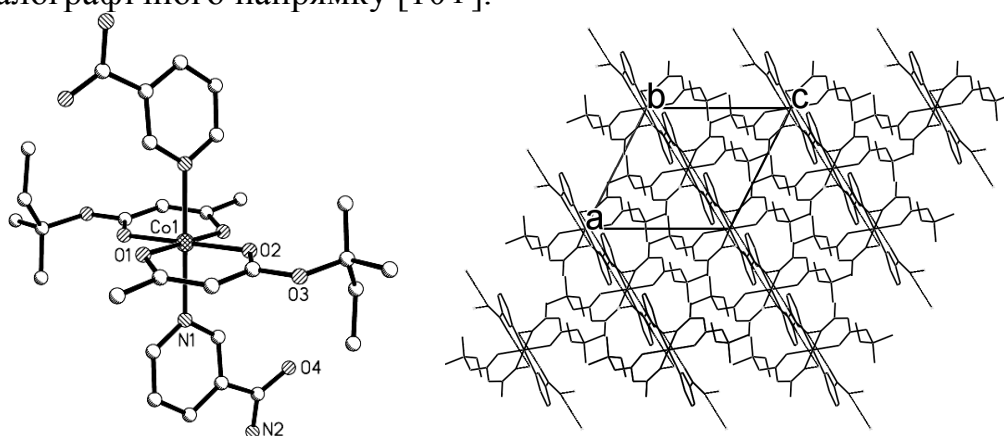


Рис. 1. Молекулярна та кристалічна структури комплексу $[\text{CoL}_2\text{NA}_2]$

1. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І. // Укр. хім. журн. -2015. -**81**. -№ 11 – 12. –С. 92 – 98.

СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ З ГЕТЕРОЯДЕРНИХ β -ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ 3d–4f–МЕТАЛІВ

Слюсарчук Л.І., Железнова Л.І., Павленко Т.В., Счастливцев С.В.

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

Національної академії наук України, Київ, Україна

soleillyuda@gmail.com

Важливим є завдання розробки методів синтезу складнооксидних матеріалів на основі перехідних металів та РЗЕ у зв'язку з їх широким застосуванням у різних областях сучасної техніки.

Пропонується використання гетерометалічних комплексів $NdM(AA)_5 \cdot nD$ ($M-Ni, Co, D-bru, H_2O$). Проведено роботи по дослідженню синтезу поліядерних комплексів і вивченню їх фізико-хімічних властивостей (елементний аналіз, ІЧ- та електронна спектроскопія, термогравіметричний аналіз). Показано, що синтезовані комплекси можуть бути використані в якості прекурсорів при одержанні оксидних гетерометалічних структур. Піроліз комплексів $NdM(AA)_5 \cdot nD$ і, для порівняння, піроліз суміші монокомплексів відповідних металів проводили в інтервалі температур 600-800°C протягом 3 годин. Встановлено, що зміна температурних режимів процесу піролізу впливає на характеристики отриманих матеріалів (ступінь аморфності, розмір частинок, їх дефектність, фазовий склад, наявність домішок і т.д.).

Процес піролізу контролювали за допомогою рентгенофазового аналізу (дифрактомер ДРОН-3М, для РФА використовували базу даних JCPDS). На рис.1 приведено дифрактограми зразків, одержаних із суміші монокомплексів неодиму і нікелю, та їх гетерокомплексу.

Дослідження фазових перетворень при термолізі гетерокомплексів $NdM(AA)_5 \cdot nD$ і відповідних монокомплексів в інтервалі температур 600-800°C показало утворення складного оксиду Nd_2MO_4 , а також слідові кількості додаткових фаз. Однак їх кількості помітно менші у випадку використання гетерокомплексу.

Отже, при використанні гетерометалічних комплексів для одержання складних оксидів значно знижується температура термообробки і час піролізу в порівнянні з методами твердофазного синтезу.

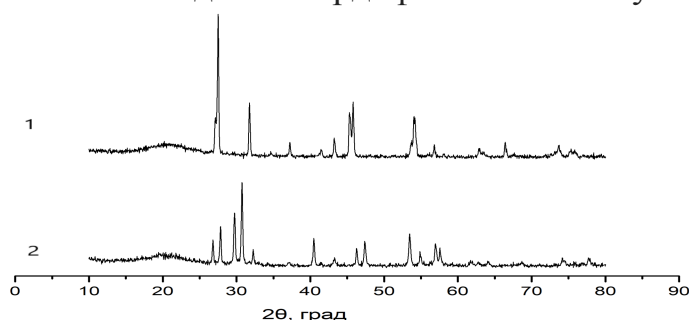


Рис. 1. Дифрактограми зразків, одержаних із: 1-суміші ацетилацетонатів неодиму і нікелю, 2-гетерокомплексу неодиму з нікелем.

ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ МАНГАНУ ТА КОБАЛЬТУ ІЗ ОСНОВАМИ ШИФФА: СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ

Стецюк О.М., Синиця В.М., Петрусенко С.Р., Кокозей В.М.

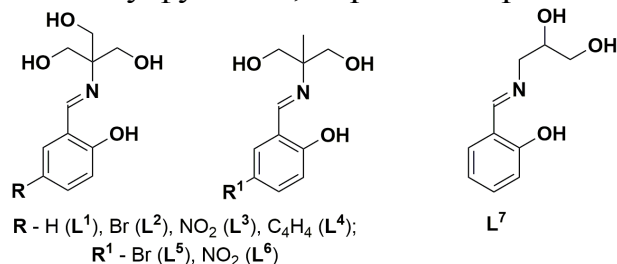
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

olegstetsiuk@gmail.com

Гетерометалічні поліядерні комплекси перехідних металів є одним із найбільш актуальних об'єктів дослідження в сучасній координаційній хімії. Широкий спектр функціональних властивостей, подібність до активних центрів металоферментів, можливість обмінних взаємодій різного типу між атомами металів відкривають перспективи їх практичного застосування.

Основи Шиффа (ОШ) були обрані в якості лігандів через їх полідентатність, здатність проявляти різні способи координації, виражену місткову функцію, порівняно простий синтез і легкість модифікації.



Раніше було показано успішне використання ОШ для синтезу Cu/Fe^{III} , Mn^{III}/Cu^{II} та Co^{III}/Fe^{III} комплексів різної ядерності та топології. Не менш цікавими виявились і комплекси Co^{III}/Mn^{III} з основами Шиффа, які наведені на рисунку.

Рис. Формули використаних основ Шиффа (ОШ)

В результаті взаємодії порошку металічного кобальту із розчином ацетату мангану в ДМФА в присутності ОШ одержано сім нових гетерометалічних комплексів тетра- та гексаядерної будови (табл. 1).

Таблиця

Склад комплексів та кристалічна будова гетерометалічного поліядерного фрагменту

<p> $[Co_2Mn_2(HL^1)_4(ДМФА)_2] \cdot 6H_2O$ (1) $[Co_2Mn_2(HL^2)_4(ДМФА)_2] \cdot ДМФА \cdot H_2O$ (2) $[Co_2Mn_2(HL^3)_4(ДМФА)_2] \cdot ДМФА \cdot 3H_2O$ (3) $[Co_2Mn_2(HL^4)_4(ДМФА)(H_2O)] \cdot 2ДМФА \cdot 2H_2O$ (4) $[Co_2Mn_2(L^5)_4(ДМФА)_2] \cdot 2ДМФА$ (5) $[Co_2Mn_2(L^6)_4(ДМФА)_2] \cdot 2ДМФА \cdot 7H_2O$ (6) </p>	
<p> $[Co_2Mn_4(L^4)_4Cl_2(\mu_3-O)_2(ДМФА)_4] \cdot 2ДМФА$ (7) </p>	

Результати дослідження магнітних властивостей вказують на присутність антиферромагнітних взаємодій між атомами мангану в комплексах 1–6.

**CD STUDY OF THE SUPRAMOLECULAR BINDING OF
DICARBOXYL-TERMINATED PHENYLSULFIDE IRON(II)
CLATHROCHELATES WITH PROTEINS**

Vakarov S.¹, Chornenka N.¹, Kuperman M.², Gumienna-Kontecka E.³,
Voloshin Y.⁴, Kovalska V.²

¹*Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NASU,
32/34 Palladin Av., 03080 Kiev, Ukraine*

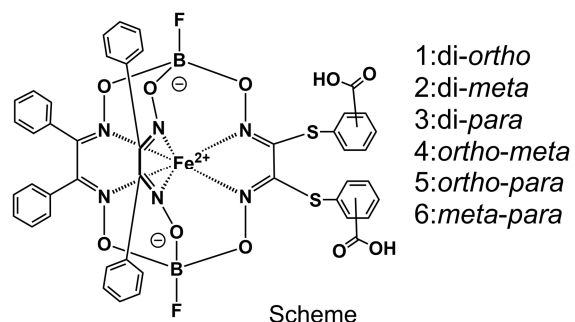
²*Institute of Molecular Biology and Genetics NASU, 150 Zabolotnogo St.,
03143 Kiev, Ukraine*

³*Chemistry Department of Wroclaw University, 50-13 Wroclaw, Poland*

⁴*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, 28 Vavilova St.,
119991 Moscow, Russia
vakarov.s.v@gmail.com*

The designed, inherently optically inactive, macrobicyclic iron(II) complexes (clathrochelates) have been recently shown [1] to give the pronounced optical response on their supramolecular interaction with albumins, thus being the prospective CD (circular dichroism) probes for protein structures.

Here we report an effect of the constitutional isomerism of the synthesized cage complexes shown in Scheme, all the constitutional isomers of a given iron(II) clathrochelate, on their interaction as guests with bovine and human serum albumins (BSA and HSA), lysozyme (LYZ), β -lactoglobuline (BLG), trypsin and insulin as hosts and on the corresponding CD outputs as well. We found that such type of isomerism a macrobicyclic guest, as well as the nature



of a protein host, affect both the intensity and the maximum of thus induced CD bands. Most intensive outputs (up to 40.4 and 42.5 mdeg for the guest **2** with BSA and HSA, respectively) were observed after their supramolecular binding with albumins, while those were less intensive with BLG (up to 16 mdeg for the clathrochelate **1**). Binding with other proteins resulted in an induction of weak CD responses (up to 3.2 mdeg for the guest **5** with LYZ as a host). We found that these designed clathrochelates are able to discriminate between the similar BSA and HAS macromolecules. In particular, the di-ortho-terminated clathrochelate effector **1** showed almost in 6 times stronger output on its binding with BSA than that with HSA. For an assembly of the meta-, para-substituted isomer **6** with BLG, an induction of the CD spectrum with inverted signs of its bands was observed.

[1] V.B.Kovalska, S.V. Vakarov, M.V. Kuperman, M.Yu. Losytskyy, E.Gumienna-Kontecka, Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, Dalton Trans., 2018, 47, 1036–1052.

This work was financial support of the EU Research and Innovation Staff Exchange (RISE) (H2020-MSCA-RISE-2017, Project 778245 ‘CLATHROPROBES’).

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМАХ Re–Chal–Hal

Янко О.Г., Харькова Л.Б., Суботін В.В., Баранець С.О.

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

НАН України, м. Київ, Україна

kharkova@ionc.kiev.ua

Досліджено комплексоутворення у системах: сполука ренію (Re_2O_7 , Re_2S_7 , HReO_4) – рідке халькогенгалогенідне середовище з надлишком халькогену ($\text{Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Chal–Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Chal'–Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Chal}_2\text{Hal}_2\text{–Chal}'_2\text{Hal}_2$, де Chal і Chal' – атоми різних халькогенів S або Se в одній і тій же системі, Hal – Cl, Br). Одержано 10 халькогенгалогенідних комплексів ренію, з них 4 вперше. Показано, що у хлоридних системах утворюються моноядерні координаційні халькогенгалогенідні сполуки ReSCl_3 , ReSe_4Cl_6 та триядерні кластери загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Cl}_7$ (де Chal – S, Se). У бромідних системах формуються тільки кластерні структури – три- ($\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Br}_7$ та $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$) та чотириядерні ($\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_4\text{Br}_{16}$) халькогенгалогеніди.

Сульфохлорид ренію ReSCl_3 являє собою полімер з нескінченними лінійними ланцюжками з атомів ренію(V) в октаедричному оточенні [$\{\text{ReCl}_2(\alpha\text{-Cl})\}_2(\alpha\text{-S})_2$]. Селенохлорид металу ReSe_4Cl_6 – моноядерний комплекс ренію(IV) з октаедричним аніоном $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ та квадратним катіоном Se_4^{2+} . Шість халькогенгалогенідів ренію загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (де Chal – S, Se; Hal – Cl, Br), а саме: $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_2\text{S}_5\text{Cl}_7$ та $\text{Re}_3\text{SeS}_6\text{Cl}_7$ є триядерними молекулярними іонними кластерними комплексами будови $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ з одинарними зв'язками Re(V)–Re(V) у трикутному кластерному катіоні. Триядерний селеносульфідобромід ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ ($[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$) відрізняється від сполук складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ будовою кластерного металоостову $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ або $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3]$ замість $[\text{Re}_3\text{Chal}_7]$ або $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3]$. Але структурний фрагмент $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ є основою для обох видів триядерних халькогенгалогенідів ренію. Чотириядерний селеносульфідобромід металу $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ є ізольованим молекулярним кластерним халькогенгалогенідом ренію будови $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$. Кубанове кластерне ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ утворено практично правильним тетраедром Re_4 з одинарними зв'язками Re(IV)–Re(IV) . Кожна трикутна грань тетраедра Re_4 координувана містковим $\mu_3\text{-S}$ -лігандом і являє собою триядерний кластерний реній-халькогенідний фрагмент $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$.

Отже, структурний фрагмент $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ є основою для трьох видів кластерних халькогенгалогенідів ренію – триядерних комплексів загальних складів $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ і $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_{13}$, та чотириядерних комплексів – $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$.

КОМПЛЕКСИ ФЕРУМУ(II) З АМІНОГУАНІЗОНОМ ІЗАТИНА ТА НІТРОАМІНОГУАНІЗОНОМ ІЗАТИНА

Зубков С.В.¹, Мазепа О.В.², Гельмбольдт В.О.¹

¹Одеський національний медичний університет, Одеса, Україна.

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса,
Україна

sergeyzubkov19@gmail.com

Координаційні сполуки феруму(II) з основами Шиффа, що проявляють різні види біологічної активності, становлять інтерес як потенційні лікарські препарати. Обговорюються результати синтезу і вивчення будови комплексів феруму(II) з основами Шиффа $L^1H \cdot HCl$ і L^2H , які були синтезовані виходячи із ізатину, аміногуанідину гідрохлориду та нітроаміногунідину.

Комплекси феруму(II) були синтезовані шляхом взаємодії $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ із зазначеними лігандами в розчині етанолу в нейтральному і лужному середовищах. Продукт комплексоутворення феруму(II) з молекулярною формою ліганду L^2H отримати не вдалося, що може бути пов'язано з електроноакцепторним ефектом нітрогрупи ліганду.

Склад, спосіб координації лігандів і ймовірні будови синтезованих комплексів встановлені за даними елементного аналізу, електропровідності, ІЧ-, електронної спектроскопії, статичної магнітної сприйнятливості: $[Fe(L^1H_2)_2Cl_2]Cl_2$ (I) (електроліт складу 1 : 2, отриманий у нейтральному середовищі), $[Fe(L^1)_2]$ (II) і $[Fe(L^2)_2]$ (III) (обидва неелектроліти, синтезовані у лужному середовищі). Координаційна сполука I була охарактеризована також мас-спектром FAB та являє собою рідкісний і нетривіальний приклад комплексу з протонованою формою ліганду. За даними вимірювань магнітної сприйнятливості, комплекс I має $\mu_{ef.} = 5,1$ мБ, II – 4,1 мБ, III – 4,2 мБ. Виходячи з цих даних, що узгоджуються також з положенням смуг поглинання у електронних спектрах, запропоновані просторові конфігурації комплексів, які мають біс-хелатну будову з октаедричною і плоскочвдратною конфігурацією координаційних поліедрів $FeN_2O_2Cl_2$ і FeN_2O_2 відповідно для I та II-III.

Зазначені ліганди мають декілька атомів нітрогену, здатних утворювати координаційний зв'язок з іоном феруму: азометиновий гідразонового залишку та три атома нітрогену гуанідинового фрагмента. Координація шляхом азометинового нітрогену більш енергетично вигідна, ніж через іміногрупу гуанідинового ядра, що було встановлено порівнянням відносних енергій молекул координаційних сполук з альтернативними варіантами зв'язування, отриманих розрахунками за методом ММ+. Планується вивчення фармакологічної активності синтезованих азометинових лігандів та відповідних комплексних сполук феруму(II), зокрема антивірусної.

СИСТЕМА $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$: ФАЗОУТВОРЕННЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ПРОМІЖНИХ ФАЗ

Товт В.О.¹, Барчій І.Є.¹, Федорчук А.О.², П'ясецькі М.³

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, Україна

²Львівський національний університет ветеринарної медицини і біотехнології, м. Львів, Україна

³Institute of Physics, J. Dlugosz University, Czestochowa, Poland
valeriya_tovt@ukr.net

Сполуки типу $M_2P_2Se_6$ використовуються в якості функціональних матеріалів для оптоелектроніки, володіють рядом перспективних властивостей – сегнетоелектричних, п'єзоелектричних, електрооптичних, термоелектричних. Завдяки своїй кристалічній структурі вони проявляють анізотропію фізичних властивостей. Заміна катіонів $2M^{2+}$ у складі сполук $M_2P_2Se_6$ на чотири $4M^{1+}$, $M1^{1+}$ та $M2^{3+}$ приводить до деформації кристалічної структури, зміни величини дипольного моменту і, відповідно, до зміни електрофізичних властивостей.

Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ показало, що вона поділяється квазібінарними перерізами $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$, $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$, $TlInP_2Se_6-Tl_4P_2Se_6$, $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$ та $TlInP_2Se_6-P_2Se_4$ на шість вторинних підсистем. Діаграми стану квазібінарних перерізів відносяться до евтектичного типу з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів взаємодії. Система характеризується утворенням складних сполук з конгруентним характером плавлення: $TlInP_2Se_6$ (875 К), $In_4(P_2Se_6)_3$ (963 К), $Tl_4P_2Se_6$ (800 К), $TlInSe_2$ (1029 К).

Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що складні проміжні сполуки кристалізуються: $TlInP_2Se_6$ ($P-1$ (2) $a=6.449$, $b=7.542$, $c=12.166$ Å, $\alpha=100.72$, $\beta=93.63$, $\gamma=113.32$), $In_4(P_2Se_6)_3$ ($R3h$ (146) $a=6.381$, $c=20.014$ Å), $Tl_4P_2Se_6$ ($P12_1/c1$ (14), $a=12.239$, $b=9.055$, $c=12.328$ Å, $\beta=98.83$), $TlInSe_2$ ($I4/mcm$ (140), $a=8.064$, $c=6.833$ Å).

Методом Бріджмена одержано монокристали сполук $TlInP_2Se_6$, $In_4(P_2Se_6)_3$, $Tl_4P_2Se_6$, на яких проведено дослідження ряду електрофізичних властивостей. Вивчення спектрів дифузійного відбиття показало, що сполуки $In_4(P_2Se_6)_3$, $Tl_4P_2Se_6$ відносяться до прямо зонних напівпровідників з шириною забороненої зони 1.905 та 1.941 еВ відповідно. Сполука $TlInP_2Se_6$ відноситься до непрямозонних напівпровідників і характеризується шириною забороненої зони 2.132 еВ та фононою провідністю ($E_{фон}$) 0.082 еВ. Результати спектрів флуоресценції $TlInP_2Se_6$, $In_4(P_2Se_6)_3$, $Tl_4P_2Se_6$ показали, що максимум в області поглинання знаходиться при 366, 365, 367 нм, відповідно (УФ область спектру), область реадсорбції припадає на видимий діапазон спектру, максимум спектрів флуоресценції відповідно при 823, 825, 826 нм, (ІЧ область).

**СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ МІШАНИХ
ХЛОРИДІВ І БРОМІДІВ ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ
МЕТАЛІВ, АКТИВОВАНИХ ЄВРОПІЄМ(II): ОДЕРЖАННЯ І
ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Чергинець В.Л., Гриппа О.Ю., Реброва Н.В., Горбачова Т.Є.

*Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України,
м. Харків, Україна
v_cherginets@ukr.net*

Сучасний етап розвитку сцинтиляційного матеріалознавства значною мірою пов'язаний з розробками нових активованих додаванням Європію (II) галогенідних сцинтиляторів на основі матриць, що є сполуками лужних та лужноземельних металів.

Дана робота містить узагальнення експериментальних даних з одержання і дослідження властивостей сцинтиляторів на основі матриць ABX_3 ($CsCaBr_3$, $RbCaBr_3$, $KCaBr_3$, $RbCaCl_3$, $CsSrBr_3$, $CsSrCl_3$), активованих Європієм (II), що вперше були отримані авторським колективом.

Розроблено розчинну методику синтезу шихти та вирощування кристалів $ABX_3:Eu^{2+}$ за методом Бріджмена-Стокбаргера. Досліджено залежність сцинтиляційної ефективності одержаних матеріалів від концентрації Eu^{2+} . Найкращий світловий вихід мають кристали на основі галогенідів кальцію з концентрацією активатора 8 мол.%. Монокристали $CsCa_{1-y}Eu_yBr_3$ та $RbCa_{1-y}Eu_yBr_3$ є більш стійкими до дії атмосфери у порівнянні з $Ca_{1-y}Eu_yBr_2$ і зберігають сцинтиляційні властивості протягом тривалого часу. Встановлено, що у досліджених монокристалах на основі складних матриць ABX_3 , активованих Європієм(II), максимальні значення світлового виходу спостерігаються у Rb-вмісних матеріалах.

З метою дослідження впливу заміщення іонів матриці ізоморфними іонами на функціональні властивості було досліджено 2 групи сцинтиляційних матеріалів: $CsCa_{0,95}Eu_{0,05}Cl_xBr_{3-x}$ (досконалий ізоморфізм) і $Ba_ySr_{1-y}I_2:0,5$ мол.% Eu^{2+} (обмежений ізоморфізм).

Встановлено, що при досконалому ізоморфізмі речовин-компонентів матриці світловий вихід для монокристалів твердих розчинів є вищим від світлового виходу для матриць з чистих компонентів. Проте монокристали на основі мішаних твердих розчинів характеризуються гіршим енергетичним розділенням і більшою чутливістю до дії атмосфери. У випадку обмеженого ізоморфізму всі функціональні параметри сцинтиляторів на основі складних твердих розчинів погіршуються.

**ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПРОВОДЯЩИХ КАТИОН – РАДИКАЛЬНЫХ
СОЛЕЙ (КРС) ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЬВАЛЕНА СО
СЛОЖНЫМИ МЕТАЛЛОАНИОНАМИ**

Кравченко А.В.¹, Чудак Д.М.¹, Стародуб В.А.²

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков,
Украина*

²*Университет им. Яна Кохановского, Кельце, Польша
a.v.kravchenko@karazin.ua*

Поиск новых функциональных материалов на основе проводящих молекулярных кристаллов представляет собой одно из актуальных направлений современной мировой науки. КРС на основе π - доноров электронов обуславливают интерес в связи с разнообразием их типов структур и широкими возможностями изменения физических свойств – проводящих, магнитных и многофункциональных в пределах одного соединения.

Выделены общие вопросы и проблемы электросинтеза при генерировании катион – радикалов для роста проводящих монокристаллов КРС.

Для КРС производных фульваленов с оксометаллат, диренат и металлокарбонид- анионами рассмотрены типы структур и проводящие свойства. Анализируется влияние аниона на формирование и структуру проводящего катион – радикального слоя.

Для КРС с парамагнитными анионами обсуждены изменения магнитных характеристик в широком интервале температур и их влияние на проводящие свойства.

Для изоструктурных КРС проведен сравнительный анализ удельной проводимости, влияние на эту характеристику типа центрального иона и конфигурацию в анионе.

Намечены новые направления для синтеза проводящих низкоразмерных молекулярных кристаллов.

КУПРУМВМІСНІ ВТНП КОМПОЗИЦІЇ

Неділько С.А., Дзязько О.Г., Войтенко Т.А., Фесич І.В., Зеленько М.А.,
Наумова Д.Д., Пилипенко А.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
snedilko@ukr.net

Інтерес до дослідження високотемпературних надпровідних сполук (ВТСП) зростає через те, що багато з них знайшли застосування в мікроелектроніці, медицині та розробці ефективних систем, що використовуються для виробництва, накопичення та передачі енергії. Наприклад, тонкі плівки таких сполук ВТНП, як $YBa_2Cu_3O_y$ (Y-123) (критична температура яких T_c становить близько 92 К), використовуються для створення надпровідних квантових інтерференційних пристроїв (SQUIDS) та різних мікрохвильових пристроїв.

На сьогоднішній день проводяться інтенсивні дослідження ВТНП композицій R-247, де R = Y ($T_c = 92$ К), Pr (10-16 К), Er (89 К), Dy (60 К) та R-358 (R = Y ($T_c \approx 100$ К), Sm (92,5 К), Nd (91,1 К), Gd (100 К)). Тому актуальним є встановлення особливостей синтезу, будови та фізико-хімічних властивостей купрумвмісних ВТНП композицій.

Грунтуючись на попередньо проведених дослідженнях, будову елементарної комірки R-123 можна представити у вигляді блоку, який містить паралельні один одному кристалографічні площини: CuO, BaO і CuO₂ (прямий фрагмент) і дзеркально відображений фрагмент, що представляє собою чергування площин в зворотному порядку: CuO₂, BaO і CuO (обернений фрагмент). Обидва фрагмента розділені атомом ітрію. Структура R-124 складається з двох однакових блоків за рахунок чергування прямого і оберненого фрагментів. Ці блоки розділені двома атомами ітрію, що знаходяться на протилежних гранях елементарної комірки. Композиції R-247 містить у своїй структурі блок R-123 з прямим фрагментом, блок R-124 і блок R-123. Іншими словами спостерігається чергування прямого фрагмента з оберненим. При цьому всі площини CuO₂ розділені одна від одної атомами ітрію, що характерно для всіх вище описаних надпровідних фаз.

Купрати R-358 мають більш складну будову, і складаються з оберненого і прямого фрагментів, розділених площиною BaO, нижче яких знаходиться площина CuO₂, відокремлена від попереднього зворотного і подальшого прямого фрагментів атомами ітрію, нижче яких знаходяться додаткові площини BaO і CuO₂.

Результати експериментів доводять, що збільшення числа кристалографічних площин CuO₂ на елементарну комірку для купрумвмісних ВТНП композицій та використання різних методів хімічної гомогенізації призводить до зміни температури T_c та ширини ΔT_c переходу в надпровідний стан.

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК CeO_2 З ОБЕРНЕНИХ
МІКРОЕМУЛЬСІЙ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ БІОЛОГІЧНОЇ
АКТИВНОСТІ**

Шлапа Ю.Ю.¹, Сіпосова К.², Мусатов А.², Гунтосова В.³, Ленкавська Л.³,
Солопан С.А.¹, Білоус А.Г.¹

¹*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
України, просп. Палладіна, 32/34, Київ-142, 03142, Україна*

²*Інститут експериментальної фізики САН, вул. Ватсонова, 47, Кошице,
04001, Словаччина*

³*Університет П. Й. Сафаріка, вул. Йессена, 5, Кошице 04154, Словаччина
yuliashlapa@ukr.net*

Наночастинки церій діоксиду CeO_2 можуть проявляти значні антиоксидантні властивості. Тому вони привертають інтерес дослідників через можливість використання їх при лікуванні ряду нейродегенеративних захворювань, наприклад хвороби Альцгеймера.

Метою даної роботи був синтез наночастинок CeO_2 з обернених мікроемульсій на основі Triton X-100, дослідження їх морфології, фізико-хімічних властивостей та біологічної активності.

Показано, що кристалічні наночастинки CeO_2 утворюються одразу в процесі синтезу. За даними вимірювань динамічного розсіяння світла (DLS) та просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ) встановлено, що наночастинки є неагломерованими, мають середні розміри близько 5-6 нм. Показано, що у водному середовищі такі наночастинки є позитивно зарядженими ($\zeta=+46,9$ мВ) та характеризуються високою стабільністю у водній суспензії.

Досліджено вплив наночастинок CeO_2 на амілоїдну агрегацію білків (інсулін та лізоцим). Показано, що фібриляція інсуліну та лізоциму інгібується наночастинками CeO_2 у концентраціях $\text{IC}_{50} \sim 100$ мкг/мл для інсуліну та $\sim 1,53$ мкг/мл для лізоциму. Здатність CeO_2 руйнувати попередньо сформовані фібрили характеризується значеннями DC_{50} 213 мкг/мл та 0,7 мкг/мл для інсуліну та лізоциму відповідно.

Проведено МТТ-аналіз (3-(4,5-диметилтіазол-2-іл)-2,5-дифенілтетразоліум бромід) одержаних частинок, показано, що вони локалізуються в перинуклеарній області та є біологічно сумісними з лінією клітин U87 MG. Встановлено, що наявність наночастинок в середовищі клітинних культур суттєво не впливає на мембранний потенціал мітохондрій.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТОК І CORE/SHELL СПОЛУК НА ЇХ ОСНОВІ

Солопан С.О., Шлапа Ю.Ю., Білоус А.Г.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України 03680, Київ-142, пр. Палладіна 32/34
solopan@ukr.net*

Науковий інтерес до вивчення нанорозмірних феромагнітних матеріалів пояснюється можливістю їх використання в різних галузях науки та техніки. Наноструктурні матеріали на основі феритів (слабкоагломеровані наночастинки, плівки, періодичні та багатошарові структури), часто виявляють унікальні властивості. З'являються нові класи оксидних магнетиків, в яких проявляються нові властивості, наприклад, ефект колосального магнітоопору. Особливий інтерес викликають наночастинки деяких феромагнітних матеріалів які можуть знайти застосування в медицині, зокрема, для підвищення чутливості методів діагностики (МРТ), а також в терапії (для гіпертермії та цілеспрямованої доставки ліків). Для успішного застосування феромагнітних наноматеріалів в техніці, а особливо в медицині такі наночастки мають бути слабкоагломерованими, нанорозмірними та проявляти високий рівень фізичних властивостей. Саме тому особлива увага приділяється дослідженню особливостей синтезу феромагнітних наночасток та створенню на їх основі core/shell структур в яких існує можливість значного підвищення рівня їх фізичних властивостей.

Метою даної роботи був синтез феромагнітних матеріалів на основі складних оксидів зі структурою шпінелі AFe_2O_4 (A - Mn, Fe, Co, Ni, Zn) та перовськіту $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, а також створення на їх основі core/shell структур для практичного застосування в техніці та медицині.

В роботі показано особливості синтезу наночастинок феритів зі структурою шпінелі AFe_2O_4 (A - Mn, Fe, Co, Ni, Zn) та core/shell структур на їх основі з використанням різних методів синтезу (осадження із розчину діетиленгліколю, кріохімічного методу, осадження із мікроемulsій). Використовуючи різні методи синтезу було одержано слабкоагломеровані кристалічні наночастинки з розмірами від 3 до 15 нм, які характеризуються суперпарамагнітними властивостями. Показана можливість впливу на магнітні властивості наночастинок використовуючи різні методи синтезу, а також шляхом створення core/shell структур на їх основі.

Проведено синтез манганітів лантану-стронцію ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) зі структурою перовськіту, а також та core/shell структур на їх основі з використанням різних методів синтезу (осадження із розчину діетиленгліколю, кріохімічного методу, осадження із мікроемulsій). Показано, що використання різних методів синтезу дозволяє впливати на розмір та агрегацію часток, а також на їх фізичні властивості.

МОНООКСИД ГЕРМАНІЮ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРУ

Зінченко В.Ф.¹, Соболев В.П.², Магунов І.Р.¹, Мозгова О.В.²

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
м. Одеса, Україна

²КП спеціального приладобудування "Арсенал", м. Київ, Україна
vfzinchenko@ukr.net; borisgor@ukr.net

Германій утворює два оксиди - діоксид, GeO_2 та монооксид, GeO . Структура й властивості першого з них вивчено вельми ретельно [1] завдяки його застосуванню у волоконній оптиці. Натомість GeO залишається недостатньо вивченим й мало застосовуваним через термодинамічну нестабільність й невизначеність структури (GeO досі не вдалося отримати у кристалічному стані). При ІЧ спектральному дослідженні GeO виявлено вельми слабку інтенсивність смуг поглинання, а також появу характерних осциляцій на кривих ІЧ спектрів пропускання. При тривалому зберіганні на повітрі зазначені особливості поступово зникають, і спектр пропускання GeO наближається до такого для $\beta\text{-GeO}_2$ (гекс.). Натомість спектр дифузного відбиття GeO є подібним до такого для елементного германію.

Монооксид Германію легко (при $T > 700^\circ\text{C}$) випаровується у інертному середовищі (Ar), у вакуумі температура випаровування є значно нижчою. Отримані в результаті термічного випаровування тонкоплівкові покриття мають оранжево-червоне забарвлення й показник заломлення біля 2.2 при довжині хвилі 550 нм; адгезія й механічна міцність покриття є невисокими. Для покращення властивостей покриття запропоновано застосовувати замість чистого монооксиду Германію композит системи $\text{GeO-V}_2\text{O}_3$, у якій згідно кислотно-основній концепції має відбуватися стабілізація валентного стану Ge(II) . Крім того, V_2O_3 має відіграти захисну роль щодо молібденового випарника через утворення склоподібного покриття $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_3$. Матеріал системи $\text{GeO-V}_2\text{O}_3$ виявив хорошу технологічність випаровування, а одержані покриття з монооксиду Германію (V_2O_3 практично не випаровується через низьку леткість) – високу (група 0) механічну міцність. Покриття з GeO застосовано при виготовленні інтерференційної оптики відрізаючого оптичного фільтра та просвітлювального покриття у фотоприймачах з арсеніду Індію.

1. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. - М. : Химия, 1967. – 452 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ NaCl-KCl-EuF₂**

Еремін О.Г., Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В.

*Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України,
г. Одеса, Україна
vfzinchenko@ukr.net*

Методами люмінесцентної спектроскопії, СДО і ІК спектроскопії пропускання дослідован процес змінення наноструктур синтезованого фторида європія(II) в солевому плаве NaCl-KCl.

Фторид Eu(II) отриманий методом високотемпературного твѣрдофазного синтезу гомогенної тонкодисперсної отпресованої суміші EuF₃ і Ge в середі гелія в кварцевому реакторі. Готовий продукт сумішали з еквімолярним складом NaCl-KCl в співвідношенні 1:10 (мас. долей) поміщали в кварцеві пробірки і прокалювали в середі He при 700-720°C в теченні 5 годин і закалювали швидким охолодженням.

Результати спектрометричних досліджень показують, що максимум люмінесценції припадає на 430 нм, що відповідає 5d→4f електронним переходам. Состарені зразки (≈ 6 міс.), продемонстрували зниження рівня люмінесценції в 6-8 раз. На спектрах ДО відзначається глибокий і широкий пік від 210 до 390 нм, і піки поглинання в діапазоні 1800-2300 нм, що відповідають 4f-4f переходам. В состарених зразках помітно вырождення і розділення піків (на три) в області 210-410 нм, в ближньому ІК діапазоні, навпаки, інтенсивність і кількість піків незмінно.

Подібне явище свідчить про деградацію наноструктур, отриманих при кристалізації розплаву з часом. Факт деградації підтверджується даними ІК спектроскопії: в "свіжому" зразку чітко виражена осциляція в діапазоні 300-1000 см⁻¹, состарений же теж проявляє осциляцію, хоча вона значно менше виражена. Очевидно, цей процес пов'язаний з впливом матриці (NaCl-KCl) і середі зберігання зразків (повітря).

СТРУКТУРА НОВЫХ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ (КРС) ВРДТ С АНИОНАМИ МЕТАЛЛОКАРБОРАНОВ

Кажева О.Н.¹, Шляпкина Ю.В.², Чудак Д.М.²

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Российская Федерация

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
г. Харьков, Украина
chudakdenis@gmail.com

Управление структурными характеристиками, которые отвечают за особенности физических свойств новых соединений – это главная техника дизайна новых функциональных материалов. Для их поиска большое значение имеют выбор строительных блоков, а именно компонентов с нужными свойствами.

Одним из таких уникальных блоков является дикарболлид-анион (рис. 1), вариативная способность которого не ограничена. КРС донора бис(пропилендитио)тетратиофульвалена (ВРДТ) изучены незначительно.

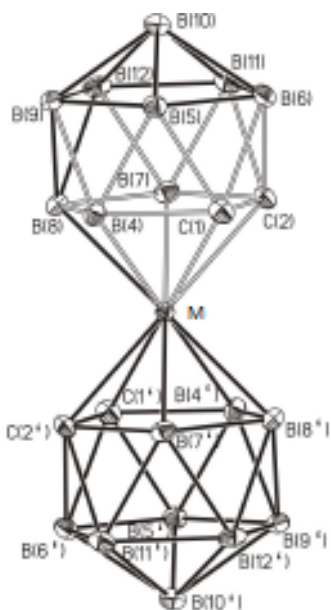


Рисунок 1. Структура и нумерация атомов в дикарболлид-анионе.

Синтезированы монокристаллы новых КРС (ВРДТ)[Cr(C₂B₉H₁₁)₂] и (ВРДТ)[Co(C₂B₉H₁₁)₂]. Несмотря на одинаковую стехиометрию, соединения не являются изоструктурными.

Обсуждены различия и влияние центрального иона в анионе на структуры КРС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-43-500279).

**ДОМИНАНТНАЯ РОЛЬ РЕАКЦИИ ЭВТЕКТОИДНО-
ПЕРИТЕКТОИДНОГО ТИПА В ФОРМИРОВАНИИ
СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $Al_2O_3 - SiO_2$**

Логвинков С.М.¹, Остапенко И.А.², Борисенко О.Н.¹,
Попенко Г.С.¹, Кобзин В.Г.¹

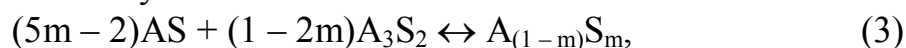
¹*Харьковский национальный экономический университет
имени Семена Кузнеця, Харьков, Украина*

²*ПАО «Дружковский огнеупорный завод», Дружковка, Украина
Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua*

Первостепенное значение системы «глинозем – кремнезем» для геохимии и технологии тугоплавких неметаллических материалов определяет длительное и неослабевающее внимание исследователей к установлению фазовых равновесий при различных давлениях и температурах. Взаимоотношения муллита ($Al_6Si_2O_{13}$) в комбинации с кремнеземом (SiO_2) по отношению к силлиманиту (Al_2SiO_5), а также стабильность муллита по отношению к силлиманиту в комбинации с корундом ($\alpha-Al_2O_3$) определены термодинамическими расчетами для интервала температур 850 – 1380 К (приняты сокращения: А – Al_2O_3 , S – SiO_2):

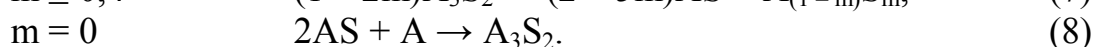
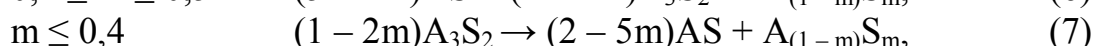
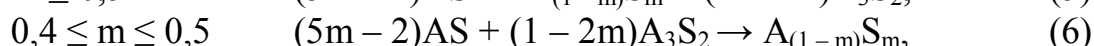
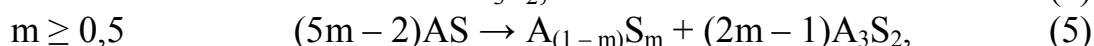
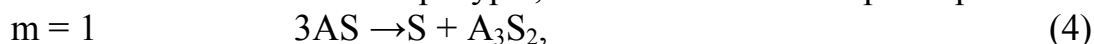


Анализ результатов расчета позволил установить ветвление термодинамических путей развития твердофазного взаимодействия между кремнеземом и глиноземом в зависимости от исходной стехиометрии. Это привело к выводу о детерминированности взаимодействия единой реакцией с участием твердых растворов, протекающей по эвтектоидно-перитектоидному механизму:



где коэффициент m строго взаимосвязан с параметром нестехиометрии твердых растворов $A_{(1-m)}S_m$, находящихся в подвижном равновесии с муллитом и силлиманитом.

Ветвление термодинамических путей развития твердофазных взаимодействий определяет субсолидусное строение системы $Al_2O_3 - SiO_2$ не только в зависимости от температуры, но и от значения параметра m :



В докладе рассматриваются особенности термического развития твердофазных реакций (4) – (8), характера и составов твердых растворов в кремнеземистой и глиноземистой областях системы $Al_2O_3 - SiO_2$.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF Mg₇₆Li₁₂Al₁₂H_x HYDRIDE

Pavlyuk N.^a, Ciesielski W.^b, Kulawik D.^b, Kowalczyk G.^b, Balinska A.^b,
Pavlyuk V.^{a,b}

^a*Ivan Franko Lviv National University, Department of Inorganic Chemistry,
Kyryla i Mefodia 6, 79005 Lviv, Ukraine*

^b*Częstochowa Jan Długosz University, Institute of Chemistry, Environmental
Protection and Biotechnology, al. Armii Krajowej 13/15, 42200 Częstochowa,
Poland*

nazar.pavlyuk@gmail.com

The overall hydriding/dehydriding electrochemical reactions of alloy are represented as follows: $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12} + x\text{H}_2\text{O} + xe^- \leftrightarrow \text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x + x\text{OH}^-$.

Fig. 1a shows the galvanostatic charging/discharging curves (for 25 cycles) for Mg metal and Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ alloy electrodes in 6M KOH, using the set value of the charging current ($i_{\text{char}} = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_{\text{char}} = 900 \text{ s}$) and discharge ($i_{\text{disch}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$). As can be seen on Fig. 1a for subsequent cycles the plateau region for Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ alloy electrode increase, meaning that discharge times are getting longer, and thus at the cycling the capacity of alloy electrode increase in compare to Mg metal electrode. The analysis of cyclic voltammograms (Fig. 1b) and potentiodynamic polarization curves (Fig. 1c) shows that tested Mg metal and Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ alloy passivate in 6M KOH solution, and their passivation range extends from -0.20 V to +0.60 V. The electrode corrosion potential (E_{corr}) is equal to -0.40 V for Mg metal and shift to -0.45 V for Mg₇₆Li₁₂Al₁₂. Fig. 1d shows the electrochemical impedance spectra (EIS) of Mg metal and Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ alloy electrodes. The depressed semicircle is attributed to the charge-transfer resistance (R_{ct}). As shown in Fig. 1d, the diameters of the semicircles of Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ alloy electrode are smaller than those of the Mg metal, which demonstrates that the charge-transfer reaction is facilitated for the Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ electrode.

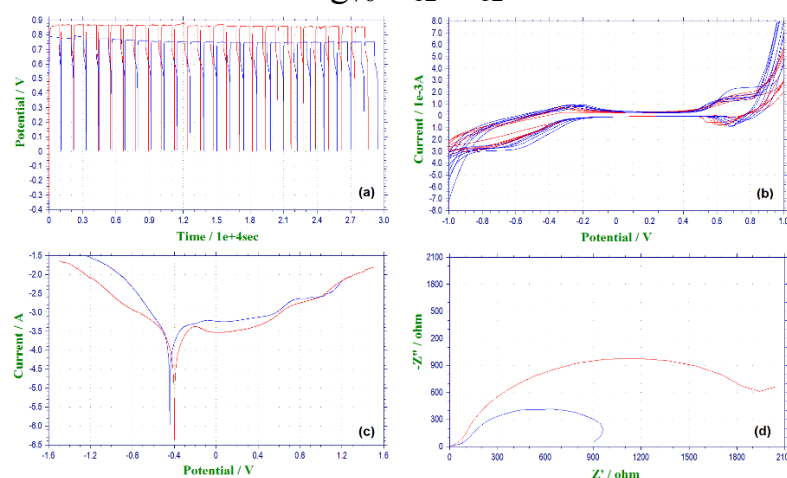


Fig. 1 Galvanostatic charge/discharge curves (a), cyclic voltammograms (b), potentiodynamic polarization curves (c) and electrochemical impedance spectroscopy (d) of the Mg (red lines) and Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ (blue line) alloy electrodes.

Financial support from the National Science Centre, Poland (No 2017/25/B/ST8/02179) is gratefully acknowledged.

POLYMER FORMATION FEATURES AT THE THERMOLYSIS OF PHOSPHATES SOLID SOLUTIONS OF DIVALENT METALS

Antraptseva N.M.¹, Koval L.B.²

¹*National university of Life and Environmental Sciences of Ukraine,*

²*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine*

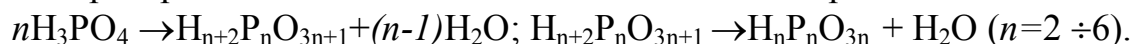
koval@ionc.kiev.ua

By researches of solid solutions of phosphates $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Mg, Mn, Co, Zn$), it is established, that one of peculiarities of their thermolysis is ability to the intramolecular hydrolysis. As a result of this process thermolysis is accompanied by formation of free phosphoric acids, which expose to condensation and take part in formation of polymeric phosphates.

Such rules of solidphase transformations and the features of polymer formation were established by generalization of obtained experimental data:

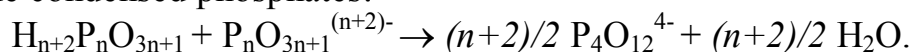
1. The first stage of dihydrogenphosphates thermolysis is characterizes removal of crystal water on two different mechanisms in an interval 80-190°. One of them – molecular – provides its removal as a molecular unit and realizes with formation $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2$. The second mechanism – dissociation – is consequence of the protolytic dissociation of water molecules, which leads to formation of free phosphoric acids.

2. The formation of acids continues during removing of constitution water (the second stage of thermolysis, 190-270°C). Characteristic peculiarity of this stage is realization of processes of anionic condensation, both in a salt component of partial dehydration phosphates, and in an acid component. Poly- and metaphosphoric anions are formed as a result of these processes:



Anionic condensation of the salt component is realized in the greater measure ($n = 8$) and is accompanied by the complex structural reorganizations including amorphicity of intermediate products (210-260°C) and formation of new crystal phase's structures.

3. The formation of a thermolysis finished product – solid solutions of polymeric phosphates of composition $(M^{II}_{1-x}M^{II}_x)_2P_4O_{12}$ ($M^{II} = Mg, Mn, Co, Zn$; $0 < x < 1.00$) – is realized simultaneously according to two parallel routes. One of them provides dehydration of the acidic lowmolecular condensed phosphates. according to classically known scheme. The second route, for the first time established in the present work – interaction of polyphosphoric acids with the middle condensed phosphates:



The quantitative ratios between the two thermolysis routes are determined by the nature of the cation. With increase in composition of solid solutions of manganese(II), cobalt(II) or zinc the quantity of free phosphoric acids increases. The share of their participation in formation of solid solutions of polymeric phosphates increases (up to 20-25 %).

ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТА $Zn_xCd_{1-x}Te$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ТАРТРАТНА КИСЛОТА

Чайка М.В.^{1,2}, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.²

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир,

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,

Київ, Україна

laridae92@gmail.com

Досліджено закономірності хімічного розчинення поверхні вирощених методом Бріджмена монокристалів CdTe, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та отриманих з газової фази $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ бромвиділяючими розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ тартратна кислота ($C_4H_6O_6$). Експерименти проводили в концентраційному інтервалі (в об. %): (20-50) $K_2Cr_2O_7$:(20-80) HBr :(0-60) $C_4H_6O_6$ на установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП) у відтворюваних гідродинамічних умовах при $T = 294 K$ та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$. Діаграми «склад розчину – швидкість розчинення» побудовано з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі. Травильні розчини готували з 10,9%-го водного розчину $K_2Cr_2O_7$, 40% HBr та 27% $C_4H_6O_6$. Між компонентами травників в кислому середовищі протікає реакція:



Після травлення зразки негайно промивали в 0,1 М водному розчині $Na_2S_2O_3$ та дистильованій воді. Введення до складу травників тартратної кислоти дозволяє частково регулювати процес взаємодії HBr та $K_2Cr_2O_7$, сприяє розчиненню Br_2 , що виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії та отримати високоякісну поверхню без плівок і осаду.

Вивчено залежності швидкості хімічного розчинення цих монокристалів від концентрації травильних розчинів, перемішування (швидкості обертання диску) та температури. Встановлено, що поліруючі травники формуються у більшій частині досліджуваного інтервалу розчинів. При цьому швидкість розчинення становить: 1,8-6,7 мкм/хв для CdTe, 1,3-7,5 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та 1,5-9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, а процес їх розчинення лімітується дифузійними стадіями ($E_a < 30 \text{ кДж/моль}$). Виявлено, що із підвищенням вмісту цинку в твердому розчині $Zn_xCd_{1-x}Te$ швидкість ХДП збільшується, а якість полірування поверхні покращується.

Результати металографічного аналізу та атомно-силової мікроскопії поверхні пластин після фінішного ХДП показали, що полірована поверхня CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ характеризується дзеркальним блиском, а її шорсткість становить ($R_a \leq 10 \text{ нм}$). Оптимізовані склади травників із контрольованою швидкістю розчинення досліджуваних матеріалів (1,3-9 мкм/хв) можна рекомендувати для зменшення пластин до заданих розмірів, зняття тонких шарів матеріалу, фінішної обробки тонких плівок із досягненням нанометрової шорсткості поверхні.

**ISOTHERMAL SECTION OF THE La–Mn–Zn PHASE
DIAGRAM AT 500°C**

Andrash V.¹, Chorna N.¹, Zelinska O.¹, Kordan V.¹,
Zelinskiy A.¹, Pavlyuk V.¹, Serkiz R.²

¹*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,*

²*Scientific-Technical and Educational Centre of Low Temperature Studies,*

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

chorna.nata15@gmail.com

Intermetallic compounds containing rare earth and transition metals have the important scientific and practical interest due to their different applications. Systematic investigation of the interaction between components in such multicomponent systems allows to establish relationships between the composition, structure and properties of the compounds and to make the search of new materials more purposeful.

The synthesis of the alloys was carried out by arc melting of the pure metals under an argon atmosphere, further annealing at 500°C for two month and quenching in cold water. The phase analysis of the alloys was carried out by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. For precise investigation of the crystal structure single crystal X-ray diffraction was used.

The interaction of the components in the ternary system La–Mn–Zn was studied and the isothermal section of its phase diagram was constructed for the first time at 500°C in full concentration range. As a result the existence of a number of La–Zn and Mn–Zn binary compounds and the absence of La–Mn compounds was confirmed. The formation of the extended solid solutions of substitution was observed on the basis of LaZn (str. type CsCl) and LaZn₅ (str. type CaCu₅) compounds with the homogeneity ranges of about 5 and 6 at. % Mn, respectively. The homogeneity ranges of the solid solutions on the basis of LaZn₂ (str. type KHg₂), La₂Zn₁₇ (str. type Th₂Ni₁₇) and LaZn₁₁ (str. type BaCd₁₁) are of about 2 at. % Mn. No visible solubility of La in the Mn–Zn binary compounds was observed.

A new ternary compound with the composition La₂Mn_{2.25}Zn_{14.75} was found in the region of high zinc content and its crystal structure was completely investigated by single crystal X-ray diffraction (str. type Th₂Zn₁₇, space group $R\bar{3}m$, $a = 0,90732(6)$ nm, $c = 1,32610(11)$ nm, $V = 0,94543(12)$ nm³). In the structure of this compound, the La atoms completely occupy the position 6c, Zn1 – the position 18f, Zn2 – the position 18h. The atoms of statistical mixtures M1 (60% Mn + 40% Zn) and M2 (35% Mn + 65% Zn) occupy the positions 6c and 9d, respectively. The coordination polyhedron of La atoms has 19 vertices. The coordination polyhedra of Zn1, Zn2 and M2 atoms are in the form of icosahedra (C.N. = 12). The coordination polyhedron of M1 atom is a bicapped hexagonal antiprism (C.N. = 14).

**PECULIARITIES OF QUASISECTION $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$
WITH ZINTL PHASES**

Dmytriv G.¹, Pavlyuk V.¹, Ehrenberg H.²

¹*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla & Mefodia str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Karlsruhe Institute of Technology (KIT) Institute for Applied Materials (IAM)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany
grygoriy.dmytriv@lnu.edu.ua*

During investigation of the Li-Zn-Al system along quasisection $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{Al}_z)$ continuously solid solution with the structure of Zintl Phase (NaTl structure type, *Fd-3m* space group) was established [1]. This fact can be easily explained, because both binary compounds LiZn and LiAl are binary Zintl Phases. Binary compounds LiGa and LiIn also are isostructural with LiAl, so we expect that in the Li-Zn-In system similar continuously solid solution will form along quasisection $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$.

The investigated samples were prepared from pure metals: appropriate amounts were mixed according to the aimed stoichiometry of the product and filled into tantalum crucibles in the glove box under argon atmosphere. These crucibles have been sealed by arc-welding in dry argon atmosphere. The reaction between the metals was carried out in an induction furnace at 1100 °C. After 15 min, the samples were rapidly cooled down to room temperature by removing the crucibles from the furnace into ambient conditions. The reaction product was powdered in an agate mortar, filled into a capillary of 0.3 mm diameter and sealed for X-ray powder diffraction (XRD) on a STOE STADI P diffractometer (Mo-K α 1 radiation) in Debye-Scherrer mode. The software package FullProf was used for Rietveld refinements [2].

In opposite to the Li-Zn-Al clearly pho phase region was observed in Li-Zn-In system on the quasisection $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$ near composition $\text{Li}(\text{Zn}_{0.75}\text{In}_{0.25})$. Both phases belong to the Zintl Phases but had different lattice parameters: 6.4111(1) Å for solid solution of Zn in binary compound LiIn ($R_{\text{Br}}=1.47$, $R_{\text{F}}=1.92$) and 6.3250(1) Å for solid solution of In in binary compound LiZn ($R_{\text{Br}}=2.69$, $R_{\text{F}}=1.87$).

Interruption of continuous solid solution in the in Li-Zn-In system on the quasisection $\text{Li}(\text{Zn}_{1-z}\text{In}_z)$ can be explained by big difference in atomic radii of Zn and In in opposite to small difference in atomic radii of Zn and Al.

[1] I. Chumak, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, S. Oswald, J. Eckert, H. Trill, H. Eckert, H. Pauly, H. Ehrenberg. $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$ alloys as anode materials for rechargeable Li-ion batteries // J. Mater. Res. – 2010 – V.25, No.8. – P. 1492-1499.

[2] Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum 378-381 (2001) 118-123.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ІНДИДУ $\text{La}_{30}\text{Ni}_{24.4}\text{In}_{24.5}$

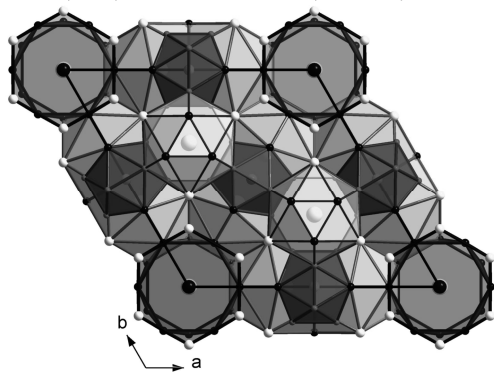
Дзевенко М.В., Пустовойченко М.М., Бабіжецький В.С., Каличак Я.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

mashadzev@gmail.com

Під час дослідження потрійної системи La-Ni-In було виявлено існування нової сполуки складу $\text{La}_{30}\text{Ni}_{24.4}\text{In}_{24.5}$, кристалічна структура якої досліджена рентгеноструктурним методом монокристалу. Для отримання монокристалу сплав складу $\text{La}_{55}\text{Ni}_{22.5}\text{In}_{22.5}$, синтезований методом електродугової плавки, піддавали спеціальній термічній обробці (нагрів до 1170 К впродовж 6 год., відпал 1 год., охолодження до 1070 К протягом 6 год., відпал 6 год., охолодження до 870 К протягом 6 год., охолодження до кімнатної протягом 70 год.). Масив експериментальних інтенсивностей відбить отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі STOE IPDS II (MoK α). Структуру визначено прямими методами за допомогою комплексу програм SHELXS97 [1]. Параметри теплового зміщення усіх атомів уточнено в анізотропному наближенні. Індид кристалізується у новому структурному типі, спорідненому до структури $\text{Na}_8\text{K}_{23}\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$ [2]: просторова група $P6/mmm$, символ Пірсона $hP94$, $Z = 1$, $a = 17,4166(9)$, $c = 10,6317(8)$ Å, $RI = 0,0335$, $wR2 = 0,0727$, для 1010 незалежних рефлексів з $I > 2\sigma(I)$. Координати атомів: La1 $12o$ 0,21153(2) 0,42305(4) 0,29771(7); La2 $6l$ 0,13363(4) 0,26727(8) 0; La3 $6k$ 0,38478(7) 0 1/2; La4 $4h$ 1/3 2/3 0,19690(11); La5 $2e$ 0 0 0,31880(2); Ni1 $12p$ 0,16254(9) 0,49317(9) 0; Ni2 $12o$ 0,54942(5) 0,09884(5) 0,24040(15); Ni3 $3f$ 1/2 0 0, $G=0,13$; In1 $12n$ 0,35575(5) 0 0,14600(8); In2 $12n$ 0,20280(4) 0 0,2836(6), $G=0,15$; In3 $6m$ 0,10977(5) 0,21954(9) 1/2; In4 $6m$ 0,60492(11) 0,20983(5) 1/2, $G=0,69$; In5 $1a$ 0 0 0, $G=0,55$.



Укладка поліедрів в структурі сполуки $\text{La}_{30}\text{Ni}_{24.4}\text{In}_{24.5}$

Координаційна сфера атомів La складається з 14-17 атомів, атомів Ni – з 12 атомів, а атомів In – з 8-12 атомів. Атоми La1, La2, La3 та La4 утворюють здвоєні поліедри навколо пар відповідних атомів. Структуру нової сполуки можна розглядати як укладку здвоєних поліедрів навколо пар атомів La3 і La4, ікосаедрів атомів Ni3 та каналів, в центрі яких розташовані атоми La5 та In5.

[1] G.M. Sheldrick SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.

[2] D.M. Flot, M.M. Tillard-Charbonnel, C.H.E. Belin J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 5229-5235.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Tl_4PbTe_3 ТА ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Tl_4Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te_3$

Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Погодін А.І., Когутич А.А., Сабов М.Ю.
ДВНЗ "Ужгородський національний університет", м. Ужгород, Україна
mfilep23@gmail.com

Сполуки $Tl_4Sn(Pb)Te_3$ володіють високими значеннями термоелектричної добротності, є ізоструктурними та утворюють неперервний ряд твердих розчинів $Tl_4Sn_xPb_{1-x}Te_3$ ($x=0-1$). Співставлення термоелектричних параметрів сполук Tl_4SnTe_3 і Tl_4PbTe_3 в температурному інтервалі 320–685 К вказує на те, що плумбумвісна фаза Tl_4PbTe_3 володіє вищими параметрами термоелектричної потужності та добротності.

Саме тому для досліджень було обрано монокристалічні зразки фаз Tl_4PbTe_3 та $Tl_4Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te_3$, які отримували методом спрямованої кристалізації із розплаву за Бріджменом. Для твердого розчину складу $Tl_4Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te_3$ здійснено дослідження термоелектричних властивостей у різних напрямках відносно осі росту монокристалу. Зразки №1 та №3 орієнтовані перпендикулярно до осі росту монокристалу та зміщенні один відносно іншого на $\approx 45^\circ$. Зразок №2 орієнтований довшою стороною паралельно осі росту. Експериментальний зразок фази Tl_4PbTe_3 орієнтований вздовж осі росту. Вимірювання коефіцієнту термо-ЕРС проводилось на спеціально підготовлених зразках чотирикутної форми з використанням In/Ga контактів.

Встановлено, що сполука Tl_4PbTe_3 характеризується додатнім знаком коефіцієнту термо-ЕРС (р-тип провідності). В температурному інтервалі 300–575 К коефіцієнт термо-ЕРС досягає максимального значення 185 мкВ/К (500 К). Зразки №1–№3 твердого розчину складу $Tl_4Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te_3$ характеризується від'ємними значеннями коефіцієнту термо-ЕРС і відповідно на n-типом провідності у всьому температурному інтервалі вимірювань. Мінімальні значення коефіцієнту термо-ЕРС становлять -2240 мкВ/К (596 К), -728 мкВ/К (584 К) та -332 мкВ/К (566 К) для зразків №1, №2 та №3 відповідно.

Встановлено, що коефіцієнти термо-ЕРС твердого розчину $Tl_4Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te_3$ володіють вищими значеннями ніж індивідуальна фаза Tl_4PbTe_3 . Максимальним значенням α володіє зразок твердого розчину $Tl_4Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te_3$, що орієнтований перпендикулярно осі росту монокристалу №1. Однак у температурному інтервалі 300–600 К максимальним значенням α володіє зразок твердого розчину $Tl_4Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te_3$, що орієнтований паралельно осі росту №3.

Таким чином, вдається збільшити коефіцієнт термо-ЕРС у 2-30 разів (температурний інтервал 300-600 К) модифікацією складу фази Tl_4PbTe_3 .

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИОРТОСИЛИКАТА ЛЮТЕЦИЯ И ОРТОФОСФАТА СКАНДИЯ

Гетьман Е.И., Игнатова Л.Б., Радио С.В.

*Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, Винница,
Украина
radio@donnu.edu.ua*

Твердые растворы на основе ортофосфатов и оксиортосиликатов редкоземельных элементов (РЗЭ) и скандия являются перспективными люминофорами. Изучение люминесцентных свойств показало, что поликристаллический оксиортосиликат лютеция, допированный церием, обладает лучшим пространственным разрешением и резкостью изображения, чем люминофор $Gd_2O_2S:Tb$, который в течении последних десятилетий, использовался в большинстве медицинских методов визуализации.

Однако физико-химические основы для синтеза твердых растворов – диаграммы состояния и, в частности, области растворимости на основе ортофосфатов и оксиортосиликатов РЗЭ и скандия практически не изучены. Это вынуждает исследователей выбирать состав матриц и допантов либо по аналогии с родственными системами, либо методом «проб и ошибок», что может привести к излишнему расходу дорогостоящих реактивов и увеличению продолжительности исследований. Кроме того, не всегда учитывается, что твердые растворы, синтезируемые при высоких температурах, склонны к распаду при охлаждении и в условиях эксплуатации, и могут неконтролируемо изменять фазовый состав и свойства. Предшественником или даже альтернативой экспериментальным исследованиям растворимости компонентов может быть прогнозирование пределов замещений и стабильности твердых растворов.

В рамках кристаллоэнергетической теории изоморфизма В.С. Урусова проведен расчет температур распада (стабильности) твердых растворов, образующихся при изоморфном замещении лютеция и скандия на РЗЭ соответственно в оксиортосиликате $(Lu_{1-x}Ln_x)[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ ($Ln = La-Yb$) и ортофосфате $Sc_{1-x}Ln_xPO_4$ ($Ln = Gd-Lu, Y$), для составов содержащих $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20$ и 0.50 моля замещающего РЗЭ. Построены диаграммы фазовой стабильности твердых растворов на основе оксиортосиликата лютеция и ортофосфата скандия, позволяющие прогнозировать стабильность твердых растворов и пределы замещений лютеция и скандия на РЗЭ при заданной температуре либо температуру распада по заданному пределу замещения. Показано, что результаты расчетов пределов замещений скандия на гадолиний в $Sc_{1-x}Gd_xPO_4$ при 1773 K и скандия на тербий в $Sc_{1-x}Tb_xPO_4$ при 1473 K согласуются с экспериментальными данными, представленными в литературе.

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМ $YCuIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$)Горяча М.^{1,2}, Рініло Н.¹, Ничипорук Г.¹, Пьоттген Р.², Заремба В.¹¹Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

²Університет Мюнстера, Корренштрассе, 30, 48149, Мюнстер, Німеччина

halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

Взаємодію компонентів у системах $YCuIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) досліджено при 870 К у повному концентраційному інтервалі. Зразки синтезовано методом електродугової плавки металів в інертній атмосфері з подальшим гомогенізаційним відпалом впродовж одного місяця. Фазові та структурні дослідження проведено рентгенівськими методами порошку (дифрактометр ДРОН 2.0М, FeK_{α} -випромінювання) і монокристала (дифрактометр STOE IPDS II, MoK_{α} -випромінювання) та локального рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп РЕММА-102-02).

У системі $YCuIn_{1-x}Al_x$ при 870 К встановлено необмежену розчинність Al в сполуці $YCuIn$ з утворенням неперервного твердого розчину зі структурою типу $ZrNiAl$ (ПГ $P-62m$, $a = 0,74631(7)–0,70419(6)$, $c = 0,39423(4)–0,40321(4)$ нм, $V = 0,19016(3)–0,17316(3)$ нм³). Параметри елементарної комірки a та V зменшуються зі збільшенням концентрації Al, тоді як параметр c дещо зростає. Кристалічну структуру сполуки $YCuAl$ уточнено методом монокристала (СТ $ZrNiAl$, ПГ $P-62m$, $a = 0,70330(8)$, $c = 0,40229(4)$ нм, $R_1 = 0,0184$, 301 відбиття hkl , 14 параметрів).

У системі $YCuIn_{1-x}Ga_x$ за температури дослідження встановлено обмежену розчинність Ga (до 6,7 ат. %) та In (до 13,3 ат. %) у сполуках $YCuIn$ та $YCuGa$ відповідно. Параметри елементарної комірки обмеженого твердого розчину складу $YCuIn_{1-0,8}Ga_{0-0,2}$ (СТ $ZrNiAl$, ПГ $P-62m$, $a = 0,74631(7)–0,73561(14)$, $c = 0,39423(4)–0,40109(8)$ нм, $V = 0,19016(3)–0,18796(6)$ нм³) змінюються подібно до системи $YCuIn_{1-x}Al_x$. Для обмеженого твердого розчину складу $YCuGa_{1-0,6}In_{0-0,4}$ (СТ KHg_2 , ПГ $Imma$, $a = 0,70423(11)–0,70852(10)$, $b = 0,43669(7)–0,43953(6)$, $c = 0,74806(12)–0,75424(10)$ нм, $V = 0,23005(6)–0,23488(6)$ нм³) характерне зростання параметрів комірки зі збільшенням вмісту індію. Кристалічну структуру сполуки $YCuGa$ уточнено методом монокристала (СТ KHg_2 , ПГ $Imma$, $a = 0,43620(7)$, $b = 0,70444(7)$, $c = 0,4743(4)$ нм, $R_1 = 0,0246$, 293 відбиття hkl , 12 параметрів).

Зміна параметрів елементарних комірок досліджених твердих розчинів добре узгоджується з розмірами атомів In, Al та Ga [1]. Подібний характер взаємодії спостерігається у системах $YNiIn_{1-x}Al_x$ і $YNiIn_{1-x}Ga_x$ [2].

1. Emsley J. The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
2. Горяча М., Савчук І., Ничипорук Г., Серкіз Р., Заремба В. Системи $YNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Sb$) // Вісник Львів. ун-ту., Серія хім., 2018. (в друці)

НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПОВЕРХНІ Cd(Zn)Te

Іваніцька В.Г., Дзюбінська Н.С.

Чернівецький Національний Університет імені Юрія Федьковича,

м. Чернівці, Україна

v.ivanitska@chnu.edu.ua

На сьогоднішній день перспективною є розробка світлопоглинаючих шарів сонячних елементів, в яких поверхнева рекомбінація може бути мінімізована за рахунок варіювання як глибини, так і діаметра пор наноструктурованої поверхні напівпровідника. Керуючи розмірами і формою наноструктур, можна надавати вихідним масивним матеріалам абсолютно нових функціональних характеристик.

Зразки для дослідження були виготовлені із монокристалічного кадмію (цинк) телуриду, вирощеного методом Бріджмена. Вміст цинку у матеріалі становив 10 %. Дослідження морфології поверхні проводили за допомогою методу атомно-силової мікроскопії. Для виготовлення пористих наноструктур на поверхні Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te було використано наночастинки золота, синтезовані за оптимізованою методикою: нагрів 1мМ водного розчину тетрахлороауратної кислоти (HAuCl₄) до закипання, після чого додавання до нього 1%-го водного розчину цитрату натрію (Na₃C₆H₅O₇•2H₂O) і продовження нагріву до зміни забарвлення розчину на червоний.

Зразки із нанесеними наночастинками золота обробляли селективними травниками різного складу. Процес травлення проводили на протязі 1–5 хв. Найкращі результати вдалося отримати при застосуванні травильної композиції складу HF(40%):HNO₃(63%):C₃H₆O₃(80%) із об'ємним співвідношенням компонентів 1:1:1, і травленням протягом 3хв. Після обробки спостерігалось потемніння поверхні зразка, АСМ-дослідження підтвердило утворення систематичних наноструктур (рис.1).

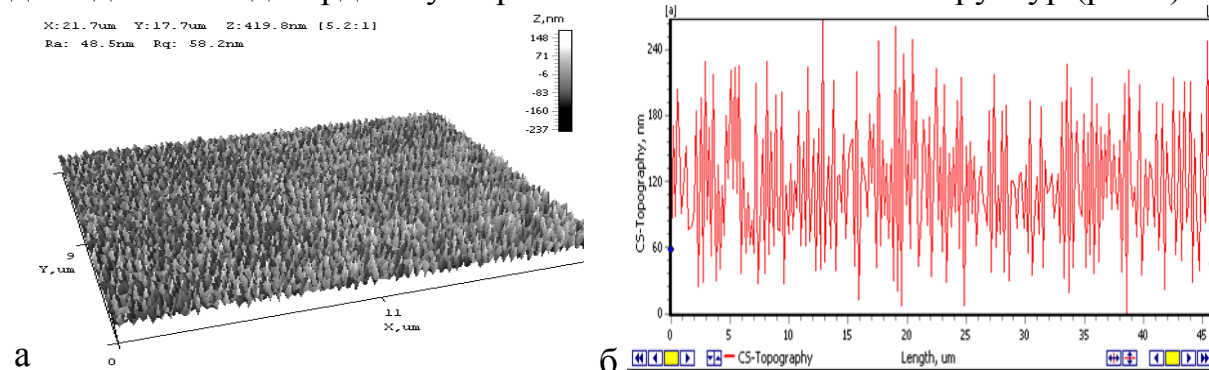


Рис.1 Тривимірне (а) АСМ-зображення фрагмента поверхні плівки Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te та її поперечного перерізу (б)

Одержані результати дають можливість рекомендувати двоетапне наноструктурування поверхні Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te: створення плівки наночастинок золота на поверхні та її травлення у селективному травнику.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНИХ ФАЗ $RV_{1-x}Ge_2$ ($R = Tm, Lu$)

Коник М.Б.¹, Ромака Л.П.¹, Ромака В.В.², Стадник Ю.В.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна

mariya.konyk@lnu.edu.ua

Для потрібних систем $R-M-Ge$ ($M - 3d$ метал) характерним є утворення сполук $RM_{1-x}Ge_2$, склад яких передбачає або наявність дефектів за компонентом M , або статистичний розподіл частини атомів M і Ge через зміщення складів фаз від ідеального $RMGe_2$ в сторону зменшення вмісту компонента M . Ряди ізоструктурних сполук $RM_{1-x}Ge_2$ найповніше представлені для $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$. У ході дослідження системи $Y-V-Ge$ встановлено існування ізоструктурного германіду $YV_{0,16}Ge_{1,54}$ [1].

З метою пошуку представників структурного типу $CeNiSi_2$ з іншими РЗМ виготовлено сплави складу $R_{30}V_{10}Ge_{60}$, де $R - Tm, Lu$, та гомогенізовано їх при $600^\circ C$ впродовж 720 год. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи виконували за масивами дифракційних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2.0М ($Fe K_\alpha$ -випромінювання) і STOE STADI P ($Cu K\alpha_1$ -випромінювання). Розрахунок кристалічної структури засвідчив існування двох тернарних сполук: $TmV_{0,17}Ge_2$ ($a=4,0614(2)$, $b=15,7906(9)$, $c=3,9247(2)$ Å; $R_I=0,0305$, $R_F=0,0254$; вміст фаз $TmV_{0,169}Ge_2 - 98,36(71) / Ge - 1,64(7)$ (мас. %)) і $LuV_{0,15}Ge_2$ ($a=4,0210(4)$, $b=15,6615(14)$, $c=3,8876(3)$ Å; $R_I=0,0348$, $R_F=0,0234$), які належать до структурного типу $CeNiSi_2$, просторова група $Stct$, символ Пірсона $oS16$.

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри
коливання атомів у структурі сполук $RV_{1-x}Ge_2$ ($R = Tm, Lu$)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	КЗП	B_{iso} (Å ²)
$TmV_{0,169}Ge_2$						
Tm	4c	0	0,39617(11)	1/4	1	0,54(4)
V	4c	0	0,1901(18)	1/4	0,169(0)	1,883(0)
Ge1	4c	0	0,0520(1)	1/4	1	0,84(10)
Ge2	4c	0	0,7525(2)	1/4	1	1,433(106)
$LuV_{0,149}Ge_2$						
Lu	4c	0	0,3965(1)	1/4	1	0,45(5)
V	4c	0	0,190(2)	1/4	0,149(2)	0,883(0)
Ge1	4c	0	0,0525(2)	1/4	1	0,917(131)
Ge2	4c	0	0,7532(2)	1/4	1	1,676(132)

[1] М. Коник, Л. Ромака, В. Полянко, А. Горинь, В. В. Ромака // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. 58 (2017) 131–138.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Hf-Fe-P

Ломницька Я.Ф., Дзевенко М.В., Стельмахович Б.Я., Кірічук Н.Ю.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

yalomnytska@gmail.com

Методами рентгенівського аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Hf-Fe-P у концентраційному інтервалі 0–0,67 мол. частки P та побудовано діаграму фазових рівноваг при 1 070 K (рис. 1).

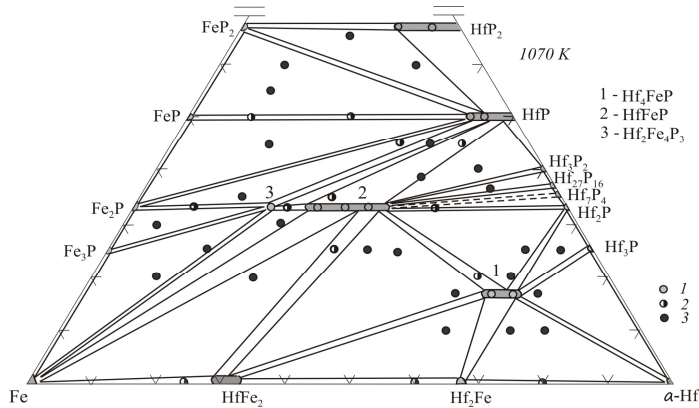


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи Hf-Fe-P в області 0-0,67 мол. частки P при 1 070 K: 1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазні зразки

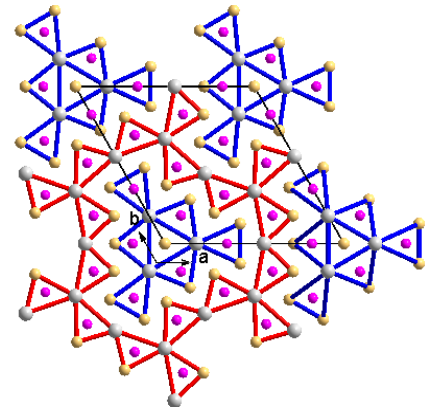


Рис. 2. Укладка тригональних призм атомів P у структурі сполуки $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$

У досліджуваній системі підтверджено існування відомих бінарних сполук. Для сполук HfP_2 (структурний тип PbCl_2) та HfP (структурний тип TiAs) виявлено існування твердих розчинів заміщення та встановлено межі їхнього існування, склад твердих розчинів описується формулами $\text{Hf}_{1-0,715}\text{Fe}_{0-0,285}\text{P}_2$ та $\text{Hf}_{1-0,87}\text{Fe}_{0-0,13}\text{P}$. У системі Hf-Fe-P існує три тернарних сполуки. Сполуки з структурою типу TiNiSi та Nb_4CoSi мають області гомогенності, а їх склад можна описати як $\text{Hf}_{1,20-0,85}\text{Fe}_{0,80-1,15}\text{P}$ ($a = 6,256(2) - 6,229(2)$, $b = 3,717(1) - 3,7058(9)$, $c = 7,152(2) - 7,111(2)$ Å) та $\text{Hf}_{4,1-3,7}\text{Fe}_{0,9-1,3}\text{P}$ ($a = 6,418(1) - 6,397(2)$, $c = 0,5246(2) - 0,5225(2)$ Å). Слід зазначити, що в межах твердих розчинів відбувається заміщення атомів феруму на атоми гафнію. Кристалічну структуру нового тернарного фосфіду $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$ досліджено рентгеноструктурним методом порошку. Ця сполука кристалізується у структурному типі $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ (просторова група $P-62m$, $a = 11,972(2)$, $c = 3,5941(7)$ Å). У двошаровій структурі сполуки $\text{Hf}_2\text{Fe}_4\text{P}_3$, яка є похідною від структури типу Fe_2P , атоми P розташовані всередині тригональних призм з атомів металів з трьома додатковими атомами навпроти прямокутних граней (рис.2). Призми, з'єднані основами, утворюють колони вздовж осі z, фрагменти яких зміщені на половину висоти комірки. Колони з призм з'єднуються спільними ребрами у звивисті замкнені канали.

TERNARY SYSTEM Al-Ga-Pd at 600°CMatselko O.^{1,2}, Burkhardt U.², Grin Yu.², Gladyshevskii R.¹¹*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine*²*Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Nöthnitzer Str. 40, 01187 Dresden, Germany*

oksana.matselko@lnu.edu.ua

Intermetallic compounds Ga₇Pd₃, GaPd and GaPd₂ are known to be highly selective unsupported catalysts for the hydrogenation of acetylene in the excess of ethylene [1]. Up to now, ternary systems with gallium, palladium and another *p*-metal or *p*-semimetal are not well investigated [2]. This motivated us to explore such promising for catalytic application ternary systems with special focus on the solubility of the third component in binary phases, new ternary phases, their homogeneity ranges and crystal structures.

Investigation of the Ga-Al-Pd system was performed by means of X-ray powder diffraction (XRPD), light optical microscopy as well as scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive or wavelength dispersive X-ray spectroscopy (EDXS, WDXS) on metallographic cross-sections. All samples were synthesized from the elements by arc melting and annealed in molybdenum containers or glassy carbon crucibles (samples from Al-rich region) placed in evacuated quartz tubes. The heat treatment at 600°C was terminated by water quenching after 2 or 6 (in some cases) months.

According to the obtained results, isothermal section at $C_{Pd} \geq 50$ at.% has been constructed. Four continuous substitutional solid solutions between the isostructural compounds were found: Al_xGa_{1-x}Pd (FeSi-type structure, space group *P2*₁3, Pearson symbol *cP8*), Al_xGa_{3-x}Pd₅ (Rh₅Ge₃-type structure, space group *Pbam*, Pearson symbol *oP16*), Al_xGa_{1-x}Pd₂ (Co₂Si-type structure, space group *Pnma*, Pearson symbol *oP12*), Al_xGa_{2-x}Pd₅ (Pd₅Ga₂-type structure, space group *Pnma*, Pearson symbol *oP28*), where $0 \leq x \leq 1$. Solid solutions based on two modifications of AlPd (cubic and trigonal) were observed, being not in agreement with assessed binary Al-Pd phase diagram presented in [3] with two cubic modifications.

Taking into account complexity of the Al-Pd system additional investigations in the Al-rich part of the binary Al-Pd as well as ternary Al-Ga-Pd systems are required.

[1] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Yu. Grin, R. Schlägl, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14745-14747.

[2] SpringerMaterials (<https://materials.springer.com>).

[3] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* 35 (2014) 105-116.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ТА МАГНІТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cr–Ni–Si

Мартиняк Р.-І., Муць Н., Аксельруд Л., Гладішевський Р.
*Кафедра неорганічної хімії,
 Львівський національний університет імені Івана Франка,
 вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
 natalia.muts@gmail.com*

Розвиток інформаційних технологій ставить перед науковцями цілого світу критичне завдання розроблення надійного способу збереження даних. Перспективу становлять магнітні скирміони, які завдяки своєму компактному розміру та відносній простоті нуклеації уже на даному етапі можуть стати першим досягненням топології, що успішно інтегрується в техніку. Метою наших досліджень є синтез та дослідження сполук, що кристалізуються в хіральних просторових групах, тобто для структури яких властиві гвинтові осі, адже саме така симетрія є сприятливою для контрольованої нуклеації скирміонів.

Методом електродугової плавки з чистих компонентів було синтезовано зразки складу $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$ та $\text{Cr}_{27}\text{Co}_5\text{Ni}_{48}\text{Si}_{20}$. Рентгенофазовий аналіз невідпалених зразків вказав на присутність фази зі структурою типу Au_4Al (просторова група $P2_13$) в кожному з них. Додатковою фазою у зразку $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$ є сполука $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ зі структурою типу $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$ (5,5(3) мас.%), а у зразку $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ – $\text{Cr}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}$ зі структурою типу FeSi (28,9(3) мас.%). Зразок $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$ містить неідентифіковані піки, що не належать жодній відомій бінарній чи тернарній сполуці у відповідній системі. Після гомогенізації (900°C, 14 днів) зразки $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$ та $\text{Cr}_{27}\text{Co}_5\text{Ni}_{48}\text{Si}_{20}$ виявилися однофазними і містили лише фазу зі структурою типу Au_4Al . Параметр елементарної комірки фази $(\text{Cr},\text{Ni})_{4-x}\text{Co}_x\text{Si}$ збільшується від складу $(\text{Cr}_{0,312}\text{Ni}_{0,688})_4\text{Si}$ ($a = 0,611959(6)$ нм) через $(\text{Cr}_{0,375}\text{Ni}_{0,625})_4\text{Si}$ ($a = 0,612094(6)$ нм) до $(\text{Cr}_{0,337}\text{Co}_{0,063}\text{Ni}_{0,600})_4\text{Si}$ ($a = 0,612316(6)$ нм). Для зразків $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$ та $\text{Cr}_{27}\text{Co}_5\text{Ni}_{48}\text{Si}_{20}$ досліджена температурна залежність магнітної сприйнятливості в магнітному полі $\mu_0 H = 3,5$ Т. Усі зразки виявилися парамагнетиками, що підпорядковуються модифікованому закону Кюрі-Вайса: $\chi_0 = 146 \cdot 10^{-6}$ е.м.о. г-ат. $^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 0,21$ μ_{B} /атом, $\theta_{\text{P}} = -13$ К for $(\text{Cr}_{0,312}\text{Ni}_{0,688})_4\text{Si}$; $\chi_0 = 158 \cdot 10^{-6}$ е.м.о. г-ат. $^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 0,20$ μ_{B} /атом, $\theta_{\text{P}} = -15$ К for $(\text{Cr}_{0,375}\text{Ni}_{0,625})_4\text{Si}$; $\chi_0 = 169 \cdot 10^{-6}$ е.м.о. г-ат. $^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 0,18$ μ_{B} /атом, $\theta_{\text{P}} = -52$ К for $(\text{Cr}_{0,337}\text{Co}_{0,063}\text{Ni}_{0,600})_4\text{Si}$.

Кристалічну структуру одержаної фази $(\text{Cr},\text{Ni})_{4-x}\text{Co}_x\text{Si}$ зі структурою типу Au_4Al , що є впорядкованою похідною заміщення структурного типу $\beta\text{-Mn}$, можна представити укладкою ікосаедрів, вибудованих із статистичної суміші атомів Ni та Cr навколо Si.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Co}_x$

Оприск В.О., Вербовицький Ю.В., Штендер В.В., Лютий П.Я., Завалій І.Ю.
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова 5, 79601 Львів, Україна
volodymyr.oprysk@gmail.com

Нікель-металогідридні (Ni-МГ) хімічні джерела струму (ХДС) характеризуються високою енергоємністю, хорошою циклічною стабільністю, екологічним складом та низькою вартістю. Як негативні електроди в таких ХДС використовуються інтерметалічні сполуки (зокрема, на основі сплавів AB_5). Значну увагу дослідників привертають Mg-вмісні сплави в системах рідкісноземельний метал – магній – $3d$ -перехідний метал, зокрема заміщені сполуки складу AB_2 , AB_3 , A_2B_7 . В даній роботі представлено результати синтезу і структурних досліджень псевдобінарних сплавів $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 3$), а також їхні електрохімічні характеристики.

Сплави $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ були синтезовані методом порошкової металургії із прекурсорів $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_x$, які готувалися електродуговою плавкою, і порошку Mg. Кількісний та якісний рентгенофазовий аналіз проводився за масивами дифракційних даних, які були одержані на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu-K α -випромінювання). Гідрування з газової фази проводилося в апараті типу Сівертса, при кімнатній температурі і тиску водню до 10 бар. Електрохімічні дослідження проводилися в триелектродній чарунці в середовищі 6М розчину KOH з використанням гальваностату GStat-8.

Сполуки $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ кристалізуються в кубічній сингонії із структурним типом SnMgCu_4 (СП $cF24$, ПГ $F-43m$). Усі синтезовані сплави, крім $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNiCo}_3$, виявилися однофазними. При заміщенні 75 ат.% Ni, спостерігали двофазну область ($AB_2 + AB_3$), що свідчить про закінчення твердого розчину заміщення Co в $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_4$.

Сплави $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_{4-x}\text{Co}_x$ з газової фази поглинають від 4 до ~6,5 атомів H/ф.о. (за умов експерименту). Для гідриду $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_4\text{H}_4$ (β -гідрид) спостерігали зміну структури з кубічної на ромбічну. Електрохімічна розрядна ємність для цього сплаву складає 242 мА·год/г. Максимальну розрядну ємність для даної серії сплавів демонструє зразок складу $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_3\text{Co}$ – 263 мА·год/г. Після 50 циклів заряду-розряду досліджувані сплави з $x = 0; 0,5; 1$ втрачають близько 10% від максимальної розрядної ємності, а сплави $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNi}_2\text{Co}_2$ ($C_d = 161$ мА·год/г) та $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MgNiCo}_3$ ($C_d = 54$ мА·год/г) 55 та 40 % відповідно (при густині струму 50 мА/г).

ТВЕРДИЙ РОЗЧИН Mg В Pd₈Al₂₁

Стоцький В.Є., Пукас С.Я., Гладишевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

svitlana.pukas@lnu.edu.ua

Інтерметаліди є перспективними неорганічними каталітичними матеріалами. Інтерметалічний каталізатор містить каталітично активний елемент – перехідний метал Au, Pt, Pd, Ni, Rh, Co, Ru або Fe та елементи, атоми яких утворюють матрицю – метали чи напівметалічні елементи Al, Si, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb або Bi.

Для дослідження обрано потрійні системи {Mg,Ba}–Pd–Al. Встановлено утворення тернарної сполуки BaPd₄Al₉ (структурний тип CeNi_{8,5}Si_{4,5}, символ Пірсона *tI56*, просторова група *I4/mcm*, параметри комірки $a = 0,873744(3)$, $c = 1,25002(1)$ нм) [1] та твердого розчину Mg в бінарній сполуці Pd₈Al₂₁. Сплави Mg_{7,14}Pd_{28,57}Al_{64,29} та Mg_{11,11}Pd_{33,33}Al_{55,56} синтезовано сплавленням компонентів в електродуговій печі та гомогенізовано при 400°C. Для зразків знято масиви рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрі STOE Stadi P. В обох сплавах виявлено фазу зі структурою типу Pt₈Al₂₁ (*tI116*, *I4₁/a*). У випадку сплаву Mg_{7,14}Pd_{28,57}Al_{64,29} склад фази описує формула Mg₅Pd₈Al₁₆, для якої запропоновано впорядковане розміщення атомів у структурі (*tI116*, *I4₁/a*, $a = 1,30429(2)$, $c = 1,06880(1)$ нм, таблиця), а у випадку сплаву Mg_{11,11}Pd_{33,33}Al_{55,56} – формулою Mg_{5+x}Pd₈Al_{16-x} ($a = 1,31928(4)$, $c = 1,06488(5)$ нм). Аналізуючи параметри елементарної комірки бінарної сполуки Pd₈Al₂₁ ($a = 1,2998$, $c = 1,0729$ нм [2]) та синтезованої тернарної фази встановлено збільшення параметра a та зменшення параметра c при додаванні Mg. Структура сполуки Mg₅Pd₈Al₁₆ є впорядкованою тернарною похідною типу Pt₈Al₂₁.

Координати і параметри зміщення атомів у структурі сполуки Mg₅Pd₈Al₁₆

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{130}, \text{нм}^2$
Mg1	4b	1/2	3/4	1/8	0,0087(9)
Mg2	16f	0,4070(6)	0,1746(5)	0,0970(6)	
Pd1	16f	0,4046(2)	0,8796(1)	0,9700(1)	0,0042(2)
Pd2	16f	0,4011(2)	0,5380(1)	0,6713(1)	
Al1	16f	0,4437(5)	0,3406(6)	0,2730(5)	0,0102(6)
Al2	16f	0,7519(5)	0,3377(6)	0,3233(5)	
Al3	16f	0,7829(7)	0,5376(6)	0,4014(6)	
Al4	16f	0,2811(6)	0,2584(5)	0,8918(6)	

[1] V. Stotskyu, S. Pukas, L. Akselrud, R. Gladyshevskii // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd., Lviv, 2016, p. 96.

[2] M. Yurechko, A. Fattah, T.Y. Velikanova, B. Grushko, J. Alloys Compd. 329 (2001) 173-181.

СТРУКТУРНІ І МАГНІТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

ІНТЕРМЕТАЛІДУ $\text{Dy}_6\text{Ni}_{2.42}\text{Sn}_{0.5}$ Романів І.¹, Ромака Л.¹, Міліянчук Х.¹, Ромака В.², Павлюк В.¹¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна

ivona6250@gmail.com

Інтерметаліди, які містять рідкісноземельний та перехідний метали, викликають особливу увагу науковців як джерело матеріалів з унікальними властивостями. В системах R-Ni-Sn при високому вмісті рідкісноземельного елемента (R) утворюються тернарні станіди $\text{R}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ (R - Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), які кристалізуються в структурному типі $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$ (просторова група *Immm*) [1]. В температурному інтервалі 78-293 К сполуки з Tb, Dy, Er і Tm є парамагнетиками Кюрі-Вейса з ефективними магнітними моментами близькими до значень відповідних іонів R^{3+} [1]. За нижчих температур (4-300 К) станід $\text{Er}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ характеризується антиферомагнітним впорядкуванням з температурою Нееля 35 К та проявляє магнетокалоричний ефект [2].

Проведено дослідження кристалічної структури та вимірювання магнітних властивостей в інтервалі температур 2-300 К для станіду $\text{Dy}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$. Розрахунок кристалічної структури сполуки $\text{Dy}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ методом порошку підтвердив її приналежність до структурного типу $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$ (просторова група *Immm*, $a = 0.93116(1)$ нм, $b = 0.94993(1)$ нм, $c = 0.98947(1)$ нм). Аналіз заповнення кристалографічних позицій показав відхилення від стехіометрії 6:2:1, що відповідає формулі сполуки $\text{Dy}_6\text{Ni}_{2.42}\text{Sn}_{0.5}$. За результатами вимірювання магнітних властивостей встановлено, що сполука $\text{Dy}_6\text{Ni}_{2.42}\text{Sn}_{0.5}$ характеризується феромагнітним впорядкуванням нижче температури 60 К, що підтверджено вимірюваннями питомої теплоємності. Вище температури впорядкування температурна залежність магнітної сприйнятливості сполуки $\text{Dy}_6\text{Ni}_{2.42}\text{Sn}_{0.5}$ відповідає закону Кюрі-Вейса, а розрахований ефективний магнітний момент $10.8 \mu_B/\text{Dy}$ є близьким до значення для іону Dy^{3+} ($10.65 \mu_B$), що вказує на основний вклад рідкісноземельного елемента в магнетизм сполуки.

[1] O.M. Sichevich, L.P. Komarovskaja, Yu.N. Grin, Ya.P. Yarmolyk, R.V. Skolozdra, Ukr. J. Phys. 29 (1984) 1342-1345.

[2] O. Syshchenko, Yu. Stadnyk, L. Romaka, Ya. Mudryk, R.V. Dremov, V. Sechovsky, J. Alloys Compd. 319 (2001) 14-18.

СИСТЕМА Dy–Sm–Ge ПРИ 873 К

Шпирка З.М., Павлюк В.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

z.shpyrka@gmail.com

Методами рентгенівського фазового (дифрактометри ДРОН-4-07 та STOE STADI P, проміння Fe K α і Cu K α відповідно) і рентгеноструктурного (дифрактометр Xcalibur™3 CCD, проміння Mo K α) аналізів, мікроструктурного аналізу та методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (аналізатор з електронним зондом САМЕСА SX-100 та РЕММА-102-02 скануючий мікроскоп) досліджено взаємодію компонентів у системі Dy–Sm–Ge та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 873 К.

Між ізоструктурними бінарними германідами утворюються неперервні ряди твердих розчинів: Dy_{1-x}Sm_xGe (структурний тип CrB), Dy_{5-x}Sm_xGe₄ (Sm₅Ge₄) та Dy_{5-x}Sm_xGe₃ (Mn₅Si₃). На основі бінарних германідів SmGe₂ (структурний тип α -ThSi₂) та DyGe₂ (TbGe₂), DyGe_{1.5} (AlB₂) і Dy₁₁Ge₁₀ (Ho₁₁Ge₁₀) утворюються обмежені тверді розчини заміщення. Розчинність Dy в SmGe₂ становить 15 ат. %, Sm в DyGe₂ і Dy₁₁Ge₁₀ – 10 ат. %, Sm в DyGe_{1.5} – 20 ат. % відповідно.

У системі утворюється тернарна сполука Dy₂Sm₂Ge₇, яка є надструктурою до типу Nd₄Ge₇ (просторова група C222₁, символ Пірсона oS44, $a = 0,5942(1)$, $b = 1,3823(4)$, $c = 1,1801(3)$ нм, $V = 0,9694$ нм³, $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,028$, $wR(F^2) = 0,088$). Елементарну комірку та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Dy₂Sm₂Ge₇ представлено на рисунку.

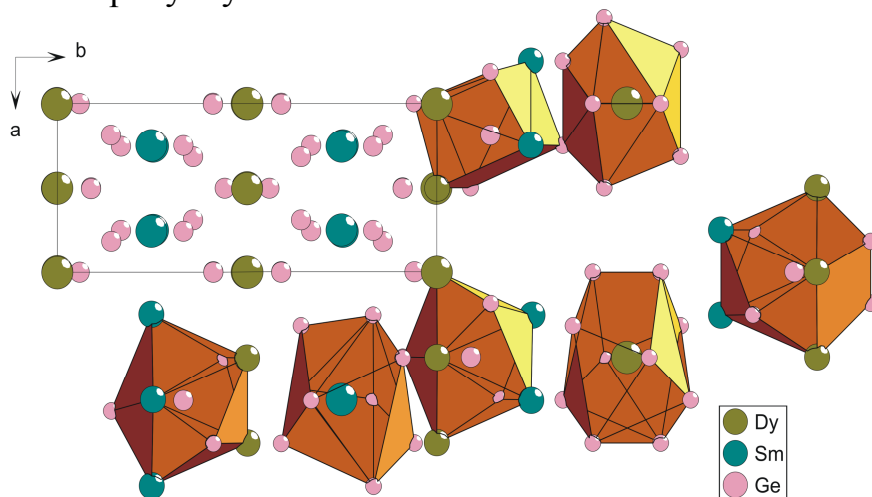


Рисунок. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Dy₂Sm₂Ge₇

**ТЕРНАРНІ ПЕРОВСКІТНІ ГАЛОГЕНІДИ: КОРЕЛЯЦІЙНІ
ЗАЛЕЖНОСТІ ДЕЯКИХ ФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА
СЕРЕДНЬОГО ЗАРЯДУ АТОМНИХ ЯДЕР**

Сідей В.І., Зубака О.В., Переш Є.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна
vasylsidey@hotmail.com

Серед тернарних сполук, що широко використовуються в сучасній техніці, особливе місце належить представникам сімейства перовскіту ABX_3 , котрі через високу здатність до деформаційних фазових переходів і пов'язаних з ними змін фізичних властивостей знайшли широке застосування в приладах нелінійної оптики, радіотехніки, акустооптики тощо. Враховуючи технологічність, хорошу відтворюваність результатів і широкий робочий спектральний діапазон складних галогенідів, певної актуальності набувають дослідження тернарних галогенідів – структурних аналогів і похідних сімейства перовскіту. Мета цієї роботи полягала, зокрема, в узагальненні експериментальних відомостей про галогенідні похідні сімейства перовскіту $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$, що досліджувались на кафедрі неорганічної хімії Ужгородського національного університету протягом останніх років, а також в пошуку ймовірних залежностей величин середнього заряду атомних ядер ($Z_{сер}$) вищезгаданих сполук з деякими фізичними й кристалохімічними властивостями.

Структуру перовскіту і споріднених фаз формує щільна упаковка (ЩУ) нескінченних шарів $\{AX_3\}$ (де A – катіон, X – аніон). Укладка 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 або антикубооктаедра $[AX_{12}]$. Утворені таким чином координаційні поліедри $[AX_{12}]$ об'єднуються між собою квадратними гранями, формуючи нескінченний трьохмірний каркас. Вільний простір між поліедрами $[AX_{12}]$ має форму октаедричних пустот ЩУ, число яких дорівнює кількості атомів A . Заповнення атомами B всіх вищезгаданих октаедричних пустот призводить до бруто-формули тернарної фази ABX_3 (звичайні перовскіти і їх політипні видозміни), заповнення половини пустот – A_2BX_6 , двох третин – $A_3B_2X_9$ і т.д. Кристалохімічний аналіз тернарних галогенідів $A_3B_2X_9$ виявив утворення чотирьох головних структурних сімейств цих сполук, що відрізняються типом укладки шарів $\{AX_3\}$ і порядком заповнення октаедричних пустот ЩУ.

Узагальнення результатів, одержаних при вивченні монокристалів сполук $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$, показало стійкі кореляційні залежності між величинами $Z_{сер}$ і типом кристалічної структури, величинами температури плавлення й ширини забороненої зони.

ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СКУТЕРУДИТУ Ti_xCoSb_3

Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

stadnykyu@gmail.com

Ефективний термоелектричний матеріал повинен поєднувати велике значення термоелектрорушійної сили (α) з малими значеннями питомого електроопору (ρ) і теплопровідності (κ). Ця вимога слідує із визначення фактору добротності ($Z = \alpha^2 / \rho \kappa$), який вказує на придатність матеріалу до використання в якості термоелектричного перетворювача.

Одним із методів збільшення фактора добротності, а також зміни знаку величини термоерс, є легування сполук, що володіють напівпровідниковими властивостями. Високі значення фактора добротності показують термоелектричні матеріали на основі скутерудиту $CoSb_3$ легованого акцепторними і/або донорними домішками. У кристалічній структурі скутерудиту $CoSb_3$ (структурний тип $LaFe_4P_{12}$, просторова група $Im-3$) наявні порожнини ікосаедричного типу, утворені октаедрами з атомів Sb навколо атомів кобальту, які можуть заселяти катіони електропозитивних металів, що відповідає формулі M_xCoSb_3 .

З метою пошуку нових матеріалів, придатних до використання в термоелектричних перетворювачах, проведено легування фази $CoSb_3$ атомами титану. Досліджено структурні характеристики, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоерс скутерудиту Ti_xCoSb_3 у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0,01 - 0,06$. Зразки синтезовано методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів з наступним гомогенізуючим відпалюванням за температури 870 К впродовж 720 год. Рентгенофазовий аналіз проведено з використанням дифрактометра ДРОН-4,0 (FeK α -випромінювання). Отримані результати температурних та концентраційних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термоерс зразків Ti_xCoSb_3 є типовими для сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників. Від'ємні значення коефіцієнта термоерс для усіх складів Ti_xCoSb_3 та температур свідчать, що електрони є основними носіями струму, а рівень Фермі знаходиться ближче до рівня протікання зони провідності, ніж до валентної зони. Отримані результати обговорюються в моделі сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників Шкловського-Ефроса.

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНИХ ЗАМІЩЕНЬ АТОМІВ НА БУДОВУ ОДНОШАРОВИХ ІНДАТІВ SrLnInO_4

Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Слободяник М.С., Томазенко Л.В.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна
tit@univ.kiev.ua

Підвищений інтерес до індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них іоннопровідних властивостей та перспективою їх застосування в якості твердих електролітів. Проте досі для індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ залишалися нез'ясованими взаємозв'язки склад – будова ШПС, без знання яких неможливий синтез нових матеріалів на їх основі.

Мета даної роботи – визначення характеру впливу ізовалентних заміщень атомів А- і В-позицій на будову ШПС індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$.

Для вирішення цієї задачі були встановлені області існування фаз з ШПС в системах $\text{SrLn}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{InO}_4$, $\text{Sr}_{1-x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{LnInO}_4$, $\text{SrLnIn}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}$, $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}$). Індукування дифрактограм показало належність їх ШПС до ромбічної сингонії, систематика погасань відбиттів відповідає центросиметричній просторовій групі Pbca . Визначення ШПС зразків, синтезованих термообробкою шихти спільно закристилізованих нітратів, проведено методом Рітвельда (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α випромінювання, крок сканування $0,02^\circ$, $\tau = 5$ сек. $2\theta = 20-85^\circ$). Початкову оцінку координат атомів для вихідних моделей структур проведено за відомими структурними даними для SrLnInO_4 (пр.гр. Pbca).

Аналіз особливостей будови фаз $\text{SrLn}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{InO}_4$ і $\text{Sr}_{1-x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{LnInO}_4$ показав, що ізовалентне заміщення атомів А-позиції в ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ викликає ряд значних змін в їх ШПС. Так, при зростанні вмісту менших за розмірами атомів Ln^{I} в складі фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}$) з ШПС відбувається зменшення ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ln}^{\text{I}})\text{O}_9$ та збільшення довжини міжблочного зв'язку $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ln}^{\text{I}}) - \text{O}_2$. Останнє зменшує міцність зв'язування блоків між собою і призводить до руйнування ШПС. Вхідження менших за розміром атомів Ca в А-позицію ШПС індатів $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$ супроводжується збільшенням ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})\text{O}_9$, що дестабілізує їх ШПС і обумовлює відсутність CaLaInO_4 .

При заміщенні атомів типу В у фазах $\text{SrNdIn}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_4$ із збільшенням вмісту індію має місце суттєве зростання ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{O}_9$, збільшення довжини міжблочного зв'язку $(\text{Sr}, \text{Nd}) - \text{O}_2$ та кута нахилу сусідніх октаедрів $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$ один до одного. Це призводить до зростання напруженості в міжблочному просторі ШПС та зменшує міцність зв'язування сусідніх блоків між собою. Такі зміни в будові ШПС фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ сприяють її дестабілізації та пояснюють відсутність SrNdInO_4 з ШПС.

**ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ТВЕРДОЇ ФАЗИ НА МІКРОСТРУКТУРНІ
ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОГО
ПЕРОВСКІТУ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$**

Торчинюк П.В., Кобилянська С.Д., Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського

Національної академії наук України, Київ, Україна

pasha.torchyniuk@gmail.com

Органо-неорганічні галогенідні перовскити привернули до себе значну наукову увагу як матеріали, на основі яких можлива розробка елементів для перетворення сонячної енергії завдяки високій продуктивності та низькій вартості виготовлення [1].

Сонячні елементи на основі органо-неорганічних перовскитів зайняли лідируючі позиції в нових фотоелектричних технологіях. Ефективність конверсії енергії цього нового класу сонячних елементів була збільшена до більш ніж 22%, і вони почали конкурувати з більш усталеними технологіями. Такі елементи можуть мати різноманітну архітектуру: планарну, пряму та обернену конфігурацію. Для їх використання необхідно отримати щільну плівку органо-неорганічного перовскіту за рахунок пошуку оптимальних умов синтезу.

Метою даної роботи був синтез та дослідження мікроструктурних властивостей органо-неорганічних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ при різних концентраціях твердої фази.

Для синтезу органо-неорганічних плівок використовували вихідні реагенти $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ та PbI_2 . Як розчинник використовували диметилформамід (ДМФА). Синтез плівок проводили при концентраціях твердої фази 10-40%.

Були проведені дослідження впливу концентрації твердої фази на мікроструктуру плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$.

Аналіз мікроструктури отриманих зразків показав, що плівки складаються з голкоподібних частинок, які розташовані вздовж площини підкладки. Було встановлено нелінійний характер зміни розмірів частинок при різних концентраціях твердої фази (10, 20, 30, 40%).

[1] Xian Hou, Sumei Huang, Wei Ou-Yang, Likun Pan, Zhuo Sun, and Xiaohong Chen. Constructing Efficient and Stable Perovskite Solar Cells via Interconnecting Perovskite Grains // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2017. – V. 9, № 40. – P. 35200–35208.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК У СИСТЕМІ Sc–Co–In

Гулай Н.Л.¹, Тиванчук Ю.Б.¹, Дашкевич М.², Качоровський Д.²,
Каличак Я.М.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Інститут низьких температур і структурних досліджень імені В. Тшебятковського ПАН, вул. Окульна, 2, 50-950 Вроцлав, Польща
yutyv@yahoo.com

Для дослідження системи шляхом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів у атмосфері аргону виготовлено понад 30 подвійних та потрійних зразків масою ~ 0,5 г. Одержані сплави відпалено у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К впродовж двох місяців.

Фазовий аналіз та уточнення кристалічної структури сполук виконано за допомогою програм FullProf та WinCSD на основі дифрактограм (STOE STADI P, PANalytical X'Pert, CuK α -випромінювання). У результаті дослідження фазових рівноваг побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Sc–Co–In при температурі 870 К. У системі підтверджено існування сполуки Sc₆Co_{2,18}In_{0,82} (тип Ho₆Co₂Ga, *Immm*).

При високому вмісті скандію виявлено і методом порошку досліджено нові сполуки: Sc₁₄Co₃In₃ (тип Lu₁₄Co₂In₃, *P4₂/nmc*, $a=8,8973(5)$, $c=21,504(2)$ Å); Sc₂CoIn (*P4/mmm*, $a=3,2887(2)$, $c=7,1642(4)$ Å, $R_1=5,97\%$) із структурою, похідною від типу CsCl, а також Sc₁₀₀Co₂₅In₇ (*Fm-3*, $a=17,7411(5)$ Å, $R_1=8,08\%$) із структурою, спорідненою до Sc₅₀T₁₃In₃ ($T=Rh, Ir$) і ϵ -Ag_{7+x}Mg_{26-x} ($x=0,96$).

Рентгенівським методом монокристала за допомогою дифрактометра Oxford Diffraction X'calibur обладнаного детектором CCD Atlas (MoK α -випромінювання) та програми SHELXL-2014 проведено дослідження нових тернарних сполук: Sc₃Co_{1.64}In₄ (тип Lu₃Co_{2-x}In₄, *P-6*, $a=7,6702(5)$, $c=3,3595(2)$ Å, $R_1=1,60\%$, $wR_2=3,01\%$); Sc₁₀Co₉In₂₀ (тип Ho₁₀Ni₉In₂₀, *P4/nmm*, $a=12,8331(1)$, $c=9,0226(1)$ Å, $R_1=2,03\%$, $wR_2=4,65\%$); Sc₅Co₂In₄ (тип Lu₅Ni₂In₄, *Pbam*, $a=17,3400(7)$, $b=7,5940(5)$, $c=3,3128(2)$ Å, $R_1=3,37\%$, $wR_2=6,20\%$).

При температурі дослідження встановлено утворення твердого розчину Sc_{1-x}Co₂In_x ($x=0-0,26$, тип MgCu₂, *Fd-3m*). Його кристалічна структура уточнена методом монокристала для складів: Sc_{0,96}Co₂In_{0,04} ($a=6,9115(1)$ Å, $R_1=1,67\%$, $wR_2=4,41\%$) і Sc_{0,78}Co₂In_{0,22} ($a=6,9307(1)$ Å, $R_1=2,01\%$, $wR_2=4,65\%$).

Сполука Sc₂CoIn зазнає антиферомагнітного впорядкування нижче 65 К завдяки магнітним моментам атомів кобальту, а сполука Sc₁₀₀Co₂₅In₇ є парамагнетиком Паулі.

КОНДЕНСАТОРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ З КОЛОСАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ

В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Білоус А.Г., Решитько Б.А., Давиденко Н.В.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ,
03680, Київ-142, пр. Палладіна 32/34, Україна*

vyunov@ionc.kiev.ua

Для сегнетоелектричного титанату барію BaTiO_3 притаманна висока діелектрична проникність ($\epsilon \sim 1000-1500$), що й зумовлює широке використання матеріалів на його основі як конденсаторних матеріалів високої ємності. Величина діелектричної проникності пов'язана з температурою Кюрі BaTiO_3 , яка становить 120°C , проте модифікація структури BaTiO_3 зміщує температуру Кюрі до кімнатної. Для практичного застосування необхідні матеріали з більшою величиною ϵ (~ 10000).

Одним із шляхів вирішення даної проблеми є синтез твердих розчинів з ізовалентними ($\text{BaTi}_{1-x}(\text{Zr},\text{Sn})_x\text{TiO}_3$) та гетеровалентними заміщеннями ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$). В твердих розчинах $\text{BaTi}_{1-x}(\text{Zr},\text{Sn})_x\text{TiO}_3$ при збільшенні концентрації цирконію або олова температура Кюрі зменшується, а температурні положення другого і третього фазових переходів зростають. Всі фазові переходи відбуваються в одній температурній області поблизу кімнатних температур, тому залежність в цілому набуває розмитого характеру. Встановлено, що в системі $\text{BaTi}_{1-x}(\text{Zr},\text{Sn})_x\text{TiO}_3$ при $0,18 \leq x \leq 0,20$ при кімнатній температурі ϵ становить $12000-15000$, а діелектричні втрати $\text{tg } \delta \sim 2-3 \cdot 10^{-2}$ (на частоті 1 МГц).

В твердих розчинах $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ для компенсації надлишкового заряду домішки утворюються структурні вакансії в підгратці титану, що супроводжується зменшенням об'єму елементарної комірки, ступеня тетрагональності та температури фазового переходу. Встановлено, що в системі $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ при $0,05 \leq x \leq 0,07$ та незалежно від природи Ln, ϵ при кімнатній температурі становить біля $12000-16000$, а $\text{tg } \delta \sim 2-4 \cdot 10^{-2}$ (на частоті 1 МГц). Порівняно з системою $\text{BaTi}_{1-x}(\text{Zr},\text{Sn})_x\text{TiO}_3$, діелектрична проникність зразків системи $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ в широкому інтервалі температур змінюється в ще менших межах (зміни не перевищують 15%).

Отримані дані вказують на значний потенціал твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ для створення нових конденсаторних матеріалів з високою діелектричною проникністю та низькими діелектричними втратами. Такі матеріали будуть визначатися невисокою вартістю вихідних реагентів та простою технологією отримання, що дозволить ефективно вирішувати питання мініатюризації сучасної електронної апаратури.

Робота проводилась за фінансової підтримки науково-дослідної програми Національної академії наук України "Нові функціональні речовини та матеріали хімічного виробництва" (Fine Chemicals).

СИСТЕМИ $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ge}$)

Заремба Н., Щепілов Ю., Ничипорук Г., Павлюк В., Заремба В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

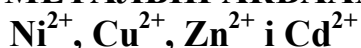
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

nazar.zaremba@gmail.com

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів вивчено взаємодію компонентів у системах $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ge}$) у повному концентраційному інтервалі при 870 К. Зразки для дослідження синтезовано методом електродугової плавки чистих металів в атмосфері аргону з подальшим гомогенізаційним відпалом впродовж одного місяця. Фазові та структурні дослідження проведено рентгенівськими методами порошку (дифрактометри ДРОН 2.0М, $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання та Stoe Stadi P, $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання) і монокристала (дифрактометр Stoe IPDS II, $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання) та локального рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп РЕММА-102-02). За температури дослідження у системі $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ встановлено необмежену розчинність алюмінію в сполуці CeNiIn з утворенням неперервного твердого розчину зі структурою типу ZrNiAl : ПГ $P-62m$, $a = 0,75180(2)–0,69902(7)$, $c = 0,39774(2)–0,40211(5)$ нм, $V = 0,19469(1)–0,17016(3)$ нм³. Зменшення періоду a і об'єму комірки V та незначне збільшення періоду c відбувається зі збільшенням вмісту Алюмінію. У частині зразків у рівновазі з основною фазою наявні незначні кількості фаз складів $\text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In},\text{Al})_9$ та $\text{Ce}(\text{Ni},\text{Al})_5$ зі структурами типів $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ і CaCu_5 . Обмежена розчинність германію в сполуці CeNiIn та індію в сполуці CeNiGe призводить до утворення двох обмежених твердих розчинів заміщення складів: $\text{CeNiIn}_{1,0-0,6}\text{Ge}_{0-0,4}$ (СТ ZrNiAl , ПГ $P-62m$, $a = 0,7523–0,75001(4)$, $c = 0,3973–0,39837(3)$ нм) та $\text{CeNiGe}_{1,0-0,7}\text{In}_{0-0,3}$ (СТ TiNiSi , ПГ $Pnma$, $a = 0,7242–0,73025(3)$, $b = 0,4308–0,43459(1)$, $c = 0,7241–0,72951(2)$ нм). В області концентрацій 13-24 ат. % In у рівновазі з фазами зі структурами типу ZrNiAl та TiNiSi зразки містять значні кількості фази $\text{Ce}_7\text{Ni}_5\text{Ge}_3\text{In}_6$. Розчинність германію у сполуці CeNiIn підтверджено дослідженням монокристала, отриманого спеціальною термічною обробкою сплаву складу $\text{CeNiIn}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$. Розшифрування та уточнення структури виконано на основі масиву експериментальних відбить hkl (пакет програм SHELX [2]): $\text{CeNiIn}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$, СТ ZrNiAl , ПГ $P-62m$, $a = 0,74877(11)$, $c = 0,40085(8)$ нм, $R1 = 0,0284$, 312 відбить hkl , 15 параметрів). Германій заміщує частину атомів індію у положенні 3g (ПГ $P-62m$) з утворенням статистичної суміші (0,95In + 0,05Ge). Зміна параметрів елементарної комірки досліджених твердих розчинів добре корелює з розмірами атомів індію, алюмінію і германію.

1. Sheldrick G. M. SHELX-97: Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

ПОДВІЙНІ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНІ АКВААМІНОДИФОСФАТИ



Жиляк І.Д.¹, Копілевич В.А.², Войтенко Л.В.², Прокопчук Н.М.²,
Савченко Д.А.²

¹Уманський національний університет садівництва, м. Умань, Україна

²Національний університет біоресурсів і природокористування, м. Київ,
Україна

Zhilyak@i.ua

Дослідження присвячені одержанню нових речовин та вивченню властивостей подвійних гетерометальних акваамінодифосфатів Ni-Cu, Ni-Zn, Ni-Cd, Cu-Zn, Cu-Cd.

Склад речовин вивчений методами хімічного аналізу, паперової хроматографії, РФА, ЕПР, ІЧ спектроскопії та термогравіметричного аналізу. Присутність координованих молекул аміаку в складі всіх синтезованих сполук було встановлено за допомогою аналізу ІЧ спектрів, а зокрема за наявністю смуг поглинання, які відповідають аміаку – вироджені (δ_d) коливання в області $1600\text{-}1640\text{ см}^{-1}$, симетричні (δ_s) близько $1240\text{-}1260\text{ см}^{-1}$. Відомо, що другий вид коливання особливо чутливий до наявності координованого аміаку іонами металів, тому дана смуга коливання у випадку утворення акваамінокомплексу розміщується на $250\text{-}300\text{ см}^{-1}$ вище, чим в спектрі вільної молекули аміаку. Розщеплення даної смуги поглинання в спектрах всіх речовин свідчить про наявність двох видів координованого аміаку: молекул, що утворюють тільки донорно-акцепторний зв'язок, так і молекули які додатково беруть участь в утворенні водневого зв'язку з дифосфатним аніоном.

В спектрах ЕПР синтезованих кристалів в залежності від їх складу спостерігаються ізотропні або анізотропні сигнали, які відповідають аксіально-викривленому поліедру координаційної сфери, а також сигнали, які представляють собою супер позицію ліній, зумовлених існуванню декількох парамагнітних центрів, які включають іони Cu^{2+} .

Методом термічного аналізу встановлено послідовність термічних перетворень і складені загальні схеми термолізу. Процес термолізу сполук подвійних гетерометальних акваамінодифосфатів супроводжується ступінчастим видаленням NH_3 і H_2O та перетворення аніону, в результаті чого формуються індивідуальні безводні подвійні гетерометальні дифосфати як кінцеві продукти.

Методом повнопрофільного аналізу Рітвельда встановлена структура і кристалохімічні характеристики одержаних безводних подвійних гетерометальних дифосфатів.

Досліджено люмінофорні властивості безводних дифосфатів складу: NiCuP_2O_7 , NiCdP_2O_7 , $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{1,4}\text{P}_2\text{O}_7$, NiZnP_2O_7 , які були одержанні в процесі термічного аналізу акваамінодифосфатів двовалентних металів.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И МЕЖЧАСТИЧНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ
[BMIM]BF₄ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

Батрак А.С., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

Харьков, Украина

a.s.batrak.khnu@gmail.com

За последние два десятилетия количество публикаций, в которых фигурируют ионные жидкости (ИЖ), стремительно возросло в силу их широкого применения в различных сферах науки и техники. Последнее, в свою очередь, обязано набору уникальных физико-химических свойств ИЖ, таких как негорючесть, широкий температурный интервал жидкого состояния, пренебрежимо малое давление насыщенных паров и широкое электрохимическое окно.

Дополнительные возможности для широкого применения ИЖ открывают их смеси с молекулярными жидкостями (МЖ). Обзор литературы показывает перспективность использования смесей ИЖ+МЖ для разработки новых путей синтеза органических веществ, в аналитической химии, в переработке биополимеров, в том числе древесины, а также для оптимизации химических источников тока и суперконденсаторов. В тоже время возможности прогноза макроскопических свойств бинарных систем ИЖ+МЖ ограничены отсутствием достоверной информации о микроскопической структуре и динамике частиц в таких системах.

В настоящей работе представлены результаты исследования бинарной системы тетрафтороборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][BF₄]) в диметилсульфоксиде (ДМСО) в широком интервале температур методами кондуктометрии и ИК-спектроскопии.

По результатам кондуктометрических данных получены значения предельных молярных электрических проводимостей, а также константы межмолекулярной ассоциации. Установлено, что растворы [BMIM][BF₄] в ДМСО в разбавленной области концентраций характеризуются слабой ассоциацией ИЖ, что благоприятствует применению этих систем в тех областях, где требуется максимальная концентрация ионных компонентов смесей ИЖ+МЖ.

Интерпретация полученных величин дана с привлечением концепции о взаимной конкуренции межмолекулярной ассоциации и сольватации в смесях ИЖ+МЖ.

НАНООБ'ЄКТИ І КОМПОЗИТИ ІЗ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИМ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ

Бібік Ю.С.^{1,2}, Ротару А.³, Сальмон Л.⁴, Мольнар Г.⁴, Буссексу А.⁴,
Фрицький І.О.^{1,2}, Гуральський І.О.^{1,2}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

²ТОВ «НВП «УкрОргСинтез», м. Київ, Україна

³Ștefan cel Mare University, Suceava, Romania

⁴Laboratory of Coordination Chemistry – CNRS, Toulouse, France
yurii.bibik@univ.kiev.ua

Залізовмісні ціанометалічні каркасні сполуки є класом речовин зі спіновим переходом (СП), що привертає увагу завдяки прояву бістабільності у широкому діапазоні температур. Комплекс $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$ є яскравим представником даного класу, оскільки йому властивий різкий перехід при температурі вище кімнатної (367 К при нагріванні та 349 К при охолодженні) з широким термічним гістерезисом. При цьому перехід відбувається без залишку спінових фракцій, а характеристики СП не залежать від гостьового ефекту і від кількості циклів СП. Варто зазначити, що на відміну від багатьох сполук із високотемпературним СП, даний комплекс дозволяє отримати кристали для структурних досліджень.

Ці унікальні властивості спонукають до дослідження впливу ефекту розміру на особливості СП в наноб'єктах зазначеної сполуки.

Нами були синтезовані та досліджені наночастки $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$ методом обернених мікроемульсій (Рис. 1). Встановлено, що обраний метод синтезу дозволяє отримати нанорозмірні об'єкти обраного комплексу зі збереженням СП. При цьому у наночастках унаслідок СП відбуваються спектральні зміни ідентичні змінам у масиві. Проте виявлено, що розмір часток впливає на температуру переходу.

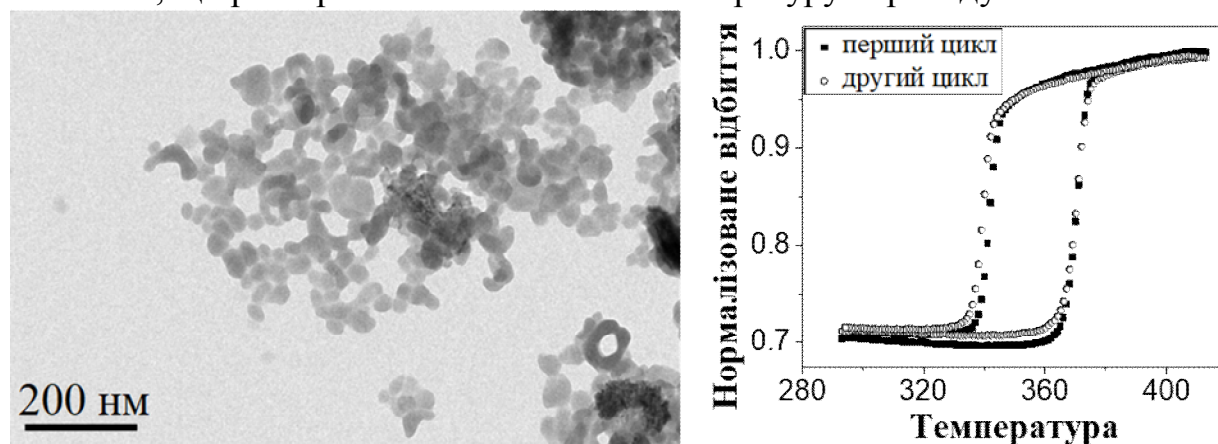


Рис. 1. ТЕМ-зображення та оптична крива спінового переходу для наночасток $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$

PURPOSEFUL FORMATION OF INORGANIC PARTICLES IN ION EXCHANGE AND INERT POLYMERS

Dzyazko Yu.S.¹, Ponomaryova L.M.², Perlova O.V.³, Volkovich Yu.M.⁴,
Zmievsii Yu.G.⁵

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Sumy National Agrarian University of the MOS of Ukraine, Sumy, Ukraine*

³*Odessa I.I. Mechnikov National University of the MOS of Ukraine, Odessa, Ukraine*

⁴*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, RF*

⁵*National University of Food Technology of the MOS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
dzyazko@gmail.com*

Main regularities for precipitation of inorganic modifiers inside ion exchange (weakly and strongly acidic as well as strongly basic; flexible and rigid) and inert polymers are considered. The Ostwald-Friendlich equation was applied to obtain the relations, which allows us to determine the conditions for purposeful formation of one or other particles (non-aggregated nanoparticles, aggregates and agglomerates). The obtained composites were investigated with methods of transmission and scanning electron microscopy, standard contact porosimetry, ³¹P NMR spectroscopy. In the case of embedded phosphate compounds, the spectra show 2 signals that are attributed to hydro- and dihydrophosphate groups (aggregated particles) or several signals (single nanoparticles). The effect of temperature, solvent viscosity, concentration of impregnating salts and precipitators, ion exchange capacity of the polymer matrices are considered. It was shown that the nature of the modifier plays a key role. For instance, particles of oxides are smaller than those of phosphates. As a result, oxides are deposited in active layer of the membranes for filtration processes, phosphates are formed only in the macroporous substrate. Namely oxide particles provide rejection ability of the membranes: the separators are transformed from microfiltration into ultrafiltration or nanofiltration materials. Regarding ion exchange polymers, the incorporated particles can be formed both in hydrophilic and hydrophobic pores. The particles provide additional swelling pressure squeezing and stretching pore walls. The parameters, which characterize effect of the embedded particles, have been proposed. Additional hydrophobic micropores are formed in the polymer matrix. When the species being sorbed are rather large, for instance, cations or anions of uranyl, sizes of some micropores and ions can be comparable. As a result, these micropores are selective centers: sorption isotherms are described by the Dubinin-Radushkevich model. Stretching of pores results in enlargement of the distance between functional groups of the polymer accelerating ion transport.

**ВЛИЯНИЕ КОВАЛЕНТНОГО ЗАКРЕПЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ
КОМПЛЕКСОВ Eu(III) В ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ И
ЧАСТИЦАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Фадеев Е.Н., Смола С.С., Русакова Н.В.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,

Люстдорфская дорога, 86, 65080, Одесса, Украина

Fadeyev2@gmail.com

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства гибридных органо-неорганических материалов на основе диоксида кремния и разнолигандных комплексов Eu(III) с 1,10-фенантролином и рядом β -дикетонатов. Предложены спектральные критерии, позволяющие оценить равномерность распределения молекул комплексов в матрице аморфного диоксида кремния. Так, значительное уширение полос 4f-люминесценции Eu(III), моноэкспоненциальная кинетика затухания эмиссии и отсутствие излома на кривой зависимости интенсивности эмиссии от содержания комплекса в материалах свидетельствует о равномерном распределении излучающих центров и отсутствии ассоциации, в то время как процесс ассоциации приводит к биэкспоненциальной кинетике эмиссии, появлению излома на указанной кривой и линейчатым спектрам 4f-люминесценции, характерным для индивидуальных исходных соединений. Предложены подходы для количественной оценки доли ассоциированных частиц на основе соотношения интенсивности полос переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Eu(III) и времени жизни его возбужденного состояния.

Данные критерии позволили проанализировать распределение люминесцентных комплексов на поверхности аэросилов различных марок и в составе частиц диоксида кремния, полученных по оптимизированному методу Штобера. Несмотря на принципиальное различие способов получения лантанидсодержащих стеклообразных гибридных материалов, частиц и аэросилов с адсорбированными β -дикетонатами Eu(III), была выявлена тенденция к ассоциации нековалентно закрепленных соединений при повышении их концентрации в матрице либо на поверхности, которая сходным образом влияет на люминесцентные свойства рассмотренных систем. Показано, что для соединений с ароматическими заместителями, склонных к ассоциации, уже при низких значениях сорбции приблизительно 20-50% частиц находятся в ассоциированном состоянии, а при дальнейшем росте сорбции их доля увеличивается до значений выше 80%.

НЕОРГАНІЧНІ НАНОБІОТЕХНОЛОГІЇ І ПРИЦІЛЬНІ ЛІКИ

Голуб О.А.

Національний університет «Києво-Могилянська академія», Київ, Україна

agolub@ukma.edu.ua

Неорганічні наноматеріали широко застосовуються в біології та медицині для діагностики і лікування багатьох патологічних станів. Однак, широке застосування нанооб'єктів часто обмежене внаслідок шкідливої дії речовин наночастинок на біосередовища при поверхневому нанесенні, пероральному чи парентеральному введенні.

Цього недоліку можна легко позбутись шляхом модифікування поверхні нанооб'єктів та екранування хімічної суті вихідної речовини наночастинок, убезпечуючи від контактування з біорідинами та тканинами організму, але зберігаючи їх фізичні властивості, зокрема, магнітні, термічні та спектральні здатності.

Таким чином можливо розширити спектр застосування наноконструктивних матеріалів і, зокрема, використовувати їх як чутливі тестсистеми для виявлення і вимірювання активності біоактивних сполук та експресдіагностування поширених або рідкісних захворювань, для прицільного транспортування лікарських препаратів в органи і місця виникнення чи наявності патологій, для стимулювання імунної системи організму та як адюванти вакцинотерапій, для збільшення абсорбції та випромінювання різних видів енергії в окремих органах та клітинах, для покращення адгезії штучних імплантів та полегшення і прискорення відновлюваності тканин організму тощо. Особливої важливості останнім часом набуває використання власних здатностей організму до здолання патологій, часто погановиліковних, за допомогою власної імунної системи за рахунок стимулювання імунної відповіді.

Таким чином, постає завдання пошуку нових ефективних імуно стимулювальних препаратів, здатних самотійно, за рахунок власних сил організму пригнічувати розвиток хвороби, що особливо актуально при лікуванні метастазів при онкопатологіях. Окрім того, такі препарати, у вигляді наноконструктивів з розвиненою поверхнею, можуть слугувати матрицями для транспортування біоактивних агентів у місця патологій за рахунок ефекту ППУ (підвищеної проникності і утримування). Поєднання імуномодуляторів і хіміотерапевтичних лікарських засобів поруч з прицільною доставкою нанопрепаратів у місця патологій може дати додатковий лікувальний ефект в терапії злоякісних новоутворень і метастазів пухлин. Розгляду можливостей неорганічних нанобіотехнологій при лікуванні різних патологічних станів і присвячено доповідь.

**ВЛАСТИВОСТІ ФТОРЦИРКОНАТНОГО СКЛА ZBNL, В ЯКОМУ
ФТОРИДИ БАРІЮ (ЛАНТАНУ) ЧАСТКОВО АБО ПОВНІСТЮ
ЗАМІЩЕНО ДИФТОРИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ**

Іваненко О.П., Омельчук А.О.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
України, проспект Академіка Палладіна, 32/34, 03142, м. Київ–142,
Україна*

ivanenko@ionc.kiev.ua

Фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям мають перспективи використання при створенні нових оптичних матеріалів. Так, наприклад, фториди самарію, європію, тулію та ітербію нижчих ступенів окиснення використовують у фторидному оптичному склі, яке має високу прозорість в УФ, видимій та ІЧ-областях спектру, концентраторах сонячної енергії, люмінофорах, матеріалах запам'ятовуючих пристроїв, низькотемпературних волоконних лазерах.

В даному повідомленні приведені результати досліджень фторцирконатного скла (ZBNL) (мол.%): ZrF₄(53,5), NaF(20), BaF₂(20), LaF₃(6,5) (ч.д.а.), в якому фториди лантану чи барію частково або повністю заміщені LnF₂, де Ln = Sm, Eu, Yb. Заміщення фторидів лантану та барію проводили на всьому концентраційному проміжку. Синтезовані зразки скла із самарієм та європієм прозорі та безбарвні, з ітербієм – прозорі, зеленого кольору, інтенсивність якого збільшувалась із збільшенням вмісту лантаноїду в склі. Стійкість синтезованих зразків до кристалізації досліджували методом диференційно-термічного аналізу. Із отриманих даних розраховували критерій Грубі за допомогою якого встановлено, що найбільш стійким до кристалізації є скло, в якому 2,0 мол.% LaF₃ заміщено EuF_{2,11} та 5,0 мол.% BaF₂ заміщено SmF_{2,07}. Доказом присутності в склі лантаноїдів із ступенем окиснення +2 слугували електронні спектри дифузного відбиття, на яких реєструються інтенсивні смуги в області 200÷400 нм, обумовлені 4f–5d електронними переходами в іонах Ln²⁺.

На відміну від вихідних зразків скла, синтезовані зразки, що містять дифториди лантаноїдів проявляють здатність до фотолюмінесценції. На спектрах люмінесценції в області 400-580 нм реєструються смуги, характерні для електронних переходів 5d-4f в іонах РЗЕ із ступенем окиснення 2+ {(400-500) для іонів Sm²⁺ (⁵D₀ → ⁷F₀); (420-490) для Eu²⁺ (⁴F_{3/2} → ⁴I_{1/2}) та (400-580) нм для іонів Yb²⁺ (²F_{7/2} → ¹S₀)}. Досліджено люмінесценцію скла з тулієм наступного складу (мол.%): ZrF₄(53,5)–NaF(20)–BaF₂(20)–LaF₃(3,5)–TmF_{2,4}(3), на спектрі реєструються смуги характерні для іона Tm²⁺ 1097, 1100 нм (²F_{5/2} → ²F_{7/2}) та 450 нм (³H₆ → ³F₄). ІЧ-край пропускання синтезованих зразків скла, що містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення складає 8-9 мкм.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО И SO₂ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Раскола Л.А., Джига А.М.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 65082,

ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина

kiosetatyana@gmail.com

В результате проведенных нами исследований была показана перспективность применения нанесенных металлокомплексных соединений в качестве катализаторов низкотемпературных реакций окисления низких концентраций СО и SO₂, представляющих опасность для человека. Себестоимость таких катализаторов можно было существенно снизить, применяя вместо дорогих искусственных носителей природные сорбенты Украины.

Нами установлено, что носителями могут служить каркасные (клинотилолит (П-Кл)) и слоистые (бентонит (П-Бент)) алюмосиликаты, а также дисперсные кремнеземы, например, трепел (П Тр). Все природные сорбенты являются полифазными, а преобладающие в их составе фазы, определяется природой сорбента. Так, П-Кл наряду с основной фазой клинотилолита, содержит α-кварц, Fe₂O₃, примеси морденита (Морд). П-Тр состоит из трех модификаций кварца – α-кварц, β-кристобалит, α-тридимит, в П-Бент, кроме основной фазы монтмориллонита (Монт), содержатся α-кварц, β-кристобалит, α-тридимит и кальцит. Такой носитель, как природный базальтовый туф практически является смесью вышеперечисленных сорбентов, так как содержит Монт, Морд, Кл, α-SiO₂, Fe₂O₃, и другие. Ограниченное использование природных сорбентов в качестве носителей активной составляющей катализаторов обусловлено тем, что соотношение фаз в них колеблется в зависимости от месторождения, глубины залегания, части пласта, приводя к неоднородности физико-химических свойств поверхности, обуславливающих разную каталитическую активность сложных композиций получаемых на их основе. В этой связи нами разработаны физико-химические критерии для предварительной оценки возможности применения природного сорбента в качестве носителей металлокомплексных соединений и прогнозирования каталитической активности новых композиций, а также способы целенаправленного изменения состава и свойств поверхности природных сорбентов для получения каталитических композиций, наиболее активных в реакциях низкотемпературного окисления СО и SO₂ кислородом воздуха.

Оценена возможность применения новых каталитических композиций в средствах индивидуальной защиты органов дыхания от монооксида углерода и диоксида серы.

ФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ, СЕНСОРНИХ ТА ЕЛЕКТРОХРОМНИХ СИСТЕМ

Колбасов Г.Я.

*Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
kolbasov@ionc.kiev.ua*

На даний час проводяться інтенсивні дослідження електрокаталітичних та фотокаталітичних властивостей матеріалів на основі нанорозмірних напівпровідникових та металевих частинок, що пов'язано з їх високою каталітичною активністю у багатьох хімічних реакціях. Було встановлено, що включення до складу наноструктур на основі цих матеріалів таких нановуглецевих структур, як фулерени та нанотрубки, може поліпшувати у низці випадків їх електрокаталітичні та фотокаталітичні властивості.

Для використання в альтернативній енергетиці, сенсорних та електрохромних системах нами синтезовано ряд матеріалів, нанокompatитів і гетероструктур з використанням низькотемпературних методів синтезу, що характеризуються відносною простотою і низькою собівартістю отримання матеріалів, таких як електрохімічний синтез, зокрема, імпульсний електроліз, золь-гель метод, фотоелектрохімічний метод, а також ряд хімічних методів; ці матеріали були отримані в основному у вигляді плівок і електродних структур. Так, отримані фоточутливі плівки і гетероструктури на основі ряду напівпровідникових сполук типу A_2B_6 і A_3B_5 , на поверхні яких формувалися квантові точки напівпровідників або металів, фоточутливі плівки ванадатов вісмуту і міді, а також створені композити на їх основі, що містять оксид графену і відновлений оксид графену, які перспективні для використання в електрохімічних системах для отримання і акумулювання «сонячного» водню. Синтезовані плівки і гібридні матеріали на основі ряду оксидів металів (W, Mo, V, Ni), модифіковані барвниками, що проявляють окисно-відновні властивості, і наночастинками металів, для використання в електрохромних стеклах та індикаторах, а також у оптичних сенсорах газів, чутливість та швидкодія яких перевершили відомі аналоги. Синтезовані також плівки на основі наночасток діоксиду Ti, допованого рідкоземельними елементами, які показали високі характеристики при їх використанні у електрохімічних мультисенсорах кисню та токсичних елементів, розчинених у біологічних рідинах. Плівки нестехіометричних наноструктурованих оксидних сполук Co та Cr, доповані літієм, були використані нами як електродні матеріали в літєвих джерелах струму, а нанокompatити на основі графену і оксидів та сульфідів вольфраму, молібдену і кадмію - як електродні матеріали для відновлення кисню і водню.

**РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ РЕНИЯ ИЗ
СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АНИОНИТОМ АМР**

Коровин В.Ю.¹, Погорелов Ю.Н.², Зонтов А.В.³, Зонтова Л.В.³

¹*Институт геотехнической механики НАН Украины, Днепр, Украина,*

²*Днепропетровский государственный технический университет, Каменское,
Украина*

³*Государственное предприятие «Смолы», Каменское, Украина
sorbent2005@ukr.net; dpsmoly@gmail.com*

Представлены результаты исследования сорбции рения из сернокислых растворов макропористым анионитом АМР производства ГП «Смолы» с функциональными группами слабой основности (вторичный амин) на основе стирол-дивинилбензольного сополимера.

Изучено равновесие сорбции рения из модельного раствора перрената аммония с содержанием серной кислоты 1 моль/дм³ при времени контакта 24 часа и температуре 20±2°С. Приведены результаты обработки изотерм сорбции уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра (в линеаризованном виде), а также обобщенным уравнением Ленгмюра–Фрейндлиха. Установлено, что в изученном диапазоне концентрации рения 1-700 мг/дм³ обобщенное уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха описывает экспериментальные данные с наиболее высоким коэффициентом корреляции ($R^2=0,9995$) и имеет следующие характеристики: максимальная емкость (q_m)=552,5 мг/г, константа (K_{LF})= $1,421 \times 10^{-2}$ дм³/мг, фактор гетерогенности (n_{LF})=0,6827.

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции рения при соотношении Т:Ж = 1:200 в течение 24 часов и температуре 20±2°С из модельного раствора перрената аммония с концентрацией рения 1,006 г/дм³ и серной кислоты 1 моль/дм³. Количественное описание кинетики сорбции рения с помощью моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича в линеаризованном виде показало, что модель псевдо-второго порядка наиболее адекватно описывает кинетику сорбции ($R^2=0,9986$). Величина константы скорости k_2 для модели псевдо-второго порядка составляет $1,102 \times 10^{-4}$ г/(мг×мин). Эффективный коэффициент диффузии рассчитанный по времени полупревращения ($\tau_{0,5}=47,7$ мин) составляет $D=2,082 \times 10^{-12}$ м²/с.

Исследование десорбции рения из анионита АМР растворами аммиака показало, что рений практически полностью десорбируется из смолы, что позволяет использовать анионит АМР для извлечения рения из растворов промывной серной кислоты систем мокрого пылегазоулавливания при пиromеталлургической переработке медных концентратов и других кислых промышленных растворов.

**GALLIUM CHLORIDE SOLVATOCOMPLEXES IN FORMAMIDE:
AB INITIO MD AND QUANTUM CHEMISTRY STUDY**

Korsun O.M.¹, Alves W.A.², Kalugin O.N.¹

¹*Department of Inorganic Chemistry, Chemistry Faculty,*

V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

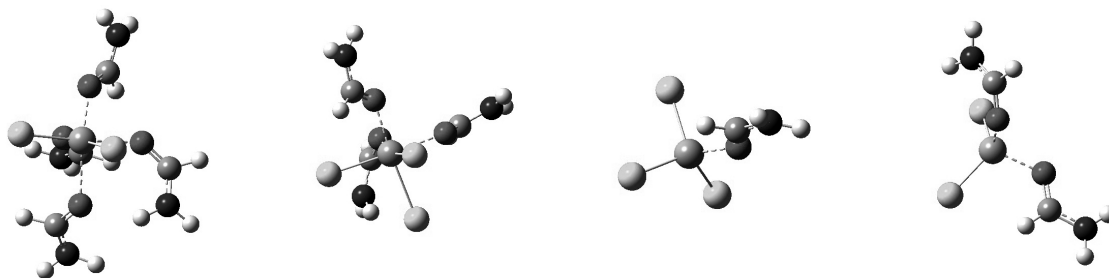
²*Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química,*

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

oleksandr.korsun@gmail.com

Recently, a number of the MCl_3 salts in solutions of formamide (FA) have been comprehensively investigated using IR and Raman spectroscopy.^{1,2} It was indicated that attempt to correlate a high charge and/or electronic structure of the metal ions to their preference for the coordination site of FA molecules is still a question to be clarified. For instance, vibrational spectra of the $AlCl_3$ and $GaCl_3$ solutions unexpectedly showed upshifts for both CO- and CN-stretching bands as compare with salts of the many other triple-charged metal ions in FA.

In our study we perform *ab initio* Molecular Dynamics (MD) simulations of 1.0 mol kg^{-1} $GaCl_3$ solutions in FA using Born-Oppenheimer MD approach.³ It was found that both four- and six-coordinated $[GaCl_n(FA)_m]$ solvatocomplexes among which both positively single-charged and neutral species are dynamically stable (Figure 1). Internal structures of gallium-based complexes were analyzed in terms of the radial distribution functions and running coordination numbers.⁴ For interpretation of the recently obtained IR and Raman spectra an additional quantum-chemical calculations for the all dynamically stable solvatocomplexes along with the FA molecule, $(FA)_2$ dimer and $[GaCl_4]^-$ complex were carried out.



cis- $[GaCl_2(FA)_4]^+$ *fac*- $[GaCl_3(FA)_3]$ $[GaCl_3(FA)]$ $[GaCl_2(FA)_2]^+$

Figure 1. Instantaneous configurations of the $[GaCl_n(FA)_m]$ solvatocomplexes

References

1. Campos, T. B. C.; Alves, W. A. *Vib. Spectrosc.* **2016**, *85*, 134-138.
2. Campos, T. B. C.; da Silva, E. F.; Alves, W. A. *Vib. Spectrosc.* **2013**, *65*, 24-27.
3. CPMD V3.13.2, Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
4. Brehm, M.; Kirchner, B. J. *Chem. Inf. Model.* **2011**, *51*, 2007-2023.

Ni(OH)₂ OBTAINING BY HIGH-TEMPERATURE TWO-STEP SYNTHESIS WITH THE NANOCARBON AS A PROMOTER
 Kovalenko V.^{1,2}, Kotok V.^{1,2}, Sykchin A.², Schegolkov A.³, Burkov A.²,
 Anachenko B.², Baskevich A.¹, Henn F.⁴, Mehdi A.⁴, Deabate S.⁴,
 Bantigneis J.-L.⁴

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

²*Vyatka State University, Kirov, Russian Federation*

³*Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation*

⁴*Université de Montpellier, Montpellier, France*

vadimchem@gmail.com

Nickel hydroxide is widely used as an active substance of hybrid supercapacitors. Composite materials “Ni(OH)₂– nanocarbon material” are the most perspectives for supercapacitor using [1]. Nickel hydroxide with high crystallinity has lower capacity, but higher cycling stability and lower capacity lost [2]. Therefore, primary aim of this research was the synthesis of composite “high crystalline Ni(OH)₂ – nanocarbon”. High temperature two-step synthesis [3] was used as a basic method: first step – synthesis of sodium nickelate from high concentrated solution of nickel perchlorate and sodium hydroxide at 140°C during 24 h; second step – hydrolysis of sodium nickelate at 170°C during 18 h with Ni(OH)₂ obtaining. For method modification, addition of nanocarbon material G184-A1 into alkali solution before first step has been proposed. But during synthesis it was detected that in the second stage nanocarbon separated from hydroxide. Also it was shown that nickel hydroxide, synthesized with nanocarbon presence, is ultrahigh crystalline β-Ni(OH)₂. It was concluded that nanocarbon G184-A1 during first step play a role of promoter, i.e nuclear centers for nickelate crystal growing. During hydrolysis sodium nickelate transformed to Ni(OH)₂ by the solid-state reaction. As a result of this reaction, nanocarbon separated from hydroxide precipitate and can be remove and reuse.

High electrochemical activity of Ni(OH)₂, synthesized by two-step high temperature synthesis in the presence of nanocarbone has been shown by cycling voltammetry. Result of galvanostatic charge-discharge cycling shown high C_{spec}, E_{spec} and P_{spec}: i=10 mA/cm² – 487.7 F/g, 117.8 Watt·h/kg and 6158 Watt/kg; i=120 mA/cm² – 239.7 F/g, 70.8 Watt·h/kg and 7338 Watt/kg.

[1] Cui-Hong Z., Xin L., Zhi-Dao C., Zhen-Fei W. Excellent supercapacitive performance of a reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ composite synthesized by a facile hydrothermal route. J. Cent. South Univ., 2014, 21, 2596–2603.

[2] Kovalenko V., Kotok V., Bolotin A. Definition of factors influencing on Ni(OH)₂ electrochemical characteristics for supercapacitors. EasternEurope Journal of Enterprise Technology, 2016, 5/6(83), 17-22.

[3] Kovalenko, V.L., Kotok, V.A., Sykchin, A.S., et al. Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications. J of Solid State Electrochem., 2017, 21, 683–691.

МАТЕРІАЛИ З ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ ДЛЯ ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ

Кучерів О.І.^{1,2}, Олійник В.В.³, Ротару А.⁴, Загородній В.В.³, Лаунець В.Л.³,
Фрицький І.О.^{1,2}, Гуральський І.О.^{1,2}

¹Хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, вул. Володимирська, 64/13, Київ, Україна

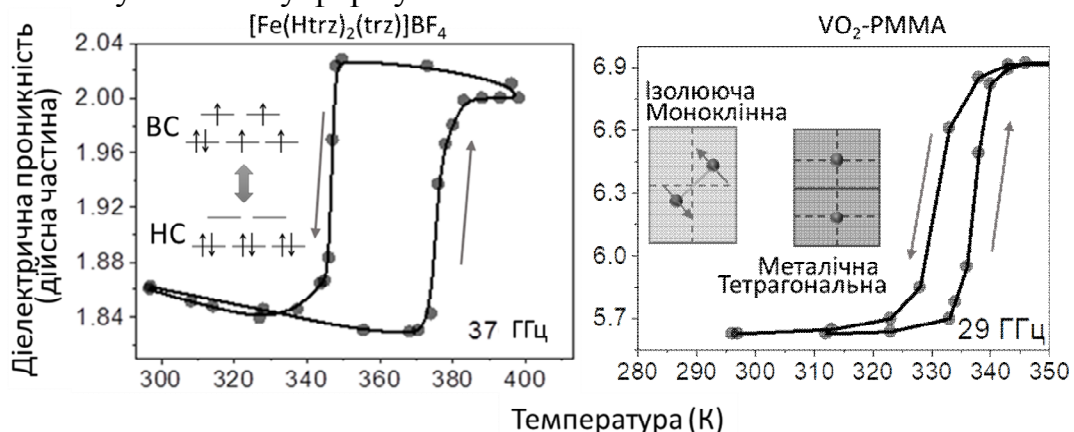
²ТОВ «НВП «Укрооргсинтез», 02002, Київ, вул. Червоноткацька, 67

³ФРЕКС, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, вул. Володимирська, 64/13, Київ, Україна

⁴Університет Штефана чел Маре, вул. Університаті, 13, Сучава, Румунія
olesia.kucheriv@univ.kiev.ua

В останні роки спостерігається інтенсивне використання обладнання, що функціонує у радіочастотному діапазоні випромінення. Висока розповсюдженість приладів такого типу викликала різку потребу у розробці поглиначів та перемикачів електромагнітного випромінення[1].

У даній роботі представлено метод перемикання радіочастотного випромінення за допомогою матеріалів двох типів, які характеризуються наявністю фазового переходу першого роду: 1) матеріали зі спіновим переходом (СП)[2]; 2) композитні матеріали на основі полімеру та оксиду ванадію[3]. Координаційні сполуки зі СП є групою речовин, які можуть перемикатися за рахунок зміни температури або тиску, магнітного поля, світлового опромінення або ефекту гостей молекул. СП в свою чергу призводить до зміни повного набору фізичних та хімічних властивостей даних координаційних сполук. В той самий час, перспективною речовиною для розробки мікрохвильових перемикачів є оксид ванадію(IV), визначною властивістю даного матеріалу є наявність фазового переходу першого роду, у процесі якого при зміні температури матеріал переходить з металічної у ізолюючу форму.



[1] С.М. Watts, X. Liu, W.J. Padilla, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, OP98–OP120.

[2] О.І. Кучерів, В.В. Олійник, В.В. Загородній, В.Л. Лаунець, І.А. Гуральський, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 38334.

[3] М. Nakano, К. Shibuya, D. Okuyama, *Nature*, **2012**, 487, 459–462.

**ATOMISTIC SIMULATIONS OF
POLYMER-PROTECTED SILVER NANOPARTICLES**

Kyrychenko A.V., Blazhynska M.M., Slavgorodska M.V., Kalugin O.N.
V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine
a.v.kyrychenko@karazin.ua

Silver nanoparticles (AgNPs) are utilized in a variety of applications, ranging from chemistry to medicine. In order to improve their stability they are often protected with various synthetic coatings composed of organic ligands or polymers, which also modulate their surface properties and functionalities. However, to explore chemical diversity of such hybrid inorganic/organic nanomaterials there is a need for computational modeling and simulation methodologies, which enables rapid testing of theoretical predictions or understanding of complex experimental data at relatively low cost.

In this work we summarize our recent progress in atomistic molecular dynamics (MD) simulations of silver nanoparticles protected by various organic polymers with tunable functionalities. Atomistic modeling of coating of quasi-spherical AgNPs with water-soluble non-ionizable polymers, such as *poly(N-vinylpyrrolidone)* (PVP) and *poly(vinyl alcohol)* (PVA) allows us to characterize physico-chemical principles that govern adsorption of these polymers onto the crystalline silver surface [1,2]. We found that their water-protecting efficiency towards AgNPs correlates well with the length of the polymer chain and may be quantitatively approximated by well-known adsorption isotherm equations, allowing us to extrapolate the saturated coverage of a silver nanoparticle of a given diameter [2]. Stimuli-responsive polymers, also called “smart” polymers, can provide a promising alternative to conventional polymers, such as PVP and PVA, because of their capability to response to a small variation of pH or temperature by making a great change in their physical properties, such as solubility and conformation. Our atomistic modeling demonstrates that the adsorption behavior of poly(acrylic acid) (PAA) and *poly(2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate)* (PDMAEMA) depends strongly on their degree of protonation. At the neutral state, similarly to non-ionizable polymers, they collapse and adsorb onto the AgNP surface through weak non-covalent interactions. However, pH-dependent charging of side-chain functional groups, leads to stretching of the polymer chain and decreasing of a degree of polymer-nanoparticle interactions. In summary: our atomistic simulations of polymer-protected AgNPs provide a new insight for the rational design of novel “smart” nanomaterials and devices.

[1] A. Kyrychenko, O.M. Korsun, I.I. Gubin, S.M. Kovalenko, O.N. Kalugin, *J. Phys. Chem. C* **119**, 7888-7899 (2015).

[2] A. Kyrychenko, D.A. Pasko, O.N. Kalugin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8742-8756 (2017).

**NANOCARBON STRUCTURES IN LIQUID PHASE:
STATE AND REGULARITIES OF COAGULATION
IN WATER AND ORGANIC SOLVENTS**

Mchedlov-Petrosyan N.O.

V. N. Karazin Kharkov National University, Kharkov, 61022, Ukraine

mchedlov@karazin.ua

This report is aimed to disclose some new features of fullerenes and nanodiamonds in solution. The publications devoted to colloidal solutions of fullerenes in water are large in number. Despite different methods of preparation, some important features of fullerene hydrosols are similar. Among them are the negative charge of particles and the hydrophobic nature of the colloidal system. The most probable reason of the negative charge is the adsorption of the HO^- ion by the electrophilic fullerene. Besides inorganic electrolytes, cationic dyes readily coagulate the C_{60} hydrosols via the adsorption, i.e., neutralization mechanism. In the report, new results obtained by different research groups are compared.

Also, the hydrosols formed by water-insoluble C_{60} and water soluble $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ are opposed. A number of similar features are elucidated despite dramatic difference in solubility of initial compounds in water.

In polar solvents, fullerenes also form colloids. However, the coagulation via electrolytes is still poorly explored. Our studies filled this gap to some extent. In acetonitrile and other non-hydrogen bond donor solvents, the origin of the negative charge of species is formation of ion-radicals. The coagulation of C_{60} organosols by HClO_4 , NaClO_4 , and other perchlorates and nitrates in acetonitrile and its mixture with benzene, as well as in methanol obeys the Schulze–Hardy rule. The values of the critical coagulation concentration allowed attempting to estimate the Hamaker constant for C_{60} using the DLVO approach. A new effect of overcharging of colloidal species via adsorption of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and La^{3+} is revealed.

The state of C_{60} in toluene–methanol mixtures and some other solvents was studied within the range of fullerene concentrations from 4×10^{-7} to 4×10^{-5} M. The variations in the particle size from ca. 200–500 to ca. 1 nm, as followed up using the dynamic light scattering method, were compared with the UV–vis absorption spectra.

Another nanocarbon system discussed in this report is the hydrosol of detonated nanodiamond. Here, the charge of colloidal species may be either negative or positive. The regularities of coagulation via inorganic electrolytes and interaction with organic dyes are considered taking into account the interfacial chemistries and the origin of the charge of colloidal particles.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭТИХ СИСТЕМ

Михалёва Е.А., Павлишук В.В.

*Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки 31, Киев, 03028, Украина
elenaamikhalyova@gmail.com*

Люминесцентные материалы находят все более широкое применение в различных областях электронной техники и медицины, что приводит к повышению требований к таким характеристикам эмиссии, как интенсивность и квантовый выход, чистота и воспроизводимость цвета, а также желательным является охват широкого спектрального диапазона. Комплексы лантаноидов рассматриваются, как один из перспективных классов веществ для создания люминесцентных материалов благодаря электронному строению этих ионов, обеспечивающих точную цвето-передачу. Поэтому предсказание и варьирование характеристик эмиссии таких соединений является актуальной задачей.

Целью данной работы был поиск подходов к управлению люминесцентными свойствами систем на основе комплексов Ln^{3+} . Получены как индивидуальные координационные соединения Ln^{3+} , так и системы переменного состава, на основе пористого координационного полимера Eu^{3+} (Eu^{3+} -ПКП), проявляющего металл-центрированную эмиссию; изучено влияние на люминесцентные свойства молекулярного строения полученных комплексов и введения «гостей» в Eu^{3+} -ПКП.

Показано, что в комплексах Eu^{3+} и Tb^{3+} увеличение числа конденсированных колец в 3-арилацетилацетонатных лигандах приводит к понижению энергии триплетного уровня этого лиганда, что обуславливает изменение центра излучения, переход от металл- к лиганд-центрированной эмиссии и переключение цвета люминесценции с красного (Eu^{3+}) или зеленого (Tb^{3+}), на сине-фиолетовый, а в случае изученных полиядерных комплексов Dy^{3+} и Tb^{3+} с увеличением длины мостикового лиганда наблюдается тенденция к повышению квантового выхода эмиссии. В системах переменного состава на основе Eu^{3+} -ПКП найдено, что наночастицы CeO_2 выступают медиатором переноса энергии, что приводит к повышению квантового выхода эмиссии Eu^{3+} более, чем в 4 раза, а введение люминесцирующих «гостей» в поры Eu^{3+} -ПКП позволяет (в зависимости от «гостя») как повысить интенсивность эмиссии Eu^{3+} , так и изменить люминесценцию на «гостевую».

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке совместного проекта трехстороннего сотрудничества (Trilateral Partnerships) Фонда VolkswagenStiftung между исследователями Украины, России и Германии (номер проекта 90343) и проекта целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» (договора № 9-17, 9-18).

**СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ТА ПЕРСПЕКТИВИ НАУКОВИХ
ДОСЛІДЖЕНЬ В ОБЛАСТІ ФІЗИКО-НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ**

Огенко В.М.

*Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ, Україна
ogenko@ionc.kiev.ua*

Розглянуто розвиток сучасної фізико-неорганічної хімії, передбачений в прогнозних публікаціях академіка НАН України С.В. Волкова [1] «неорганическая химия стала преимущественно физико-неорганической по своей идеологии, методам исследования, технологической направленности» на прикладі досліджень та перспектив використання вуглецевих наноматеріалів (research eu, N 70, March 2018) “The Dawn of the Graphene Age”.

Будуть обговорені проекти з використанням графенів, що вже виконуються в Євросоюзі, а, також, перспективні проекти, зокрема: магнітні сенсори, прилади спінтроники, багатовантажні дирижаблі, графен-бор нанотрубки для електроніки без використання напівпровідників, 160 гігабайтна графен-танталова пам'ять, що потребує в 100 раз менше енергії, покращене графенами вай-фай обладнання до швидкості передачі 10 гігагерц, графенові електроди, що можуть бути імплантовані в мозок, графенові лінкори, графенові сита, що здатні вилучати сіль з морської води. Графени, згорнуті в трубки, мають багато застосувань, в тому числі, в якості електричних кабелів та проводів, ємностей для зберігання водню, сонячних комірок та акумуляторів.

Також будуть наведені приклади унікального розвитку можливостей фундаментальних досліджень в візуалізації зображень окремих молекул методом TERS–підсилене на кінчику кантилевера ближньопольове Рамановське розсіювання, та в електрокаталізі за рахунок допущення границі розподілу фаз широкодоступними гетероатомами (без використання благородних металів).

Обговорюється теза, що ринок графену не сировина, а технології на його основі та патенти. Буде наведено досвід патентування власних розробок, що отримані в рамках виконання бюджетних тем, ознайомлення з наявним науковим обладнанням центру ЕСХА та планами розвитку досліджень для можливого «комплексування».

1. С.В. Волков. Избранные заметки и зарисовки современной химии. - К. : Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2015. - 191.

ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ-АНІОНІВ В ПІДКИСЛЕНИХ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНИХ РОЗЧИНАХ, СИНТЕЗ ДЕКАВОЛЬФРАМАТІВ

Розанцев Г.М.¹, Радіо С.В.¹, Пойманова О.Ю.²

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця,

²Донецький національний університет, Донецьк, Україна

g.rozantsev@donnu.edu.ua

Акваполівольфрамат-аніони утворюються в результаті поліконденсації в підкислених розчинах мономерного WO_4^{2-} , а склад аніонів залежить від середовища, в якому відбувається самозбірка. Найважливішим в останньому є кислотність $Z = \frac{c(H^+)}{c(WO_4^{2-})}$ та характеристики розчинника, такі як полярність, n – акцепторна основність (β), n – донорна кислотність (α), діелектрична проникливість (ξ).

Варіація цих величин дозволяє стабілізувати в розчині конкретний ізополіаніон (ІПВА) та створювати оптимальні умови синтезу солей. Основним прийомом для визначення стану ІПВА є математичне моделювання, яке в програмі CLINP-2.1 здійснюється методом quasi-Newton, і було реалізовано для результатів потенціометричного титрування в системі $WO_4^{2-} - H^+ - (H_2O + ДМСО)$, при $\varphi_{ДМСО} = 0 - 50$ об.%, $C_{WO_4^{2-}} = 10^{-2}$ моль/л, іонна сила $I_{NaCl} = 0,1-0,5$ моль/л.

Підібрану адекватну експериментальну модель комплексоутворення, розраховано концентраційні та термодинамічні (метод Пітцера) константи утворення, побудовані діаграми розподілу аніонів в інтервалі $Z = 0 \div 2,5$.

Показано квазістаціонарну $\left(\frac{dc}{dz}\right) = 0$ поведінку аніону $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ при утворенні $[H_aW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-a)-}$ та $H_aW_zO_{24}^{(6-a)-}$, ($a \leq 1$) та пояснено незвичайні переходи між додека- та гепта-формами в залежності від ефективного заряду аніону та полярності розчинника. Підтверджено стабілізуючу дію органічного розчинника на декавольфрамат-аніон $W_{12}O_{32}^{4-}$, який у водному середовищі існує тільки за концентрації $C_{WO_4^{2-}} > 0,1$ моль/л, а у водно-органічному – при будь-якій $C_{WO_4^{2-}}$ та $\varphi_{ДМСО}$. Методом Камлета-Гафта показано залежність констант утворення ІПВА від характеристик розчинника у вигляді рівнянь типу:

$$\lg Kw_{10}O_{32}^{4-} = 22551\pi + 498\alpha - 10336\beta - 130\xi - 9749.$$

Виявлено, що ефективність впливу різних характеристик ($H_2O + ДМСО$) та K . ІПВА зменшується в ряду $\pi > \xi > \beta \approx \alpha$, крім $W_{12}O_{32}^{4-}$: $\xi > \beta > \pi > \alpha$. Великий вплив, в першу чергу β , і пояснює стабілізацію саме декайону в змішаному розчиннику.

Розроблено методики синтезу, одержано та структурно охарактеризовано ряд декавольфраматів з Me^{2+} катіонами.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ТА ШВИДКОСТІ
ВИВІЛЬНЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III)
З ШАРУВАТИХ НАНОЧАСТОК ЦИРКОНІЙ ГІДРОФОСФАТУ**

Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В.

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет",

пр. Гагаріна 8, м. Дніпро, Україна

n.kolesova1993@gmail.com

У роботі описано процес інтрекаляції та швидкість вивільнення біологічно активних комплексних сполук диренію(III) представників усіх структурних типів до наночарів цирконій гідрофосфату (ZrP). Комплексні сполуки диренію(III) проявляють широкий спектр біологічної активності, найголовнішою з яких є протипухлинна дія. ZrP – неорганічний шаруватий матеріал, перспективний для використання носій лікарських препаратів за рахунок можливості націленої та рН-селективної доставки до клітини-мішені.

Процес інтрекаляції проводили прямим перемішуванням ZrP та комплексної сполуки в середовищі розчинника у мольному співвідношенні речовина/ZrP 1/5 та 1/30. Для висушеного продукту інтрекаляції визначали відсоток включення активної речовини, який склав: для цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатів диренію(III) – 39% та 10,6%, транс-тетрахлороди- μ -карбоксилатів диренію(III) – 3,2% та 1,5%, трихлоротри- μ -карбоксилатів диренію(III) – 2,6% та 0,6%, дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) – 8,6% та 1,2% для мольних співвідношень 1/5 та 1/30 відповідно.

Експеримент з контролю за швидкістю вивільнення було здійснено в рідині, що імітує середовище плазми крові людини (рН=7,4) та в рідині, що імітує середовище клітини пухлини (рН=4,5). Вивільнення активної речовини для наночасток, навантажених кожним із структурних типів, відбувається в діапазоні 5-8,5 годин при рН=7,4 та за 2,5-4 години при рН=4,5. Крім того, при рН=7,4 вивільнюється лише 60-65% речовини, в той час як при рН=4,5 вивільнюється 100% речовини. Такі дані доводять можливість рН-селективної доставки та повного вивільнення активної речовини з отриманих наночасток саме в ракових клітинах.

Результати проведених досліджень дозволяють зробити висновок про успішну інтрекаляцію комплексних сполук диренію(III) до наночарів ZrP. Отримані наночастки перспективні для використання у нанотерапії раку з рН-селективною доставкою до клітини-мішені.

МЕТАНСУЛЬФОНАТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОКСИДНИХ ПОРОШКОВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Верещак В.Г., Сорочкіна К.О., Валеев Д.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

vereschak@bigmir.net

Порошкові оксидні матеріали, що використовуються в багатьох галузях, повинні відповідати високим вимогам щодо чистоти, стехіометричного та фазового складу, розміру частинок та гомогенності.

Сучасні тенденції матеріалознавства передбачають використання в якості вихідних матеріалів нанорозмірних оксидних порошоків (<100 нм), які зазвичай отримують шляхом термолізу кислих оксигенвмісних неорганічних солей металів (нітратів, сульфатів, карбонатів) або їх гідроксидів. Одним із способів отримання нанорозмірних оксидів порошоків є використання металоорганічних сполук з наступним їх гідролізом, термогідролізом або звичайним термічним розкладанням.

Перспективними органічними сполуками для одержання нанорозмірних порошоків простих та складних окислів різного функціонального призначення є солі метансульфонової кислоти ($2\text{MeCH}_3\text{SO}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MeO} + \text{CO}_2 + \text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$). У зв'язку з тим, що хімія та технологія метанусульфонатів, особливо елементів II-IV груп, недостатньо відображені в науковій літературі, на кафедрі технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» були проведені дослідження щодо методів одержання, фізико-хімічних властивостей та практичного застосування метанусульфонатів елементів II-IV груп, зокрема Zr, Ti, Hf, Fe, Ni, Ce та ін.

Встановлено, що більшість метансульфонатів елементів II-IV груп добре розчинні у воді та простих спиртах. Вони продемонстрували тенденцію до процесів полімеризації та утворення плівок, що дозволяє використовувати їх для одержання оксидних наноплівки на твердій поверхні з різним функціональним призначенням. Більша частина метанусульфонатів має низьку температуру розкладання (350-450 °C), а при термічному розкладі в кисневому середовищі утворюються оксиди з розміром частинок 10-50 нм.

Важливою перевагою використання метансульфонатів, як органічних прекурсорів, є отримання комплексних оксидів різного хімічного і фазового складу (тверді розчини, шпінелі, перовскіти, гранати) та функціонального призначення (високоміцна кераміка, феріти, каталізатори, адсорбенти).

**КОМПОЗИТИ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДІВ 3d МЕТАЛІВ І
ГРАФЕНОПОДІБНОГО ВУГЛЕЦЮ НА ПОРИСТИХ НОСІЯХ ЯК
КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНУ**

Асаула В.М.¹, Парійська О.О.¹, Рябухін С.В.², Гавриленко К.С.²,
Волочнюк Д.М.^{2,3}, Колотілов С.В.¹

¹*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Київ, Україна*

²*ТОВ «Науково-Виробниче підприємство «Єнамін», Київ, Україна*

³*Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна
vitaliy.asaula@gmail.com*

Реакції каталітичного гідрування широко використовуються в сучасній органічній хімії і хімічному виробництві для одержання компонентів лікарських препаратів, активних речовин для захисту рослин тощо. У переважній більшості випадків такі процеси проходять за участю каталізаторів, що містять паладій, платину тощо. Актуальною задачею сучасної фізико-неорганічної хімії є одержання нових матеріалів, які б проявляли високу каталітичну активність в процесах гідрування органічних сполук і при цьому не містили б благородних металів.

Мета цієї роботи полягала в розробці методу одержання композитів нанорозмірних оксидів 3d металів і графеноподібного вуглецю на пористих носіях та дослідженні впливу їх складу і будови на каталітичну активність в реакції гідрування хіноліну.

Шляхом піролізу координаційних сполук Co(II), Ni(II) з лігандами, що містять велику кількість вуглецю, нанесених на SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ та вуглець, одержано композити графеноподібного вуглецю, допованого азотом, що містять, за даними рентгенофазового аналізу, оксиди Co, Ni або Co/Ni. Методом трансмісійної електронної мікроскопії показано, що композит Co/C/SiO₂ містить вуглецеві структури з розміром окремих елементів порядку 10 нм, а Co/C/Al₂O₃ містить пластинки розміром біля 50 нм і товщиною біля 10 нм. За даними спектрів комбінаційного розсіювання можна зробити висновок, що графеноподібні компоненти одержаних композитів мають не менше 8 вуглецевих моношарів. Методом динамічного розсіювання світла суспензії вуглецевої складової зразка Co/C/SiO₂ (зразок після розчинення SiO₂ в HF) встановлено, що така суспензія містить частинки розміром 80-120 нм, а також агрегати більшого розміру (сотні нм).

Показано, що досліджені композити є каталітично активними в процесі гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну. За тиску 5 МПа і температури 150°C вихід тетрагідрохіноліну варіюється в межах від 35 до майже 100%. Каталітична активність зразків суттєво залежить від умов піролізу координаційних сполук і природи носія.

КАЛІКСАРЕНОВМІСНІ ФАЗИ В ХРОМАТОГРАФІЇ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ

Бойко Ю.С.¹, Єсипенко О.А.², Родік Р.В.²,
Вакулюк П.В.¹, Кальченко В.І.², Голуб О.А.¹

¹Національний університет «Києво-Могиллянська академія», Київ, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна

boiko_yura@i.ua

Каліксарени, резорцинарени та калікспіроли, адсорбовані або ковалентно зв'язані з поверхнею носія, можуть бути використані в хроматографії для розділення як йонних, так і нейтральних субстратів. Модифікація верхнього вінця каліксарену різноманітними замісниками дозволяє достатньо широко використовувати каліксареновмісні фази для розділення різних класів сполук, що робить дані реагенти універсальними та перспективними. Мета даної роботи – розробка методів закріплення модифікованих по верхньому вінцю каліксаренів на поверхні силікагелю та дослідження зв'язуючих властивостей отриманих нерухомих фаз.

Для «жорсткого» закріплення каліксарену на поверхні силікагелю було обрано такий шлях. Поверхню силікагелю модифікували аміногрупами. Для цього силікагель перемішували з γ -амінопропілтриетоксисиланом в киплячому толуені протягом шести годин і отримували амінопропілсилікагель з концентрацією аміногруп на поверхні 0,4 ммоль/г SiO_2 . Каліксарени модифікували по нижньому вінцю естерними групами. Для цього їх алкілували метиловим естером бромацетатної кислоти в ацетонітрилі в присутності карбонату калію як основи. Суміш перемішували при 70°C протягом 20 годин, відмивали водою та упарювали. На останньому етапі проводили закріплення каліксаренового фрагменту на силікагелі реакцією амідування. Для цього до гарячого розчину каліксаренацетатного естеру в толуені при інтенсивному перемішуванні додавали розраховану кількість амінопропілсилікагелю і продовжували кип'ятити 25-30 год. Гарячий розчин відфільтровували і промивали на фільтрі гарячим толуеном. Щоб вимити непрореагований каліксарен, осад кип'ятили із хлороформом і знову відфільтровували гарячим. Після упарювання маточних розчинів визначали кількість речовини, що не прореагувала, і розраховували ту кількість речовини, яка приєдналась до силікагелю.

Таким чином, було синтезовано ряд іммобілізованих на силікагелі каліксаренів з різними замісниками на верхньому вінці та досліджено їх здатність до розділення нейтральних та йонних субстратів.

**НАНОКОМПОЗИТИ ФУЛЕРЕНВМІСНОГО ДІОКСИДУ СИЛІЦІЮ
З БІСФОСФОНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА БІСФОСФОНАТАМИ
ПАЛАДІЮ В ЯКОСТІ ПЕРСПЕКТИВНИХ ПРОТИПУХЛИННИХ
ПРЕПАРАТІВ**

Козачкова О.М.¹, Царик Н.В.¹, Пехньо В.І.¹, Вакулюк П.В.²,
Мурланова Т.В.², Бойко Ю.С.², Голуб О.А.²

¹*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
України, Київ, Україна*

²*Національний університет «Києво-Могилянська академія», Київ, Україна
boiko_yura@i.ua*

Бісфосфонові кислоти та сполуки на їх основі використовують для профілактики розвитку метастазів та лікування злоякісних пухлин, які метастазують в кістки. Перспективним шляхом створення ефективного протирадикального препарату може бути поєднання цитотоксичного металу Pd з бісфосфоновією кислотою. Бісфосфонові кислоти в якості ліганду можуть проявлять «транспортні властивості» для цитотоксичного угруповання завдяки властивості накопичуватися в місці ураження кісткової тканини. Ще одним з методів цільової доставки препаратів у пухлину є використання наночастинок, за допомогою яких можна досягти високої концентрації препарату в пухлині. Мета роботи - синтез та дослідження нових бісфосфонатів паладію та біологічно активних композитних матеріалів на основі бісфосфонатів паладію та матриці фулеренвмісного діоксиду силіцію.

При дослідженні комплексоутворення Pd(II) з 1-амінопропіліден-1,1-бісфосфоновією (APrDP) та 2-пірролідиніл-1-гідроксиметил-1,1-бісфосфоновією кислотою (PugHMDP) в розчинах з фізіологічною концентрацією хлорид іонів встановлено утворення комплексів еквімолярного складу із замиканням п'ятичленного (N, O) циклу при координації APrDP та шестичленного (N, O) циклу при координації PugHMDP. Проведено синтез фулеренвмісного діоксиду силіцію та композиту на його основі з APrDP та PugHMDP. Встановлено концентрацію аміногруп (0,8 ммоль/г) та фулерену (0,15 ммоль/г) на поверхні діоксиду силіцію. Кількість іммобілізованої на фулеренвмісному композиті PugHMDP складала 0,2 ммоль/г і APrDP - 0,8 ммоль/г. Досліджено кількісні характеристики сорбції Pd(II) із розчинів K₂PdCl₄ фулеренвмісним діоксидом силіцію та композитом на його основі з APrDP та PugHMDP. Результати дослідження цитотоксичної активності (IC₅₀) комплексів комплексів Pd(II) з APrDP та PugHMDP по відношенню до культури клітин остеосаркоми людини MG 63 свідчать про перспективність цих комплексів для створення нових протирадикальних препаратів. Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці ДФФД за конкурсним проектом Ф76 (№31732).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСЕЙ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} НА ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Борисова К.В., Михалёва Е.А., Павлищук В.В.

*Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки 31, Киев, 03028 Украина
kborisovaaa@icloud.com*

Особенности электронного строения ионов лантаноидов обуславливают высокую чистоту и воспроизводимость цвета эмиссии флуоресценции их координационных соединений, которые благодаря этому могут найти применение в качестве перспективных компонентов материалов для люминесцентных экранов, лазеров, защитных элементов ценных бумаг и др. В тоже время, получение широкой гаммы излучаемого цвета, а также предсказание характеристик люминесценции комплексов этих ионов, особенно в случае гетероядерных координационных соединений, является затруднительным.

Поэтому целью данной работы было исследование влияния состава биядерных комплексов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} и способа получения их смесей на характеристики эмиссии. Были получены два вида смесей (**А** и **Б**) биядерных комплексов $(\text{Tr}_2\text{Eu}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (**1**) и $(\text{Tr}_2\text{Ln}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (**2**) ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}$, Tr^- – трис(пиразол)борат) с соотношением (**1**) к (**2**) 0.0, 0.1, 0.5, 0.9, 1.0; смеси полученные в процессе сокристаллизации (**1**) и (**2**) из реакционной среды (**А**) и механические смеси такой же стехиометрии, полученные смешиванием с последующим растиранием индивидуальных соединений (**1**) и (**2**), смеси (**Б**). Аналогичные смеси были получены и для комплексов состава $(\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Eu}_2)_2\text{pma}$ (**3**) и $(\text{Tr}^{\text{Py}}\text{Ln}_2)_2\text{pma}$ (**4**) ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}$; Tr^{Py^-} – трис(2-пиридилпиразол)борат; pma^{4-} – пиромеллитат-тетраанион).

В спектрах люминесценции смесей комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} наблюдается эмиссия характерная для обоих ионов с квантовыми выходами до 30% и 80%, соответственно, что позволяет варьировать цвет излучения в ряду красный-желтый-зеленый. Показано, что смесях типа (**А**), полученных сокристаллизацией, наблюдается сенсбилизация эмиссии Eu^{3+} , обусловленная передачей энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} , при этом в смесях (**Б**) такая передача не наблюдается. В случае смесей комплексов Eu^{3+} и Gd^{3+} , в спектрах люминесценции наблюдается эмиссия иона Eu^{3+} , при этом ее сенсбилизация в смесях типа (**А**) эффективнее, чем в (**Б**); данный эффект выражен сильнее в соединениях (**3**) и (**4**). Это указывает на возможность уменьшения содержания Eu^{3+} в материалах на основе сокристаллизованных комплексов при сохранении характеристик люминесценции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» (договора № 9-17, 9-18).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА(VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Перлова О.В.¹, Пальчик А.В.², Малиновская А.А.¹, Дзязько Ю.С.²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина

²Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

olga_perlova@onu.edu.ua; dzyazko@gmail.com

В работе использовали неорганические сорбенты на основе гидратированного диоксида титана (образец 0), модифицированные гексацианоферратом кобальта (образцы 1 и 2, отличающиеся условиями синтеза). Для получения композитов, прежде всего электродиализным методом был получен золь нерастворимых гидроксокомплексов титана гранулы гидрогеля осаждали с использованием специального гелеобразующего агента. При азеотропной сушки гидрогеля образуются крупные зерна гидратированного диоксида титана (ГДТ, образец 0). Другой образец (1) был получен из комбинированного раствора осаждением NH_4OH . Третий образец синтезирован путем осаждения из золя, содержащего также $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образцы были исследованы методами ИК-спектроскопии, ТЭМ, СЭМ, Удельную поверхность оценивали методом адсорбции-десорбции азота. В образцах 0 и 2, в интервале диаметра пор 2-100 нм доминируют регулярные мезопоры диаметром 3 нм. Образец 1 является микропористым.

Изучена сорбционная способность полученных материалов по отношению к соединениям урана(VI), находящимся в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворах ацетата уранила в присутствии 0,02 моль/дм³ HNO_3 (или NaHCO_3).

Показано, что уран(VI) можно выделить из растворов изученными сорбентами на 55-99,5% в зависимости от условий синтеза и свойств сорбентов (удельная поверхность, размер частиц, диаметр пор и пр.), а также от форм нахождения урана(VI) в растворе. Так, образец 1 лучше сорбирует уран(VI), чем образец 2, что связано с большим содержанием гексацианоферрата кобальта в его составе и наличием микропор (центров избирательной сорбции).

Установлено, что наиболее эффективно (на 85-99,5%) и быстро (за 2 часа) уран(VI) сорбируется из нитратных растворов (рН 5-7 (образцы 1 и 2), рН 6-7 (образец 0)) в виде катионов уранила UO_2^{2+} и гидроксокомплексов уранила состава $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]$. При расходе сорбентов 0,5 г/дм³ их сорбционная емкость по урану достигает 200-230 мг/г. Из карбонатных растворов (рН 6-8) при расходе сорбентов 4 г/дм³ уран(VI) сорбируется значительно хуже: на 55% (образцы 1, 2) и 22% (образец 0), что обусловлено стерическими затруднениями при сорбции карбонатных комплексов уранила состава $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

НАНОКОМПЗИТИ НА ОСНОВІ ПРОГЕННОГО ДІОКСИДУ СИЛІЦІЮ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ УСКЛАДНЕНИХ РАН

Вакулук П.В.¹, Мурланова Т.В.¹, Фуртат І.М.¹, Біляєва О.О.², Нешта В.В.³,
Любацька О.М.¹, Лупацій М.В.¹, Голуб О.А.¹

¹Національний університет «Києво-Могиланська академія», Київ, Україна

²Національна медична академія післядипломної освіти ім. П.Л. Шуріка,
Київ, Україна

³КУ «Міська лікарня № 1», Запоріжжя, Україна

agolub@ukma.edu.ua

Нанокмпозитні матеріали, що містять у своєму складі біологічно активні сполуки мають широке застосування у різних галузях біології та медицини, завдяки широкому спектру унікальних, у порівнянні зі звичайними лікарськими засобами, властивостей. Зокрема, можливий синергізм дії складових, пролонговане вивільнення активного компоненту, адсорбційна здатність наночастинок по відношенню до токсинів тощо.

Робота присвячена синтезу та дослідженню антимікробних та лікувальних властивостей препаратів на основі пірогенного нанокремнезему з іммобілізованими на його поверхні антипротозойними і деякими іншими відомими препаратами та їх комбінаціями, зокрема, такими як метронідазол, орнідазол, нітазол. Вивчено будову нанокмпозитів, кінетику десорбції адсорбатів та їх дію на хвороботворні мікроорганізми. У таблиці представлено приклад дії нанокмпозиту з орнідазолом на золотистий стафілокок (*Staphylococcus aureus*) та паличку синьогнійну (*Pseudomonas aeruginosa*).

Тест-культура, (рід, вид, штам)	Кінцева концентрація активної речовини, %	Час експозиції з нанокмпозитом (год)			
		2		24	
		Значення С, КУО/мл	К-ть клітин, що загинули, %	Значення С, КУО/мл	К-ть клітин, що загинули, %
<i>S. aureus</i>	1	-1	<90	-5,699	99,999
		-1	<90	-5	99,999
		-1,699	<90	-5,699	99,999
<i>P. aeruginosa</i>	1	-1	<90	-3	99,9
		-1	<90	-3	99,9
		-1	<90	-3	99,9

Вивчено лікувальну дію синтезованих нанокмпозитів [1] по відношенню до ускладнених ран різної етіології та показано їх підвищену ефективність у порівнянні з традиційно застосовуваними препаратами. Робота підтримана грантом МОН України № 0117U004235.

1. Патенти України 112523, 113250, 115228, 120899.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ НА ОСНОВІ ТРЕПЕЛІВ УКРАЇНИ

Кіосе Т.О.¹, Ракитська Т.Л.¹, Голубчик Х.О.²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський національний медичний університет, пров. Валіховський, 2,
Одеса, 65082, Україна
golubchikko@gmail.com

Активність каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем можна регулювати шляхом варіювання складу прекурсорів паладію(II) та купруму(II) та введення додаткових компонентів, що можуть впливати на склад координаційної сфери названих металів, а також вибору способу отримання каталізатора і природи носія. В роботі використані зразки природних трепелів Коноплянського – П-Тр(К) і П-Тр(К-1) (відрізняються глибиною залягання) та Могілів-Подільського – П-Тр(М-П) родовищ. Методами РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено, що трепели різного походження є поліфазними мінералами із різним вмістом домінуючих фаз. В трепелах П-Тр(К) і П-Тр(К-1) домінує фаза α -кварцу, а в трепелі П-Тр(М-П) – фаза кальциту, розмір кристалітів якої у порівнянні з кристалітами інших фаз найбільший. Слід звернути увагу на те, що вміст фази α -кварцу в залежності від глибини залягання трепелів змінюється на 10%, а розміри кристалітів відрізняються у 2 рази. Отримання методом імпрегнування каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)-$

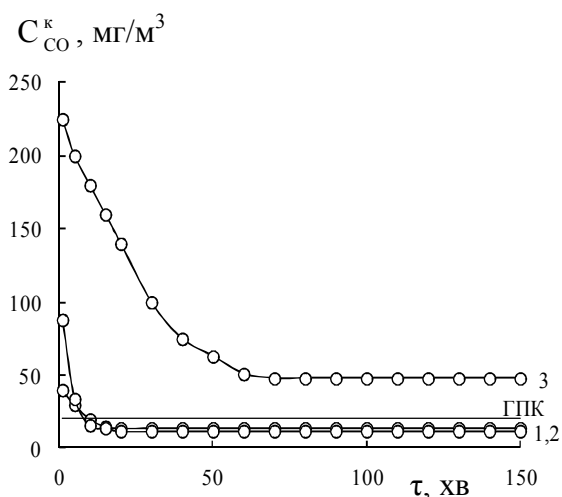


Рис. Зміна C_{CO}^k в часі при окисненні СО киснем в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/П-Тр: П-Тр(К) (1); П-Тр(К-1) (2); П-Тр(М-П) (3)

КВг/П-Тр супроводжується формуванням поверхневих купрум-паладієвих комплексів на всіх фазах вказаних носіїв. В цьому зв'язку каталітична активність купрум-паладієвих комплексів на поверхні цих носіїв є сумарною, а внесок кожної фази – різним. Оскільки усі інші параметри каталізаторів однакові, можна констатувати, що різниця в їх каталітичній активності (рис.) обумовлена різним співвідношенням фаз. З цього випливає, що в найбільш активних каталізаторах на основі П-Тр(К) та П-Тр(К-1) (ступінь окиснення СО 95-96%) співвідношення фаз є оптимальним.

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПРОДУКТІВ РОЗКЛАДУ ЦИРКОНІЄВОЇ СИРОВИНИ

Павленко Т.В., Іваненко О.П., Омельчук А.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, проспект Академіка Палладіна, 32/34, 03142,

м. Київ-142, Україна

ivanenko@ionc.kiev.ua

Вперше в ІЗНХ НАНУ запропоновано новий метод переробки вітчизняної цирконієвої сировини, за покладами якої Україна займає одне з провідних місць у світі. У даному повідомленні наведені результати досліджень із використання продуктів розкладу цирконового ($ZrSiO_4$) концентрату гідротермальним методом.

Для досліджень використовували концентрат Вольногорського ГЗК наступного складу (мас.%): ZrO_2 –67,0; SiO_2 –31,4; HfO_2 –1,5. У гідротермальних умовах ($320^\circ C$) він практично повністю розкладається лужними розчинами в присутності фториду кальцію. У процесі розкладу утворюються сполуки цирконію, склад яких залежить від концентрації $NaOH$ у вихідному розчині. Незалежно від фазового складу отриманих продуктів розкладу (фторцирконати натрію або діоксид цирконію та силікати кальцію), вони легко розчиняються в слабких мінеральних кислотах. Одержані розчини після відповідної підготовки (відокремлення нерозкладеного залишку та кремнієвої кислоти) застосовували для подальшого синтезу функціональних матеріалів.

Виконані дослідження показали, що знаючи фазовий склад продуктів розкладу цирконового концентрату можна направлено синтезувати нанокристалічний діоксид цирконію тетрагональної або моноклінної модифікації. Присутні в кислому розчині йони кальцію стабілізують при кристалізації тетрагональну модифікацію ZrO_2 . Для отримання ZrO_2 моноклінної модифікації необхідною умовою є використання продуктів розкладу цирконового концентрату, що містять у своєму складі діоксид цирконію.

Показано, що гідротермальні процеси дозволяють з отриманих сполук (фторцирконати натрію, діоксид цирконію) синтезувати нанорозмірні однофазні складнооксидні сполуки на основі ZrO_2 , наприклад, тверді розчини складу $Zr_xCe_{1-x}O_2$, що входять до низки функціональних матеріалів.

Електролітичним відновленням діоксиду цирконію на рідкому катоді в оксидно-хлоридному розплаві отримано порошок металічного цирконію чистотою 99,9%.

Використовуючи продукти розкладу цирконового концентрату, що містять фторцирконати натрію, отримано оптичний склоподібний матеріал, ІЧ-край пропускання якого складає 8-9 мкм.

ІНВЕРСІЯ СТРУКТУРНОЇ МАТРИЦІ КОМПОЗИТУ – ШЛЯХ ДО ПОШУКУ НОВИХ ЗНАНЬ

Сахненко М.Д., Ведь М.В., Каракуркчі Г.В.

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний
інститут», м. Харків, Україна
sakhnenko@kpi.kharkov.ua*

Сучасним трендом хімічного матеріалознавства є **smart** матеріали з невичерпними сферами застосування, висока собівартість яких, з одного боку, стримує їх використання, та з іншого – стимулює розвиток високих технологій та одержання нових знань. Одним із шляхів подолання цієї проблеми вбачається застосування smart матеріалів не в формі консолідованої субстанції, а як покривів. Це майже завжди виправдано, оскільки для більшості функціональних матеріалів – діелектричних, захисних, каталітичних, резистивних – працює лише їх поверхневий шар.

Серед покривів значну роль відіграють композитні матеріали з металевою матрицею, до складу яких в ролі другої фази інкорпорується оксиди – алюмінію, титану, цирконію та ін. Застосування саме металевої матриці має численні переваги перед інертними неметалевими.

Водночас не менше розповсюдженими є оксидні покриття, головним чином на вентильних металах – титані, цирконії, алюмінії. В деяких галузях (гетерогенний та фотокаталіз, сенсорні елементи, нано- та мікроелектроніка) до складу оксидних покриттів в ролі легувальних компонентів включають метали та їхні оксиди, що суттєво поліпшує функціональні властивості гетерооксидних композитів.

Серед сучасних технологій композитних матеріалів і покриттів можна виокремити гальванохімічні, візитівкою яких є одностадійність, реалізація на серійному обладнанні, високий рівень адаптації до автоматизації та робототехніки, гнучке керування та висока продуктивність, що роблять такі технології майже безальтернативними, хоча не реалізованою залишається інтеграція різних гальванохімічних способів в одному циклі.

Наведені факти складають логічний кортеж, як підгрунття нової парадигми хімічного матеріалознавства в царині smart матеріалів, – інверсію природи структурних елементів металоксидних композитів. Як приклад – системи Ni-TiO₂, Ni-Al₂O₃, Fe-ZrO₂, елементи яких «матриця» і «друга фаза» можна інвертувати зміненням компонентного складу електролітів та режимів електролізу. На таких засадах можна докорінно змінювати вміст і співвідношення окремих фаз і формувати напередзадану геометрію поверхні. Системні дослідження інверсії структуротвірних елементів металоксидних композитів дозволять одержати нові знання про тонку структуру матеріалів, квантові ефекти в нанорозмірних покриттях, здійснювати легування в широких межах і пошук високоефективних матеріалів для потреб багатьох галузей промислового комплексу.

ВПЛИВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ БЕНТОНІТУ НА АКТИВНІСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

Ракитська Т.Л., Джига Г.М., Кюсе Т.О.

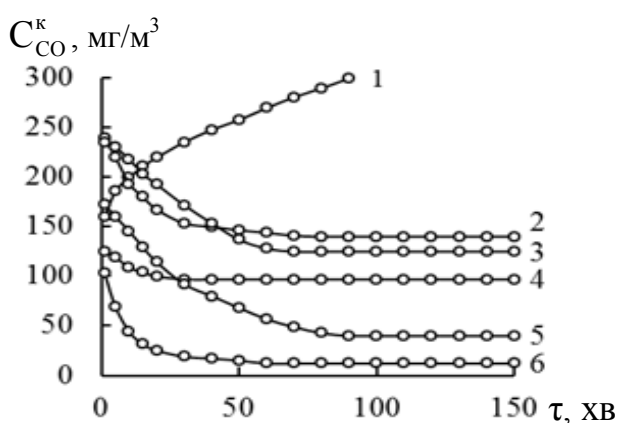
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна,

kiosetatyana@gmail.com

Природні та модифіковані бентоніти через свої унікальні структурні та фізико-хімічні властивості використовуються в різних областях хімії. Незважаючи на велику кількість публікацій щодо використання природних та модифікованих бентонітів, вони мало вивчені в якості носіїв металокомплексних сполук, які виявляють каталітичні властивості в реакції низькотемпературного окиснення CO. У роботі в якості носія використовували природний бентоніт Дашуковського родовища – П-Бент (ТУУ 14.2-00223941-006:2010) та його кислотно-модифіковані форми (ХН-Бент-1), які отримували кип'ятінням бентоніту в 0,25; 0,5; 1; 3 та 6 М HNO₃ протягом 1 години. Каталітичні композиції, базовими компонентами яких є сполуки Pd(II) і Cu(II), отримували методом імпрегнування носія водно-спиртовим розчином.

За результатами РФА встановлено, що бентоніти є поліфазними мінералами, до складу яких входить шаруватий алюмосилікат монтморилоніт зі структурою 2:1 та домішки: α-кварц, аморфний SiO₂ та кальцит. При кислотній обробці зникає фаза кальциту, кристалічна фаза Монт не зазнає змін. ІЧ-спектральні дослідження підтвердили гомогенізацію зразків за фазовим складом після кислотної обробки. В ІЧ-спектрах кількість та положення смуг структурних груп фази Монт не змінюються, але зниження



Pd(II)-Cu(II)/ХН-Бент-1: П-Бент (1); 0,25Н-Бент-1 (2); 0,5Н-Бент-1 (3); 1Н-Бент-1 (4); 3Н-Бент-1 (5); 6Н-Бент-1 (6) ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

їх інтенсивності, крім групи Si-O-Si, свідчить про втрату катіонів Al³⁺ та Fe³⁺. Кінетичні дослідження показали що по мірі збільшення концентрації нітратної кислоти, якою модифікували зразки бентоніту, зростають усі кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Встановлено, що тільки зразок K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/6Н-Бент-1 при заданих співвідношеннях компонентів композиції забезпечує високу ступінь окиснення CO (96 %), за якою $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³).

КОМПОЗИТНІ ПОРИСТІ МЕМБРАННІ МАТЕРІАЛИ СФОРМОВАНІ АНОДНИМ ОКСИДУВАННЯМ

Рождественська Л.М., Куделко К.О., Огенко В.М.

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

України, м. Київ, Україна

kathykudelko@gmail.com

Для підвищення ефективності очищення рідин та зниження матеріалоємності процесів розділення актуальним є створення мембранних матеріалів, які поєднують такі функціональні властивості: комплексну дію (спроможність видаляти як органічні, так і неорганічні компоненти), значну селективність, високу продуктивність, стійкість до забруднень та механічну міцність. Обов'язковою вимогою є екологічна чистота синтезу із застосуванням дешевих та доступних матеріалів. Матеріали, які задовольняють всім цим вимогам, наразі практично невідомі.

Для створення пористого носія мембранних матеріалів можливим запропоновано використання алюмінієвих пластин або трубок. При їх анодному оксидуванні із застосуванням електродів певного складу, регулюванні складу електроліту та при дотриманні певних умов процесу одержано неорганічний носій із прямими порами заданого розміру. На відміну від відомих, спосіб забезпечуватиме гідрофобізацію певних ділянок пор шляхом осадження у них вуглецевих частинок безпосередньо під час формування пористої структури носія. Хімічну стійкість мембран забезпечуватиме механічно стійкий поверхневий шар оксиду алюмінію.

Для одержання нанофільтраційних мембран пропонується модифікування пор носія наноконкомпозитами, що містять неорганічний іоніт та вуглецеві матеріали (АВ, нанотрубки, графени). Регулювання співвідношення АВ та неорганічної складової у наноконкомпозиті, вмісту останнього у порах носія, розміру частинок та щільності їх упаковки дозволяє досягти для мембран оптимального поєднання затримуючої здатності, продуктивності, механічної міцності та стійкості до забруднення органічними сполуками. Більш того, спрямований контроль гідрофільно-гідрофобних властивостей та розміру пор, які визначають затримуючу здатність, надасть можливість отримувати мембрани із заданою продуктивністю. Крім того, такий контроль дозволяє одержувати й пористі носії для іммобілізації ферментів, які будуть селективно зв'язуватися із поверхнею. Для вивчення складу структури мембран застосовані такі методи: порометрія, електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз тощо. Методом імпедансної спектроскопії досліджено електропровідність отриманих мембран у розчинах електролітів.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ КОМПЛЕКСОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кублановский В.С., Никитенко В.Н.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН
Украины, просп. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина
kublan@ukr.net*

Палладиевые покрытия обладают уникальными физико-химическими и функциональными свойствами, что обуславливает значительное внимание к изучению комплексов палладия(II).

В качестве объекта исследования выбраны комплексонатные (глицинатные, иминодиацетатные и гидроксипропилиминодиацетатные) электролиты палладирования, представляющие как научный, так и практический интерес.

Комплексоанаты палладия(II) синтезировали из хлорида палладия(II) в растворах, содержащих избыток комплексона, при фиксированном значении pH раствора и идентифицировали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Рассчитаны ионный состав комплексонатных электролитов и концентрационная поляризация в зависимости от плотности поляризующего тока, равновесной концентрации лиганда и pH раствора. Преобладающими формами ионов палладия(II) и лиганда в прикатодном слое являются комплексы $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$, $[\text{Pd}(\text{gly})_4]^{2-}$, $[\text{PdL}_2]^{2-}$, ионы gly^- , L^{2-} и протонированные формы лигандов Hgly и HL^- . В реакции перехода принимают участие электрохимически активные комплексы (ЭАК) $[\text{Pdgly}]^+$, $[\text{Pd}(\text{gly})_3]^-$, $[\text{Pd}(\text{gly})_4]^{2-}$, $[\text{PdL}]$ и $[\text{PdL}_2]^{2-}$. Комплексы $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$ – электрохимически неактивны. Определены энергетические и кинетические параметры восстановления комплексонатов палладия(II), константа равновесия реакции образования ЭАК. Предложен механизм восстановления палладия(II) из комплексонатных электролитов.

Установлено влияние природы лиганда на энергетические и кинетические параметры восстановления комплексонатов палладия(II), морфологию и свойства палладиевых покрытий. Показано, что наиболее перспективным для получения функциональных палладиевых покрытий с заданными свойствами является глицинатный электролит, не содержащий избытка свободного лиганда. С учетом ионного состава, массопереноса в объеме раствора и прикатодном слое, кинетики и механизма восстановления комплексонатов палладия(II), природы лимитирующей стадии, энергетических характеристик процесса и диаграммы Пуэрбе разработан состав глицинатного электролита и режим электролиза для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой, беспористых палладиевых покрытий для микроэлектроники, отличающихся повышенной пластичностью, коррозионной стойкостью и устойчивостью к термоциклированию при температурах 400–600°C.

**ВПЛИВ МАГНІЮ ТА ЦИНКУ НА ГІДРОЛІЗ АЛЮМІНІЮ,
АКТИВОВАНОГО ЕВТЕКТИЧНИМ СПЛАВОМ Ga-In-Sn**

Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Данильцев Б.І., Куций А.В., Козін Л.Х.

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

НАН України, м. Київ, Україна

fedor@ionc.kar.net

Алюміній є перспективною енергоакумулюючою речовиною (ЕАР) для використання в генераторах водню гідролізного типу. До його переваг відносяться висока енергоємність, доступність і відносно низька ціна, мала питома маса, зручність і безпечність транспортування і зберігання, простота системи генерації водню та високий вихід водню при гідролізі. Продукти гідролізу алюмінію являють собою інертну і екологічно безпечну суміш оксиду та гідроксидів, яку можна використати для регенерації алюмінію або для інших цілей.

Для активації алюмінію можуть застосовуватись різні хімічні, механохімічні або механічні методи. Перспективними є ЕАР на основі алюмінію, здатні вступати в реакцію з водою без додаткового підігріву. Такі ЕАР можуть бути одержані шляхом сплавлення алюмінію з легкоплавкими металами. В даній роботі одержані сплави алюмінію з евтектичним сплавом Ga-In-Sn та магнієм або цинком і виконані волюмометричні вимірювання водню, що виділявся при їх гідролізі.

Сплави готували в шахтній електропечі (900°C) при механічному перемішуванні в алундовому тиглі в атмосфері аргону. Розплави виливали у плоску прямокутну графітову форму. Одержали наступні сплави: Al + 5 мас. % Ga-In-Sn; Al + 5 мас. % Ga-In-Sn + 3 мас. % Mg; Al + 5 мас. % Ga-In-Sn + 1.5 мас. % Mg; Al + 5 мас. % Ga-In-Sn + 3 мас. % Zn. Взаємодію зразків одержаних ЕАР масою 1 г з дистильованою водою дослідили при температурах 25, 40, 55 та 70°C і одержали залежності об'єму та швидкості виділення і накопичення водню від тривалості гідролізу.

Встановили, що усі досліджені сплави реагували з водою уже при 25°C. Найшвидше протікав гідроліз алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn без добавок Mg або Zn. Введення в такий сплав цинку несуттєво вплинуло на швидкість гідролізу, тоді як введення магнію значно її знизило, причому тим більше, чим більшим був вміст магнію у сплаві. Зразки алюмінію, легованого сплавом Ga-In-Sn, в тому числі, з добавкою цинку протягом перших хвилин гідролізу активно розтріскувалися і подрібнювалися, в результаті чого відбувалось різке зростання швидкості виділення водню. Сплави з добавкою магнію не розтріскувались, і швидкість виділення водню при їх гідролізі була практично постійною, особливо при гідролізі сплаву, що містив 3 мас. % Mg. Підвищення температури від 25 до 70°C привело до зростання швидкості гідролізу досліджених сплавів в десятки разів.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ТА $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$

Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О.
 Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
 України, просп. Палладіна 32/34, Київ, Україна
 pogorenkoyulija@gmail.com

У даному повідомленні представлені результати досліджень по синтезу твердих розчинів гетеровалентного заміщення $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ та $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$, встановленню їх структурних особливостей і провідних властивостей. Синтез полікристалічних зразків для досліджень здійснювали методом сплавлення KHF_2 , PbF_2 та SnF_2 в температурному інтервалі 773 – 823 К в атмосфері аргону. Методом РФА встановлено, що отримані зразки твердих розчинів $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($x=0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) та $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$ ($x=0,03; 0,05; 0,07$) утворюють кристалічну ґратку тетрагональної сингонії ізоструктурну $PbSnF_4$. Заміщення невеликої кількості йонів Pb^{2+} на K^+ сприяє зменшенню параметру a елементарної комірки від 5,969 до 5,9613 Å. Подальше збільшення вмісту йонів K^+ у структурі вихідного $PbSnF_4$ призводить до поступового збільшення параметру a та об'єму елементарної комірки, а значення параметру c при цьому зменшуються. Залежність розрахованих за результатами РФА параметрів елементарної комірки синтезованих зразків від концентрації гетеровалентного замісника задовільно описується функцією, що не суперечить правилу Вегарда і пояснюється розміщенням йонів замісника в структурі $PbSnF_4$. При заміщенні невеликої кількості Sn^{2+} (до 3 мол.%) параметр комірки a набуває значення 5,9675 Å, а з подальшим збільшення вмісту K^+ значення параметру досягають значень, притаманних вихідному фториду $PbSnF_4$ (5,969 Å). Проте на відміну від попередньої системи, зі збільшення вмісту йонів K^+ об'єм елементарної комірки синтезованих твердих розчинів зменшується.

Аналіз отриманих результатів показав, що в інтервалі температур 300 – 573 К залежності провідності синтезованих фторидпровідних фаз від температури задовільно апроксимується рівнянням прямої в координатах $\lg \sigma T - 1/T$, що має злом в інтервалі температур 503-523 К. Незначне заміщення (3,0–5,0 мол.%) йонів Pb^{2+} на K^+ практично не впливає на провідні властивості синтезованих фаз. При заміщенні понад 7,0 мол.% плюмбуму фторид-іонна провідність у високотемпературній області вища у порівнянні з провідністю $PbSnF_4$, а при $T < 423$ К співставима зі значеннями для $PbSnF_4$. Найвищу провідність та енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $K_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{3,90}$. При заміщенні Sn^{2+} на K^+ у всіх випадках провідність синтезованих зразків у порівнянні з $PbSnF_4$ зменшується. Провідність синтезованих зразків забезпечують міжвузлові аніони фтору.

СИНТЕЗ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ ТА МАНГАНУ

Іваненко О.П., Павленко Т.В., Погоренко Ю.В., Омельчук А.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, проспект Академіка Палладіна, 32/34, 03142,

м. Київ-142, Україна

ivanenko@ionc.kiev.ua

Глобальною проблемою сьогодення є захист довкілля від техногенних продуктів промисловості, зокрема, викидних газів – оксидів азоту та вуглецю. Тому виникла нагальна необхідність створення нових або модифікованих каталізаторів для доокиснення шкідливих газів. Метою даної роботи був синтез та дослідження каталітичних властивостей композитних матеріалів на основі оксидів кобальту і мангану.

Золь-гель методом із розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чи $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) було синтезовано оксиди кобальту(II) та мангану(IV). Як осаджувач використовували розчини аміаку або гексаметиленetetраміну (ГМТА). На отримані оксиди, а також їх суміш (механічну та одержану при сумісному осадженні [1:1 моль]) осаджували оксиди церію та цирконію (1:1 моль) з розчинів $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.).

Синтез проводили протягом 5 годин при постійному перемішуванні. При використанні ГМТА його розчин сумісно з вихідними солями нагрівали до 85-90°C, а розчин аміаку капельно додавали протягом всього синтезу до розчину вихідних солей. Отримані зразки висушували при температурі 80°C протягом 7 годин з наступним прожарюванням протягом 2 годин при температурі 400°C. На отримані оксиди кобальту та мангану як висушені, так і прожарені осаджували від 5 до 20 мас.% оксидів церію та цирконію. Отримані композити сушили та прожарювали.

Синтезовані оксиди та їх композити досліджували на каталітичну активність в реакції розкладу пероксиду водню. Виявлено, що суміш оксидів CoO та MnO_2 незалежно від способу отримання (механічна суміш чи сумісне осадження) має вищу каталітичну активність до розкладу пероксиду водню у порівнянні з вихідними оксидами. При цьому зразки, отримані осадженням розчином аміаку, мали значно менший термін каталітичної активності у порівнянні з осадами, отриманими за допомогою ГМТА. Порівнюючи активність оксидів кобальту і мангану та утворених на їх основі композитів помічено, що як індивідуальний оксид кобальту, так і композити на його основі більш активно розкладають пероксид водню. Осадження на поверхню оксидів кобальту та мангану суміші оксидів церію та цирконію підвищує каталітичну активність в порівнянні з індивідуальними оксидами. Найбільш активними є композиції з оксидом кобальту, на який осаджено 5 мас.% суміші оксидів $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2$ в рівномольному співвідношенні.

МОДИФІКАЦІЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК СУЛЬФІДІВ d-ЕЛЕМЕНТІВ L-ЦИСТЕЇНОМ

Пилипко В.Г.¹, Крупко О.В.², Щербак Л.П.¹

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,

²Буковинський державний медичний університет,

м. Чернівці, Україна

sunny_vik@ukr.net

Квантові точки (КТ) ZnS, CdS і MnS є перспективними матеріалами в оптиці, оптоелектроніці, медицині та біології. Особливу увагу привертає отримання їх біокон'югатів з амінокислотами з метою створення біологічних мікрочипів і сенсорів.

За розрахунками діаграм Пурбе для систем ZnS (CdS, MnS) – H₂O встановлено, що об'ємні твердофазні ZnS і CdS термодинамічно можуть існувати у значно ширшому діапазоні рН (від 0 до 14) у порівнянні із MnS (від 6,1 до 12,5). Для порівняння стабілізуючої дії L-цистеїну (L-цис) до поверхні нанорозмірних сульфідів вказаних d-елементів обрано значення рН=9. Експерименти по синтезу КТ проведено методом осадження. До водних розчинів комплексів катіонів Zn²⁺; Cd²⁺ і Mn²⁺ з L-цис (співвідношення вмісту катіон : ліганд = 1:1,5) додавали розчин Na₂S·9H₂O за однакових концентрацій, рН та температури розчинів прекурсорів (MnCl₂·4H₂O, ZnCl₂ (б/в) або CdCl₂· 2,5 H₂O, всі реактиви марки ч.д.а.).

Спектри поглинання вимірювались за кімнатної температури спектрофотометром Ocean Optics USB-650 в інтервалі 350-900 нм та Agilent Cary 60 Spectrophotometer в інтервалі 190-1100 нм. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) одержано на спектрофотометрі Ocean Optics USB-650 (довжина хвилі збудження 405 нм).

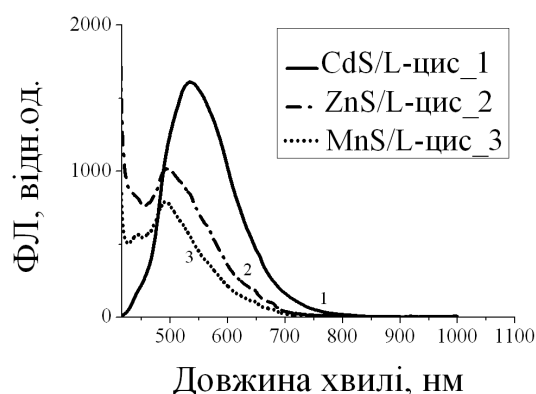


Рис.1. Спектри фотолюмінесценції квантових точок CdS/L-цис (1), ZnS/L-цис (2) та MnS /L-цис

За даними спектрів поглинання, найменші за розмірами КТ формуються у розчині з іонами Cd²⁺ (2-4 нм). На відміну від стабільних протягом не менше трьох місяців колоїдних розчинів ZnS(CdS)/L-цис, КТ MnS/L-цис агрегували вже протягом кількох год., що свідчить про найменшу серед трьох КТ енергію зв'язку L-цис з поверхнею MnS. Однією із причин нестабільності цих КТ може бути окислення стабілізатора до цистину. Однак для всіх трьох розчинів характерним є відносно висока інтенсивність ФЛ (рис.1).

**ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ КАРБОХЛОРУВАННЯ Eu_2O_3 У
РОЗПЛАВІ K_2SrCl_4 ПРИ 973 К**

Ребров О.Л.^{1,2}, Юрченко О.І.², Реброва Т.П.¹, Чергинець В.Л.^{1,2},
Пономаренко Т.В.¹

¹*Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук
України, м. Харків, Україна*

²*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків,
Україна*

alrebrov@outlook.com

Тверді розчини на основі мішаних галогенідів лужних металів і Стронцію привертають широку увагу матеріалознавців через можливість одержання люмінесцентних матеріалів, активованих Eu^{2+} . Істотною проблемою при виготовленні таких матеріалів є одержання активатора у формі двовалентного галогеніду.

На теперішній час в літературі наявна певна інформація про можливість розчинення оксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) і відновлення катіонів РЗЕ до нижчих ступенів окиснення у галогенідних розплавах, що представляють собою евтектичні суміші [1,2].

Метою роботи було дослідження можливості розчинення Eu_2O_3 у розплаві конгруентної сполуки K_2SrCl_4 при 973 К в процесі карбохлорування і подальшого відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} для оцінки перспективності введення активатора в матрицю кристалу зручним способом.

Дослідження процесу карбохлорування проводили потенціометричним методом з використанням оборотного до оксид-іонів електроду $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Обробка 50 г розплаву K_2SrCl_4 , що містив 0,1 г Eu_2O_3 , впродовж 15-20 хв веде до повного розчинення оксиду. Розчинення відбувається в інтервалі концентрацій оксид-іонів від $4,4 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot кг⁻¹. Охолоджений до кімнатної температури розплав був використаний у якості шихти для вирощування кристалів за методом Бріджмена.

Результати дослідження люмінесцентних властивостей різних частин одержаного полікристалу свідчать про кількісний перехід Eu^{3+} у Eu^{2+} .

Запропонована методика розчинення Eu_2O_3 у Sr^{2+} -вмісних хлоридних розплавах дозволяє значно спростити процес введення активатора у розплав і вирощувати кристали люмінесцентних матеріалів, активовані Eu^{2+} .

[1] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo [et al.], J. Electroanal. Chem., 522 (2002) 124–140.

[2] T.-J. Kim, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, J. Nuc. Mat., 409 (2011) 188-193.

EFFICIENT TECHNIQUE OF PLASMA-CHEMICAL FORMATION OF SILVER NANOPARTICLES IN THE PRESENCE OF DIFFERENT SURFACE-CAPPING AGENTS

Skiba M., Pivovarov A., Makarova A.

Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina ave.,

Dnipro 49005, Ukraine

margaritaskiba88@gmail.com

Silver nanoparticles (AgNPs) are amongst the most extensively studied nanomaterials, which fascinate scientists due to their promising applications in practical application in water treatment technology, medicine, cosmetic industry others. Hence, synthesis strategies that result in controlled NP size, distribution, shape and stability are still an area of interest.

One of the innovative and environmentally safe methods for preparation of nano-sized compounds is the use of plasma discharges of various configurations. Among plasma-chemical discharges, contact non-equilibrium low-temperature plasma (CNP) is a promising option from the point of view of practical application. Plasma discharge is generated between the electrode in the gaseous phase and surface of the liquid where the other electrode is located. Therefore, chemical transformations at the phase interface are conditioned by the combined effect of electrochemical oxidation-reduction; initiated photolysis reactions, UV radiation; flow of charged particles from the gaseous phase to the surface of the liquid medium. By varying the composition of liquid phases it is possible, in some degree, to manage the paths of chemical transformations and composition of obtained products.

The efficiency of using the CNP in comparison with the conventional method of chemical reduction in solutions and photochemical deposition is investigated. The CNP technique is used to synthesize AgNPs employing trisodium citrate (Cit), polyvinyl alcohol (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP) as capping agent. The AgNPs were characterized using UV-Vis spectroscopy, which shows an absorption band at 400-440 nm confirming the formation of nanoparticles. The effect of reaction conditions such as the concentration of silver ions, molar ratio $\text{Ag}^+/\text{Cit}/\text{PVA}/\text{PVP}$, irradiation time on the synthesis of AgNPs was studied. Characterization of AgNPs was carried out using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, zeta potential analysis. The average size of formed silver particles is up to 100 nm. XRD analysis revealed that the particles were face-centred cubic. The mechanism of synthesizing silver nanoparticles in the present of different type of capping agent under plasma discharge is proposed.

The obtained data testify to the promising application of the nonequilibrium plasma for the controlled synthesis of silver nanodispersions.

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ SiO_2 ТА $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, ДОПОВАНІ ХЕЛАТАМИ ЛАНТАНІДІВ: СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

Смола С.С., Фадєєв Є.М., Русакова Н.В.

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

Одеса, Україна

sssmola@gmail.com

Незважаючи на зростання кількості даних, отриманих щодо гібридних систем, що містять кремній, інтерпретація особливостей їх спектроскопічних властивостей все ще суперечить один одному. Деякі автори стверджують, що неорганічна матриця не бере участі у сенсibiliзації люмінесценції лантанідів, а спостережуване збільшення люмінесцентних характеристик обумовлено зменшенням нерадіаційних шляхів, в той час як інші пропонують передати енергію з синглетних і триплетних рівнів гібридної матриці до резонансних рівнів іонів Ln(III). Одним з способів зрозуміти вплив неорганічної матриці є поступова модифікація гібридного матеріалу. У таких системах один з компонентів, діоксид кремнію, забезпечує ковалентне прищеплення органічної сполуки, тоді як другий компонент - лантанідний комплекс - діє як люмінесцентна одиниця. У свою чергу, неорганічний господар може бути оптично "прозорим" (SiO_2 , Al_2O_3) або оптично активним (TiO_2 , V_2O_3). Така методика веде до гібридів і наночастинок різного складу, що відкриває шлях для нових класу матеріалів з унікальними властивостями.

У даній роботі освітлюються результати спектроскопічних досліджень гібридних матеріалів на основі хелатів Eu(III) та Tb(III) з комплексонами (EDTA та DTPA) та деякими β -дикетонами, вбудованими в кремнеземи та змішані неорганічні матриці з SiO_2 - TiO_2 . Приєднання комплексів Eu(III) було зроблено з використанням як ковалентної, так і нековалентної взаємодії. Обговорюються особливості синтезу таких матеріалів та властивостей лантанід-центрованої люмінесценції у видимій області, а також перспективи практичного використання.

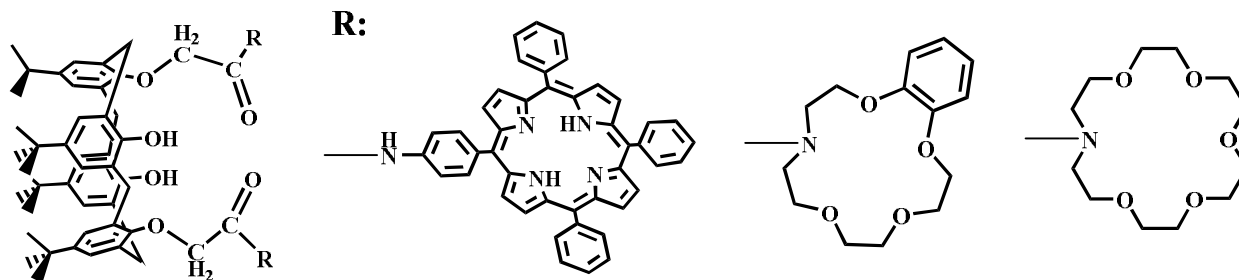
**ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ
КАЛІКС[4]АРЕНІВ, МОДИФІКОВАНИХ МАКРОЦИКЛІЧНИМИ
ЗАМІСНИКАМИ, ТА ЇХ КОМПЛЕКСІВ З ЛАНТАНІДАМИ**

Снурнікова О.В., Гулида О.В., Смола С.С., Коровін О.Ю.

ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса, Україна

sssmola@gmail.com

Розроблено методики синтезу світловипромінюючих лантанідвмісних сполук на основі політопних калікс[4]аренів, модифікованих краун- та порфіринвмісними замісниками. Встановлено, що поєднання декількох макроциклів на основі калікс[4]аренової платформи відкриває можливості синтезу стабільних гетерополіядерних комплексів лантанідів з s- та d-металами. Встановлено, що у випадку калікс-порфіринових систем вихідні ліганди виявляють інтенсивну флуоресценцією у видимій області 600-800 нм, а їх комплекси з Yb(III) та Er(III) здатні випромінювати у видимій та ІЧ-області спектру одночасно.



Квантові виходи 4f-люмінесценції комплексів калікс[4]аренів, модифікованих краун-етерними групами, складають 0.29-0.45 та 0.003-0.004 для тербію та ітербію, відповідно. Введення s-металу призводить до утворення сендвічевих комплексів складу 1:1, для яких спостерігається підсилення 4f-люмінесценції. Інтенсивність 4f-люмінесценції в даних системах залежить від природи s-катиону та розміру порожнини краун-етеру. У цинквмісних гетероядерних сполуках на основі порфіринвмісних калікс[4]аренів зареєстрована 4f-люмінесценція іонів ітербію, інтенсивність якої зростає у порівнянні з відповідними моноядерними комплексами, квантові виходи при цьому складають 0.003-0.005.

Досліджено поведінку модифікованих калікс[4]аренів та їх комплексів в міцелах ПАР та показані перспективи їх використання у якості люмінесцентних зондів для вивчення клітинного мембранного транспорту.

**ВПЛИВ СПОСОБУ ОТРИМАННЯ ТА ПРИРОДИ НОСІЯ
НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ОКСИДУ МАНГАНУ(IV)
В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ**

Труба А.С., Ракитська Т.Л., Нагаєвська А.В., Марков О.О.

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
truba@onu.edu.ua*

Поліморфні форми оксиду мангану(IV) широко використовуються у якості каталізаторів очистки повітря від озону, активність яких суттєво залежить від текстурних і структурних характеристик оксидних форм Mn(IV). Відомо, що каталітичні властивості оксидних та металокомплексних сполук в реакції розкладання озону змінюються при їх закріпленні на оксидних та вуглецевих волокнистих матеріалах. В роботі досліджено фазовий склад та каталітичну активність дисперсних та закріплених на інертних носіях (SiO₂, Кл) зразків MnO₂, отриманих двома способами: відновленням калію перманганату манган(II) сульфатом (IS-Mn) та сплавленням манган(II) сульфату з калій нітратом (IIS-Mn). Отримані дисперсні зразки є кристалічними і тунельно-структурованими та містять фази ε- та γ-MnO₂ в IS-Mn і α-MnO₂ в IIS-Mn, тоді як для зразків закріплених на носіях проявляються фази аморфного SiO₂ та клинопілоліту (Кл). Дисперсні (m_{зр} = 0,5 г) та закріплені (m_{зр} = 10 г) зразки IS-Mn та IIS-Mn тестували в реакції розкладання озону за умови C_{O₃}ⁿ = 100 мг/м³. Встановлено, що дисперсні зразки IS-Mn і IIS-Mn активно розкладають озон і навіть через 30 год. пропускання озono-повітряної суміші кінцева концентрація озону на виході із реактору не перевищує 5 мг/м³ та 0,3 мг/м³, відповідно (табл.). При закріпленні діоксиду мангану на інертні носії їх активність по відношенню до озону, суттєво змінюється, за виключенням IIS-Mn/SiO₂, який протягом 20 год. забезпечує розклад озону на 99%. Таким чином активність дисперсних і закріплених зразків залежить як від способу отримання, так і від природи носія.

Таблиця. Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону

Зразок	m _{зр} , Г	τ _{досл} , ГОД	$\tilde{N}_{I_3}^{\hat{e}}$, МГ/М ³	η _{кін} , %	Q _{дос} ·10 ⁴ , МОЛЬ О ₃
IS-Mn-дисп	0,5	30	5	95,0	33,4
IS-Mn/Кл	10,0	10	68	43,0	5,1
IS-Mn/SiO ₂	10,0	10	67	33,0	5,6
IIS-Mn-дисп	0,5	30	0,3	99,7	34,3
IIS-Mn/II- Кл	10,0	10	77	23,0	2,42
IIS-Mn/SiO ₂	10,0	20	1	99,0	12,4

СИНТЕЗ ГЕТЕРОНАНОЧАСТИЦ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Мирная Т.А., Яремчук Г.Г.

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

В последнее время пристальное внимание исследователей уделяется получению оптических композитов с полупроводниковыми наночастицами, в том числе с гетеронаночастицами халькогенидов металлов типа ядро/оболочка. Меняя строение сложных полупроводниковых наночастиц, можно изменять их электронную структуру, и, тем самым, регулировать их оптические свойства. Нанокompозиты с полупроводниковыми наночастицами перспективны для создания новых нелинейно-оптических материалов, светодиодов нового поколения, высокоэффективных люминесцентных меток и т.д.

Наиболее привлекательным методом получения наночастиц халькогенидов металлов является контролируемый синтез в структурированных матрицах, таких как жидкие кристаллы (ЖК). Так, синтез полупроводниковых наночастиц (CdS, CdSe, ZnS, ZnSe) в ионных ЖК позволяет получать моодисперсные наночастицы размером от 1 нм до 5 нм в зависимости от ионного потенциала матрицы [1].

В данной работе осуществлен синтез гетеронаночастиц CdSe/CdS и CdSe/ZnS типа ядро/оболочка в термотропной ЖК матрице на основе каприлата кадмия. Гетеронаночастицы CdSe/CdS были получены методом совместного соосаждения халькогенидов кадмия путем введения в ЖК матрицу смеси тиомочевины и селеномочевины. Для получения гетеронаночастиц CdSe/ZnS сплавливали композиты каприлата кадмия с наночастицами CdSe и каприлата цинка с наночастицами ZnS. При охлаждении расплавов получали мезоморфные стекла с гетеронаночастицами халькогенидов металлов.

Методом электронной микроскопии и оптической спектроскопии установлено, что гетеронаночастицы имеют строение типа ядро/оболочка, а их средний размер варьируется от 2 до 3 нм. Показано, что нанокompозиты с гетеронаночастицами характеризуются более интенсивной полосой экситонной флуоресценции, чем композиты с индивидуальными наночастицами. Методом Z-сканирования установлено, что оптические нанокompозиты имеют быстрый нелинейно-оптический отклик и относительно высокие значения нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка.

1. G. Klimusheva, T. Mirnaya and Yu. Garbovskiy, Liquid Crystals Reviews, 2015, Vol.3, No.1, 28-57.

ПЕРЕТВОРЕННЯ СИНТЕТИЧНОГО ЛЕПІДОКРОКІТУ НА МАГНЕТИТ

Антоненко Т.С., Дудченко Н.О., Брик О.Б.

*Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН
України, м. Київ, Україна
tetyana_savchenko@ukr.net*

Протягом останнього десятиріччя активно розвивається напрямок створення нанорозмірних частинок їх перетворення під впливом зовнішніх факторів (нанохімія). Одним з можливих застосувань синтетичних наночастинок є створення магнітокерованих сорбентів. В такому разі, частинки повинні володіти високою намагніченістю та великою площею поверхні. Метою даної роботи було створення синтетичних частинок лепідокрокіту з подальшим їх перетворенням на магнетит, припускаючи, що за перетворення відбувається збільшення намагніченості частинок, але без зміни їх форми (голчасті частинки лепідокрокіту перетворюються на голчасті частинки магнетиту). Синтез лепідокрокіту було проведено за наступною методикою: 16,68 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ розчинили в 300 мл дистильованої води та додали 1М NaOH до встановлення $\text{pH} = 6,7-6,9$. Далі через розчин пропускали повітря та інкубували за кімнатної температури додаючи до розчину 1М NaOH з метою підтримання pH розчину в межах 6,7-6,9. Після закінчення реакції (зміна кольору від зеленувато-блакитного до жовтого кольору та припинення зміни pH), одержаний осад тричі промили дистильованою водою та висушили до постійної ваги. Характеристики зразків було досліджено методом рентгенофазового аналізу (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3, за випромінювання CuK_α $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$). Криві намагніченості та намагніченість насичення визначали на магнітометрі з датчиком Холла.

В результаті проведення досліду було отримано зразок з намагніченістю насичення менше $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Рентгенофазовий аналіз показав, що міжплощинні відстані зі значеннями 6,18 \AA , 3,28 \AA , 2,47 \AA , 2,36 \AA , 2,09 \AA , 1,93 \AA , 1,85 \AA , 1,73 \AA , 1,52 \AA , 1,43 \AA , 1,37 \AA відповідають лепідокрокіту. Використовуючи метод термомагнітного аналізу, зразок лепідокрокіту нагріли за температури 550°C протягом 20 хв. В результаті отримали зразок майже чистого гематиту з намагніченістю насичення менше $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Міжплощинні відстані зі значеннями 3,67 \AA , 2,69 \AA , 2,51 \AA , 2,20 \AA , 1,83 \AA , 1,69 \AA , 1,59 \AA , 1,48 \AA , та 1,45 \AA відповідають гематиту. В результаті додавання до лепідокрокіту крохмалю (4% від маси зразка) та наступним нагріванням за температури 550°C отримали магнітний зразок з намагніченістю насичення $63 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Отримані міжплощинні відстані зі значеннями 2,92 \AA , 2,51 \AA , 1,71 \AA , 1,61 \AA , 1,48 \AA відповідають магнетиту. Характеристики отриманого зразку магнетиту задовольняють вимогам, що висуваються до магнітокерованих сорбентів.

ПОТЕНЦИАЛ ЖИДКОСТНОГО СОЕДИНЕНИЯ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ефимов П.В., Филина А.М., Калугин О.Н.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, г. Харьков,
Украина*

pavel.v.efimov@karazin.ua

Растворы неорганических электролитов играют определяющее значение во многих химических, биохимических и технологических процессах. Некоторые важные свойства электролитов проявляются на границе раздела жидких фаз. Одним из таких свойств является диффузионный потенциал (ДП) или потенциал жидкостного соединения, возникающий за счет разной подвижности катионов и анионов. Для ряда физико-химических и аналитических задач возникает необходимость учитывать явление ДП. Термодинамическое определение ДП:

$$E_d = -\frac{RT}{F} \int_1^II \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i, \quad 1$$

где t_i и z_i число переноса (ЧП) и заряд соответствующего иона, a_i ионные коэффициенты активности (КА). Для расчета ДП необходимо знать концентрационные зависимости ЧП и КА.

Другим подходом для определения ДП может быть расчет из комбинации ЭДС соответствующих цепей с переносом и без переноса:

$$A|AB(c_I)M|B(c_{II})|A \quad 2$$

$$B|AB(c_I)M|B(c_{II})|B \quad 3$$

$$B|AB(c_I)||A - A|AB(c_{II})|B \quad 4$$

В данной работе рассчитаны ДП из литературных данных значений ЭДС цепей вида 2, 3 и 4 для растворов галогенидов щелочных металлов в воде и водно-органических смесях. Определенные из опытных данных значения ДП сопоставлены с теоретически рассчитанными по различным приближениям для концентрационной зависимости ЧП и КА.

Проанализировано влияние концентрации, ЧП и КА на величину ДП. Показано, что для адекватного описания ДП необходимо исходить из единых модельных представлений о ЧП и КА. Учет лишь одного из факторов (чаще всего пренебрегают концентрационной зависимостью ЧП) приводит к систематическим отклонениям. В то же время, не учет концентрационных зависимостей и ЧП и КА дает приемлемые результаты вплоть до концентраций порядка 1 моль/л. Лучшие значения ДП получаются, если учитывать оба фактора с использованием теоретических уравнений для ЧП и КА. Полученные результаты могут быть использованы для количественной оценки величин потенциала жидкостного соединения различных систем.

MICRO-MESOPOROUS ALUMINOSILICATES ON THE BASIS OF β ZEOLITE AS CATALYSTS IN α -PINENE OXIDE ISOMERIZATION

Barakov R.Yu.¹, Shcherban N.D.¹, Yaremov P.S¹, Eränen K.², Mäki-Arvela P.²,
Murzin D.Yu.²

¹*L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*

²*Åbo Akademi University, Turku, Finland*
barakov.r.yu@gmail.com

Search and development of the methods for synthesis of micro-mesoporous aluminosilicates (MMAS) combining to a certain extent properties of zeolites and mesoporous molecular sieves is one of the most actual problem in the field of zeolite-like catalysis. Because of developed mesoporosity in MMAS, promoting accessibility of catalytic active sites for reactants, and presence of acid sites typical for zeolites, these materials can be promising catalysts in organic synthesis reactions, in particular α -pinene oxide isomerization. *Trans*-carveol and campholenic aldehyde are the most valuable products of this reaction. *Trans*-carveol is a component of essential oils and food additives; it can also be used for breast cancer chemoprevention. Campholenic aldehyde is an intermediate for the production of fragrances.

Micro-mesoporous aluminosilicates were obtained via thermal treatment of a highly concentrated β zeolite gel-precursor ($H_2O/Si = 2.5$). In these conditions a large amount of zeolite nuclei is rapidly formed with a subsequent growth, crystallization and formation of MMAS consisting of zeolite nanoparticles agglomerates and characterized by the presence of interparticle mesopores. Thermal treatment of β zeolite gel-precursor at 140°C for 2 days leads to formation of partially zeolitized samples (with degree of crystallinity equal to 0.6) consisting of nanoparticles with the size of 30 – 40 nm. An increase the thermal treatment duration up to 7 – 9 days promotes an increase in the degree of crystallinity of MMAS up to 0.7 – 1. These samples contain micropores ($V_{micro} = 0.23 - 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$, $D_{micro} = 6.5 \text{ nm}$) and interparticle mesopores ($V_{meso} = 0.46 - 0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$, $D_{meso} = 29 \text{ and } 43 \text{ nm}$, $S_{meso} = 85 - 130 \text{ m}^2/\text{g}$). They exhibited catalytic activity in α -pinene oxide isomerization (conversion 91 – 95%, selectivity towards *trans*-carveol 35% and campholenic aldehyde 33%), higher in comparison with materials exposed to thermal treatment for just two days (conversion is 70%), which is associated with a higher concentration of medium and strong Brønsted acid sites (38 – 40 $\mu\text{mol/g}$ and 37 – 48 $\mu\text{mol/g}$, respectively, $Si/Al = 29 - 31$). A higher conversion of α -pinene oxide using of MMAS as catalysts, in comparison with β zeolite (89%), can be explained by a higher accessibility of the acid sites of MMAS for the substrate molecules, as well as an increase in the rates of diffusion.

PREPARATION OF SOLID NANOPARTICLES CONTAINING DICHLOROTETRA- μ -ISOBUTYRATODIRHENIUM(III)

Bersenina O.^{1,2}, Kytova D.^{1,2}, Shtemenko N.^{1,2}

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

²*National TU Dnipro Polytechnic, Dnipro, Ukraine*

Solid lipid nanoparticles (SLN) are defined as solid particles ranging in size from about 10 to 1000 nm, in which the drug is confined to a cavity surrounded by a solid lipid or polymer layer. SLN present types of nano-carriers with high stability, convenient storage, possibility of route administration and one of the preferred ways for drug delivery. Application of the natural material, as surface lipids from plants, digestible for mammals is a significant advantage for the preparation of such nano-carriers convenient for use and storing of the drug. The aim of this investigation was to obtain fraction of solid lipids from leaves of different plants, to prepare SLN containing dichlorotetra- μ -isobutyratodirhenium(III) and to characterize their size.

Solid lipids were extracted from leaves of the mature *Chelidonium majus* L. plants by hot chloroform and SLN were prepared by thin-layer method with consequent sonication according to the earlier described procedures.

The components of the surface lipids are mainly long-chained, the lipid fraction is solid ($T_{\text{melt.}}=65-70^{\circ}\text{C}$). SLN loaded with dichlorotetra- μ -isobutyratodirhenium(III) were obtained and TEM image showed (Fig.1) that they had predominantly round or oval shape. The average diameter of SLN obtained was 255 ± 15 nm ($n = 3$).

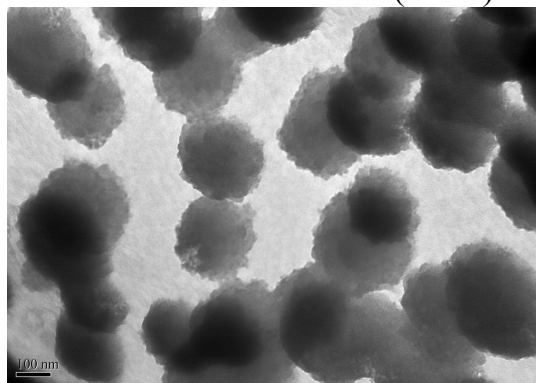


Fig.1 Morphology of SLN obtained from dichlorotetra- μ -isobutyratodirhenium(III) and surface lipids of *Chelidonium majus* L.

Characteristics of SLN containing the rhenium cluster compound and surface lipids of *Chelidonium majus* L (FTIR spectroscopy, drug-release studies, GLC, etc.) allowed us to conclude about dominating covering of molecules of the dichlorotetra- μ -isobutyratodirhenium(III) with lipid layer and successful elaboration of the method of preparation of solid lipid nanoparticles with unusual coating.

Obtained characteristics of the nanoparticles allowed us to propose new formulations with long circulation in the body for following trials in anticancer model experiments.

**pH-RESPONSIVE COATING OF SILVER NANOPARTICLES WITH
poly(2-(*N,N*-DIMETHYLAMINO) ETHYL METHACRYLATE)**

Blazhynska M.M., Kyrychenko A.V., Kalugin O.N.

V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

blazhynska@gmail.com

Poly(2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA) plays a crucial role in various emerging areas of chemistry and technology. PDMAEMA is highly pH-sensitive polymer, which makes it a promising candidate as a stimuli-responsive capping agent for silver nanoparticles (AgNPs). In this work, the adsorption behavior of PDMAEMA (Fig. 1) onto AgNPs was studied as a function of a degree of protonation by atomistic molecular dynamics (MD) simulation. The pH-responsive behavior of PDMAEMA was achieved by changes in protonation degree (α) of titratable dimethylamino side groups. The attachment of a proton to the Nitrogen atom of the tertiary dimethylamino moiety switches its charge from 0 to +1 (Fig. 1a), allowing us to sample discrete values of α varying from 0 (all monomers are neutral) up to 1.0 (all monomers are protonated).

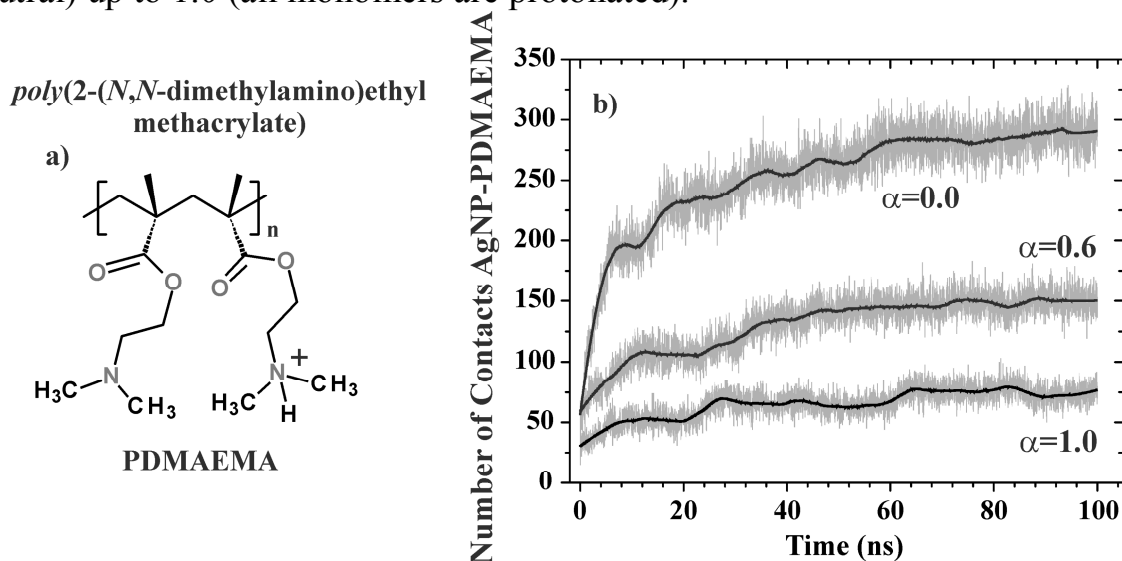


Fig. 1. (a) Molecular structure of PDMAEMA. (b) Time evolution of the number of contacts between a silver nanoparticle (AgNP_{1397}) and PDMAEMA_{440} at different protonation degrees of $\alpha=0.0$, 0.6 and 1.0, respectively

Our MD simulations revealed that the PDMAEMA coating of AgNPs depends strongly on its degree of protonation. At $\alpha=0$, the polymer chain collapses and adsorbs onto the AgNP surface through weak non-covalent interactions (Fig. 1b). pH-dependent charging of the side-chain groups, leads to stretching of the polymer chain at $\alpha=0.6$ and 1.0, which decreases in the number of its contacts to AgNPs. Our atomistic MD model of AgNP coated by PDMAEMA provides a novel insight into a design of “smart” nanomaterials and devices that are capable of altering their chemical and/or physical properties upon exposure to external stimuli, such as pH.

THE NEAR SOLVATION OF SINGLY CHARGED IONS IN SOLVENTS WITH A SPATIAL NETWORK OF H-BONDS AT 298.15 K

Bulavin V.I.¹, V'yunyuk I.M.², Minakov V.A.²

¹*National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute",
Kharkiv 61002, Ukraine*

²*V.N. Karazin National University of Kharkiv, Kharkiv, Ukraine
bulavin@kpi.kharkov.ua*

The transport phenomena in liquid ion-molecular systems (LIMS) are significantly associated with the near solvation of ions. Researches of ions behavior in structured solvents with a spatial network of H-bonds are of special interest. It is believed that namely in these solvents may expected of negative solvation of ions. This phenomenon – the negative ion solvation – was discovered by Samoilov and was confirmed in LIMS by usage of numerous experimental methods and theoretical studies based on the application of non-equilibrium statistical mechanics [1]. Nevertheless, the question about the mechanism for increasing the translational motion of solvent molecules near the ion remains controversial to the present day.

In article [1] diffusion coefficients and microscopic characteristics of diffusion displacement (MCDD) –the length (d), time (τ) and rate of ion diffusion displacement (V) – we have been calculated for 19 singly charged ions in water at various temperatures. The analysis of the data obtained shows that the length of the ion diffusion displacement (d) correlates with the type of ion solvation by Samoilov. If the average value d exceeds the crystallographic (structural) radius r_i of an ion (i.e. parameter $(d-r_i)>0$), the latter is solvated positively. However, if parameter $(d-r_i)<0$, the ion solvation is negative.

In the present work we used the author's technique [1] MCDD have been calculated for 12 singly charged ions in monoethanolamine (MEA) and ethylene glycol (EG) at 298,15 K based on the literature data on the mobility of these ions. The results of calculating the sign of the parameter $(d-r_i)$ for these ions in MEA, ETG and in water are given in the table. The sign "+" corresponds to positive solvation, the sign "-" - negative solvation.

Solvent	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Me ₄ N ⁺	Et ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BPh ₄ ⁻
MEA	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+
EG	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O [1]	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+

The established regularities and peculiarities of the solvent behavior with respect to the ions considered are explained in the framework of the concept developed by us in Ref. [1].

[1] Bulavin V.I., V'yunyuk I.M., Lazareva Ya.I. Diffusion and microscopic characteristic of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62, № 9. – P. 769-778.

UNUSUAL MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL COMPOUNDS WITH MAGNETIC SUBLATTICES OF LADDER TYPE

Cheranovskii V.O.¹, Slavin V.V.², Kravtseva A.V.¹

¹*V.N. Karazin Kharkiv National University, 61022 Svoboda Sq.4, Kharkiv, Ukraine*

²*B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, 61103, Kharkiv, Ukraine*
cheranovskii@karazin.ua

Nanostructured materials, having magnetic sublattices formed by ions of transition metals like Cu, Fe and Ni, have attracted much attention due to their interesting physics and potential technological applications. It is well known that some molecular ferrimagnets have intermediate plateau in field dependence of magnetization. Similar plateau was found for some types of frustrated spin models for polymeric complexes of transition metals. It is of interest to study the possibility of an appearance of this effect for nonfrustrated nonmagnetic systems like n -leg rectangular Heisenberg spin ladder model.

In this work we studied field dependence of magnetization of spin ladder systems formed by weakly interacting rungs. According to extended Lieb theorem, Heisenberg spin model for ladder systems formed by even number of rungs has a singlet ground state at arbitrary values of coupling parameters of the model. Let us suppose that the ground state of isolated rung corresponds to nonzero value of spin S . For example, three-leg ladder with one-site spins $S=1/2$ has rungs with ground state spin $S=1/2$. By means of perturbation theory (PT) we found that the corresponding low-energy spectrum of the ladder is described by effective Hamiltonian of the uniform antiferromagnetic spin S chain and derived the estimation for the effective coupling parameter of the chain. For half-integer values of S the corresponding spin chain has gapless energy excitation spectrum in the limit of infinite number of unit cells L . Therefore the weak external magnetic field will increase the ladder magnetization up to the value $M=LS$. Further increase of M will be possible only due to the gapped excitations inside the rungs. In other words our ladder model should have at least one intermediate magnetization plateau.

In order to study the effect of the interactions between unit cells on the magnetization process at low temperatures, we performed full exact diagonalization study of field dependence of the magnetization for small ladder clusters. For bigger clusters we used quantum Monte-Carlo method based on stochastic series expansion approach. At low temperatures and weak interactions between rungs with nonzero values of the ground state spin we found a good agreement with above PT analysis.

V.O. Cheranovskii and V.V. Slavin acknowledges the support of the VolkswagenStiftung, Germany (via grant 151110).

**IMMOBILIZATION OF FUNCTIONALIZED IRON(II)
CLATHROCHELATES WITH TERMINAL (POLY)AROMATIC
GROUP(S) ON CARBONACEOUS MATERIALS**

Chornenka N.V.¹, Voloshin Y.Z.², Kalinichenko V.N.³,

Belaya I.G.², Bugaenko M.G.², Sandzhieva D.A.², Dedov A.G.²

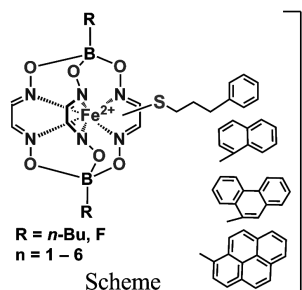
¹*Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, 03142, Kyiv,
Ukraine*

²*Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 119991 Moscow, Russia*

³*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, 119991 Moscow, Russia*

nina.v.chornenka@gmail.com

The iron(II) clathrochelates with one, two or six terminal (poly)aromatic group(s) (Scheme) have been designed [1] for their effective physical adsorption



on carbonaceous substrates as the precatalysts of hydrogen evolution reaction. The quantitative data about their physical adsorption on activated carbon (AC) and reduced graphene oxide (RGO) were obtained using UV-vis spectral method; the Langmuir adsorption isotherms were used to calculate the adsorption equilibrium constants K which are determined by energy of the supramolecular binding. The observed changes of a free

Gibbs energy are characteristic of the processes of physical adsorption *via* the stacking and Van-der-Waals interactions. Their limiting adsorption on AC decreases with increase in the number of the polyaromatic group(s) per a molecule from approximately $3 \cdot 10^{-4}$ to $5.65 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, whereas in the case of RGO as an adsorbent that increases from $2.57 \cdot 10^{-4}$ to $3.16 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Values of K for AC also decrease with their number, while in the case of RGO as a substrate, its maximal value was observed for the difunctionalized iron(II) complex. Therefore, the physical adsorption of these clathrochelates is a structure-dependent process, which is strongly affected by the number of their functionalizing substituents. In the case of the diphenanthryl-terminated iron(II) complex, its supramolecular binding with a surface of AC is stronger, thus suggesting a higher adsorption energy, while its hexafunctionalized analog forms more strong supramolecular assemblies on a surface of RGO. This effect is explained by the presence of wedge-shaped pores in a macrostructure of RGO, both the size and the form of which is favorable for physical adsorption of bulky molecules of the hexaphenanthrenyl-terminated macrobicycle, while those of mesopores of AC are favorable for adsorption of the difunctionalized iron(II) clathrochelate.

This work was supported by Russian Science Foundation (grant 17-13-01468). A.G.D. also thanks the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the financial support in the framework of the State task "Leading researchers at a permanent position", project 4.6718.2017/6.7 (profile №1422).

[1] Varzatsky O.A., Chornenka N.V., Voloshin Y.Z. *et al.*, *Int.J.Hydrogen Energy*, 2017, 27894–27909.

OBTAINING OF FERRIC OXIDES PIGMENTS WITH USING CONTACT NONEQUILIBRIUM PLASMA

Pivovarov A., Frolova L., Derimova A., Kozhura O.

Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnipro, Ukraine

19kozak83@gmail.com

Iron oxide pigments have found their application in the production of both liquid (water-emulsion and organo-soluble) and powder paints. Because of its excellent coloring ability, iron oxide pigments are added to decorative paints to obtain different shades of the entire gamut of colors, and due to their excellent protective properties and anti-corrosion resistance, such pigments are used in the production of paints for the protection of surfaces. The aim of this work is to study the effectiveness of a contact nonequilibrium low-temperature plasma for obtaining nanodisperse pigments of different colors.

Plasma-chemical treatment of suspensions was carried out in a gas-liquid plasma-chemical reactor of periodic action. X-ray diffraction patterns of pigments were obtained on a DRON-2.0. Determination of color characteristics and purity of color was carried out using spectrophotometer.

The effect of initial pH value, processing time and the electrical parameters of the plasma chemical synthesis on the main technological properties of the pigments are established. The color characteristics of the obtaining products was shown in table. Phase compositions are established. According to the dependence of the phase composition of the products formed by the oxidation of iron(II) hydroxide, the synthesis parameters built a system diagram. In which the pH-time plasma treatment displayed a predominant area of education in each of the phases. The study established the basic trends in the phase composition of the solid phase synthesis conditions. It was found that the final product of the oxidation of iron(II) hydroxide depending on the synthesis parameters can be oxyhydroxide iron(III) α - modification, magnetite, or iron(II) hydroxide.

Table - Color characteristics of pigments

condition	K ₃ O, %	X	Y	Z	x	y	λ ,nm	P,%
pH=8, dried t=160 ⁰ C	36,49	43,6	36,20	5,645	0,5106	0,4233	588	69
pH=9,dried t=160 ⁰ C	33,24	42,2	33,21	6,505	0,5154	0,4052	596	41
pH=11,dried t=160 ⁰ C	26,15	31,2	27,29	7,710	0,4713	0,4122	591	16
pH=12, calcination t=900 ⁰ C	25,23	31,7	26,07	6,391	0,4942	0,4062	595	34

Phase composition of the product obtained depends largely on the pH of the solution. With increasing pH from 6 to 10 with identical conditions is recorded a sequence of synthesis the phase formation: Fe(OH)₂ – α -FeOOH – Fe₃O₄. With increasing pH of the solution Fe₃O₄ is formed.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНЕ-ЗЕЛЕННЫХ ШПИНЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ

Фролова Л.А., Деримова А.В., Самойленко О.Ю.

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 49005, г. Днепр, пр. Гагарина, 8, Украина
19kozak83@gmail.com*

Катионы хрома представляют серьезную опасность для поверхностных и грунтовых вод, имеют свойства токсикантов кумулятивного и аддитивного характера, могут оказывать мутагенное и канцерогенное действие на живые организмы. Большинство известных способов очистки сточных вод от катионов хрома являются дорогими, сложными в исполнении, а также ориентируются на дорогостоящее оборудование и дефицитные реагенты. Поэтому в современных экономических условиях особый интерес представляют недорогие и эффективные способы очистки сточных вод, основанные на использовании местного сырья и отходов промышленности. Кроме того, высокодисперсные хромсодержащие соединения широко используются в строительстве, силикатной, лакокрасочной промышленности. Их получают на основе химически чистых сырьевых материалов, что вызывает высокую их стоимость.

В литературе практически отсутствует информация о использовании многотоннажных отходов металлургии и машиностроения. Разработка технологии общей утилизации хром- и цинксодержащих растворов является довольно перспективной как с экологической, так и с экономической точек зрения.

Цель данных исследований – определение оптимальных условий получения пигментов сине-зеленой цветовой гаммы.

Методика эксперимента состояла в смешивании растворов, содержащих катионы цинка и хрома в определенном соотношении, фильтровании осадка. Молярное соотношение компонентов в исследованиях соответствовало составу смешанной шпинели. После окончания процесса обработки суспензии измерялись цветовые свойства осадка и остаточные концентрации соединений хрома и цинка.

Температуры прокаливания выбраны 600, 800, 1000°C. ИК спектроскопия показала наличие при температурах 600 и 800°C полос поглощения, соответствующих присутствию кристаллизационной воды и индивидуальных оксидов. Увеличение температуры прокаливания до 1000°C приводит к образованию цинк-хромовой шпинели. При этом изменяется цвет и интенсивность окраски полученного продукта. Спектрофотометрический анализ подтвердил образование пигментов сине-зеленой гаммы. Таким образом предложено утилизировать хромсодержащие сточные воды с получением пигментов.

USING SORBENTS FOR ELIMINATION OF CADMIUM IN RATS

Kalinin I.V., Bogatyrenko V.A.

National Pedagogical Dragomanov University,

9 Pirogova Str., Kyiv, 01601, Ukraine

kalininihor@gmail.com

Environmental pollution by heavy metals will study the mechanisms of their effect on humans and animals and requires the development of new ways to protect against toxic effects. Sorbents have been widely used for the excretion of heavy metals and other foreign substances that come from the environment. Pressing problem is finding effective sorbents that could reduce the concentration of heavy metals in humans and animals. Sorbents should be safe and effective, which would make it possible for regular prophylactic use.

The aim of our study was to research the efficacy of filinsit, chabazite, clinoptilolite and mordenite to elimination cadmium from the organism of rats.

The study was performed on white male rats of the same age, weighing 180-200 g, kept under standard conditions of vivarium, with free access to food and water. There were formed two groups of animals: control group (intact animals) and experimental group (animals treated orally with cadmium sulfate solution at 1.5 mg / kg dose). Poisoned of rats was carried out for 14 days, followed by two weeks was administered said zeolite 0.25 g / kg of body weight once a day. After that, rats of both groups were decapitated under the anesthesia and their blood, livers and kidneys were harvested for further research. This study was carried out in accordance with European Convention for the Protection of Vertebrate Animals Used for Experimental and other Scientific Purposes.

As a result of the experimental studies, we found that when using filinsitu decreased content of cadmium in the all tissues in 2 times. A similar decline is established using chabazite. The use of clinoptilolite contributed to the content in the blood decreased by 2.5 cadmium, in the liver and kidneys – in 3 times. The use of mordenite has reduced the blood levels of cadmium in 3 times, in the liver and kidney cadmium content decreased by 2.5 times compared to the intoxicated rats.

Thus, our studies show that rats intoxicated with cadmium sulfate application filinsitu, chabazite, clinoptilolite and mordenite effectively to elimination the specified heavy metal of all tissues examined.

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА СПОЛУК LaMgSn ТА LaMgSn_2

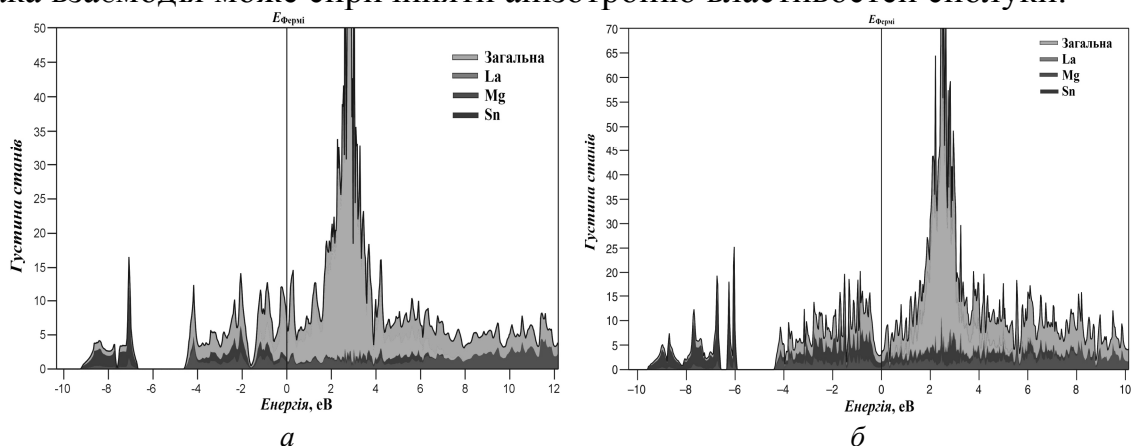
Кордан В.М., Зелінська О.Я., Павлюк В.В.

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів, Україна

kordan50@gmail.com

Дослідження інтерметалідів, що містять рідкісноземельний метал, має прикладне значення завдяки їхнім цікавим фізико-хімічним властивостям та різноманітним галузям використання. Пошук закономірностей у кристалічній структурі сполук та виявлення особливостей хімічного зв'язку є важливим з точки зору фундаментального дослідження.

Потрійна система La-Mg-Sn характеризується утворенням твердих розчинів заміщення невеликої протяжності на основі бінарних сполук та кількох тернарних сполук. Цікаво, що в усіх твердих розчинах статистичну суміш утворюють атоми Mg та Sn , тобто розмірний фактор є визначальними. Для встановлення типу хімічного зв'язку та дослідження електронної структури тернарних сполук LaMgSn (СТ TiNiSi , ПГ $Pnma$) та LaMgSn_2 (СТ власний, ПГ $I\bar{4}2m$) провели розрахунок функції електронної локалізації та густини енергетичних станів за допомогою пакету програм TB-LMTO-ASA [1–3]. У тернарній сполуці LaMgSn відбувається часткове зміщення електронної густини до атомів Mg і Sn . Така делокалізація електронної густини спричиняє утворення полікатіонних $\text{La}^{\delta+}$ та поліаніонних $[\text{MgSn}]^{\delta-}$ шарів, хоча густина станів на рівні Фермі вказує на домінуючий металічний тип зв'язку (Рис. а). Аналіз електронної структури сполуки LaMgSn_2 вказує на підвищену взаємодію між атомами Sn1-Sn1 ($-i\text{CONP} = 1,918 \text{ eV}$), що підтверджується зменшенням віддалі між ними ($d = 2,948 \text{ \AA}$). Густина енергетичних станів на рівні Фермі є незначною, що вказує на посилення ковалентної взаємодії між цими атомами (Рис. б). Така взаємодія може спричинити анізотропію властивостей сполуки.

Рис. Діаграма густини енергетичних станів для сполук LaMgSn (а) та LaMgSn_2 (б)

[1] Andersen O. K. *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060-3083. [2] Andersen O. K., Jepsen O. *Phys. Rev. B* 53 (1984) 2571-2574. [3] Andersen O. K., Pawłowska Z., Jepsen O. *Phys. Rev. B* 34 (1986) 5253-5269.

ОКИСНЕННЯ РОЗЧИНІВ Fe(II) КИСНЕМ В ПРИСУТНОСТІ СПОЛУК ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ

Дерімова А.В., Кожура О.В., Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпро, Україна
kozhuraoleg@gmail.com

Необхідну ступінь очищення стічних вод можна досягти лише комбінуванням методів біологічного очищення та хімічного осадження. Останні, значно підвищують вартість водовідведення, за рахунок значних об'ємів споживання реагентів. Тільки в ЄС на ці цілі витрачається близько 1 млн т. на рік розчинів сполук феруму(III), ціни на які підтримуються суттєвими витратами на процеси окиснення сполук Fe^{2+} до Fe^{3+} . Зменшення витрат на залізовмісні коагулянти можливе за рахунок з одного боку утилізації різноманітних відходів сполук Fe^{2+} , а з іншого шляхом здешевлення процесу їх окиснення.

У даній роботі представлені результати дослідження механізму процесу окислення киснем розчинів сполук Fe^{2+} в сполуки Fe^{3+} в присутності каталітичних кількостей сполук зв'язаного азоту.

Дослідження проводили в термостатованому герметичному газорідинному реакторі, обладнаному високоефективною турбінною мішалкою. Шляхом зміни газонаповнення реакційних розчинів, концентрації реагентів і температури виявлені основні закономірності протікання процесу окислення.

Процес є складним, проходить через реакції в рідкій та газовій фазі, пов'язаний з переносом оксидів азоту і кисню між фазами. Основний вплив на швидкість окислення складає утворення нітрозильного комплексу феруму(II): $Fe^{2+} + NO \leftrightarrow FeNO^{2+}$. Положення рівноваги цієї реакції визначає кількість NO доступного для взаємодії з киснем в газовій і рідкій фазі. Окислення NO в обох фазах є повільною реакцією, натомість відновлення продуктів окислення іонами Fe^{2+} швидкою.

Порядок реакції по основним реагентам $n(NO) = 1,45$, $n(Fe^{2+}) = -1$, $n(O_2) = 1$. В газовій фазі в процесі окислення частина NO витрачається на утворення азотної кислоти, за рахунок взаємодії NO_2 з водяними парами. В інтервалі температур 20-60°C і кислотності розчинів до 5 моль/л нітрат-іони реагують з Fe^{2+} повільно, внаслідок чого азотна кислота накопичується в розчині, а швидкість процесу окислення зменшується.

Отриманні дані були використані при проектуванні і будівництві дослідно-промислової установки отримання 40% розчинів сульфату феруму(III). Проведені випробування показали високу ефективність процесу при низьких експлуатаційних витратах. Отримані розчини сертифіковані для використання в якості коагулянтів у процесах очищення стічних вод і водопідготовки.

НАНОПОРОШКИ НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМУ З КЕРОВАНИМ КОМПЛЕКСОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Крюков Л.О.¹, Терещенко О.Я.¹, Ускова Н.М.², Малишев В.В.^{1,2}

¹Університет «Україна», м. Київ, Україна

²Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН

України, м. Київ, Україна

viktor.malyshev.igic@gmail.com

В даній роботі для синтезу нанопорошків заданого складу на основі вольфраму використано комбінований хіміко-металургійний метод, що поєднує осадження гідроксидів металів із розчинів відповідних солей з подальшим відновленням у водні отриманого проміжного продукту. Визначено умови взаємодії твердої вольфраматної кислоти з розчинами солей феруму, нікелю та кобальту.

Металізація хімічної суміші відбувається у кілька етапів і в різних температурних інтервалах. Температурні інтервали та їх оптимуми, що характеризують відновлення як залізною, нікелевою і кобальтовою, так і вольфрамовою складовими в суміші, зміщені в діапазон більш низьких температур. Зниження температури металізації оксидів заліза, нікелю, кобальту пов'язано зі зменшенням площі взаємних контактів окремих частинок цих фаз, а також зі зниженням вмісту води в шихті, що відновлюється в даному температурному діапазоні (473-773 К) внаслідок присутності оксиду вольфраму. На відновлення оксиду вольфраму впливають не оксиди заліза, нікелю і кобальту, а їх відновлені фази. Збільшення числа центрів зародкоутворення на поверхні кристалітів оксиду вольфраму, якими служать відновлені частинки заліза, нікелю і кобальту, прискорює процес металізації оксиду вольфраму.

В експерименті випробувано кілька температурних режимів водневого відновлення для синтезу порошків складу 7,2% W, 1,8%Ni, 1% Fe та 1% Co. Такі параметри відновлення, як температура і тривалість відновлення, варіювали в діапазоні 923-1173 К і 1-2 г, відповідно. Було досліджено структуру, фазовий склад і дисперсність синтезованих порошків, які впливають на механізм консолідації і властивості масивних зразків. Рентгенівським аналізом встановлено фазовий склад відновленого нанопорошку сплаву на основі вольфраму, мас. %: W - 87,72; Fe - 2,63; Ni - 6,14; Co - 0,88. Хімічний склад відновленого нанопорошку сплаву на основі вольфраму складає, мас. %: Fe - 1,8; Ni - 7,2; Co - 1,1; W - 89,9. Електронномікроскопічні дослідження показали, що матеріали є щільними агломератами, середній розмір яких оцінено величиною 300-400 нм, розмір окремих частинок складає 100 нм. Питома поверхня порошку на основі вольфраму, визначена методом БЕТ, складає 0,9 м²/г, що відповідає середньому розміру частинок (при густині матеріалу 18,6 г/см³) близько 300 нм.

**ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ НАНОРОЗМІРНОГО
МАГНЕТИТУ S-H ГРУПАМИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ
ІОНІВ Hg²⁺ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

Кусяк Н.В.¹, Кусяк А.П.¹, Горбик П.П.², Петрановська А.Л.²

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир,
Україна

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка, Київ, Україна
nkusyak@ukr.net

Метою роботи стало дослідження адсорбційних властивостей нанорозмірного магнетиту (Fe₃O₄) та нанокompatитів на його основі (Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/ДМСК та Fe₃O₄/SiO₂/ДМСК), одержаних шляхом модифікування його поверхні тетраетоксисиланом (SiO₂) та мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою (ДМСК) щодо іонів Hg²⁺ в умовах водних розчинів. Для досліджень використовували фракцію однодомених частинок магнетиту, синтезованого за реакцією Елмора, розміром 6 – 23 нм, з питомою поверхнею 105 м²/г. Експериментальні дані стосовно визначення ізоелектричної точки та параметрів іонізації гідроксильних груп на поверхні Fe₃O₄ та Fe₃O₄/SiO₂ дозволили проаналізувати адсорбційний потенціал наночастинок. Адсорбцію іонів Hg²⁺ проводили у статичному режимі. Досліджено залежність адсорбційної активності композитів від рН, кінетику та процеси адсорбції/десорбції.

В межах дослідних концентрацій адсорбційного насичення поверхні вказаних композитів щодо іонів Hg²⁺ не відбувається, що в свою чергу відкриває перспективи для використання синтезованих матеріалів в якості адсорбентів Hg²⁺ з водних розчинів при більших концентраціях (рис.1).

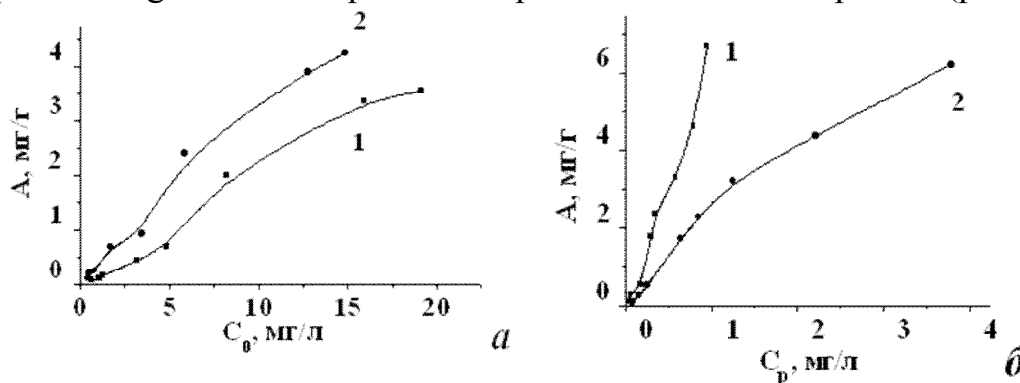


Рис.1 Ізотерми адсорбції іонів Hg²⁺ поверхнею композитів Fe₃O₄ (а,1), Fe₃O₄/SiO₂ (а,2), Fe₃O₄/ДМСК (б,1) та Fe₃O₄/SiO₂/ДМСК (б,2) (Т = 298 К, m = 0,03 г, V = 0,005 л, рН-2,7, C₀ = 1– 40 мг/л)

Модифікування поверхні магнетиту оксидом SiO₂, а особливо тіольними групами (ДМСК) покращують адсорбційні показники магнетиту щодо іонів Hg²⁺. Математичний аналіз ізотерм адсорбції підтверджує гетерогенний характер поверхні нативних та модифікованих поверхонь.

**НОВЕ ПОКОЛІННЯ САМОЗГАСАЮЧИХ ЕПОКСИДНИХ
КОМПОЗИЦІЙ ЗАТВЕРДНЕНИХ КУПРУМ(II)
КООРДИНОВАНИМИ АМІНАМИ**

Лавренюк О.І., Михалічко Б.М.

*Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, Львів,
Україна*

olaw@ukr.net; mykhalitchko@email.ua

В сучасному технологічно орієнтованому світі полімери є незамінними матеріалами з точки зору їхнього широкого використання в промисловості та побуті. Однак, попри задовільні експлуатаційні характеристики, більшість полімерів, зокрема, епоксидні полімери, це надзвичайно горючі речовини, які часто спричиняють виникнення пожеж через їхню здатність займатися та самозайматися при не дуже високих температурах. Тому пошук шляхів зниження горючості епоксидних полімерів – це вкрай важлива науково-технічна проблема сьогодення.

В роботі представлено результати пошукових робіт зі створення нового покоління металкоординованих епоксіамінних полімерів зі зниженою горючістю. Особливістю створених самозгасаючих епоксіамінних композицій є те, що вони містять хелатні комплекси купруму(II) з затвердником епоксидних смол – поліетиленполіаміном ($H_2N[-C_2H_4NH-]_nH$, де $n = 1$ (етилендіамін – *eda*), 2 (диетилентріамін – *deta*)). Отримані в системі $Cu^{II}X - H_2N[-C_2H_4NH-]_nH$ ($X = SO_4^{2-}$, SiF_6^{2-} і CO_3^{2-}) комплекси – $[Cu(deta)(H_2O)]SO_4 \cdot H_2O$, $[\{Cu(deta)(H_2O)(CO_3)\}_2] \cdot 6H_2O$, $[Cu(deta)(eda)]SiF_6$ – були інкорпоровані в каркас структури зв'язуючого, де вони виконують роль як антипірену, так і затвердника епоксидних смол одночасно. Подальші випробування горючості полімерних зразків металкоординованих епоксіамінних композицій, препаративаних в цей спосіб, виявили суттєвий вплив координаційних зв'язків $Cu(II)-N$ на процеси займання полімерів.

- [1] Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1095. – P. 34-41.
- [2] Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. *J. Coord. Chem.* – 2016. – Vol. 69. – P. 2666-2676.
- [3] Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. *Fire Saf. J.* – 2016. – Vol. 80. – P. 30-37.
- [4] Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. *Fire and Materials.* – 2018. – Vol. 42. – P. 266-277.

CHARACTERISTICS OF GREEN RUST FORMED ON THE STEEL SURFACE IN THE PRESENCE OF ACETATE- AND NITRATE-IONS

Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S.

*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Material Science
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
alena.lavrynenko@gmail.com*

Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides (LDH) or Green Rust (GR) are commonly present as a metastable nucleus phase on the surface of iron-bearing alloys under wet and dry corrosion conditions. Such type of the structures is closely connected with *red-ox* processes in the environment where Green Rusts play a role of strong reducing agent in respect to various oxidized chemical species. Despite of the fact that the various GRs are obtained via electrochemical way, the inclusion of CH_3COO^- and NO_3^- anions into LGH interlayer gallery is doubtful. In general, the preference for divalent anions over monovalent anions as well as the preference of CO_3^{2-} to other anions for intercalation into LDH lattice was postulated in the literature. The simultaneous presence of two and more anions in the dispersion medium may lead to their competition in the LDH interlayer galleries. At the same time, two anions can coexist in the structure of the LDH, for example CO_3^{2-} and Cl^- .

The carrying out of the rotation-corrosion dispergation process in the open-air system promotes free entrance of oxygen as well as carbon dioxide species into the steel surface, and so the access of carbonate ions from the CO_2 of air gives the reason to the priority formation of the (hydroxy)carbonate GR.

According to XRD-data, the adsorption of nitrate and acetate anions from water medium onto the steel surface gives rise to the formation of GR I and its fast oxidation into lepidocrocite. Magnetite and goethite particles are present in the phase composition of the surface structures as an admixture only. The crystallite size equals 10-13 nm for lepidocrocite, 13-17 nm for goethite, and ~ 10 nm for magnetite. Analysis of TG-DTA curves shows the appearance of two endoeffects where the first minimum in the range of 90-97°C corresponds to loss of the adsorbed water, and the second one in the range of 276-280°C is related to the hydroxylation of lepidocrocite lattice. The phase conversion of the magnetite into maghemite is fixed at T 200-208°C and the polymorphic phase transformation of maghemite into hematite takes place at T 300-315°C. The weight loss of the samples, according to the TG data, amounts to 11%.

The morphology of the nanostructures formed in the presence of nitrate and acetate ions on the steel surface was studied using scanning electron microscopy (SEM). In both cases the randomly-oriented aggregates of Fe(II)-Fe(III) LDH consisting of the rod-, needle- and plate-like particles are clearly seen in all SEM images. Lepidocrocite as the product of their solid-state transformation holds the shape and morphology of the initial hydroxycarbonate Green Rust. Spherical magnetite particles are homogenous and well crystallized.

MAGNETIC PROPERTIES OF CARBON-DOPED NICKEL FERRITES

Lesik S.M., Ivanenko I.M., Perecos A.O.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", pr. Peremohy 37, building 4, 03056, Kyiv, Ukraine

luckystrike191012@gmail.com; irinaivanenko@hotmail.com

Magnetic nanopowders of spinel nickel ferrites are one of the important materials which was first synthesized about 50 years ago and it has got high attention since few decades due to their useful electromagnetic characteristics for a huge number of technological applications such as information storage system, radio frequency coils, transformer, medical field for (MRI), sensor, as radar absorbing materials (RAM) in military to increase the invisibility to radar etc. This is mainly due to their properties are vastly differ from the corresponding bulk material. The function of these bulk ferrite materials is limited to a few megahertz frequency due to high electrical conductivity and domain wall resonance. But in recent time's electronic industry demand more compact cores for work at higher frequency. This problem of domain wall resonance could be avoided by synthesizing ferrite nanoparticles

The aim of the presented work was synthesis and investigation of the magnetic properties of carbon-doped nickel ferrites. The carbon-doped nickel ferrites were synthesized by the co-precipitation method of corresponding nitrates on the surface of Norit active carbon with molar ratio $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=1/2$ and theoretical mass ratio of active carbon to ferrite as 3:5 and 2:5. Obtained samples were named as Cox/NF(3:5)-500Ar and Cox/NF(2:5)-500Ar.

The magnetic properties of the synthesized oxide systems were studied by Sherrers magnetometer, which is presented in Fig.1. The presented histograms prove the high magnetic properties of synthesized samples. Carbon-doped nickel ferrites obtained with lower carbon contents illustrates the highest specific magnetization of saturation and residual magnetic induction.

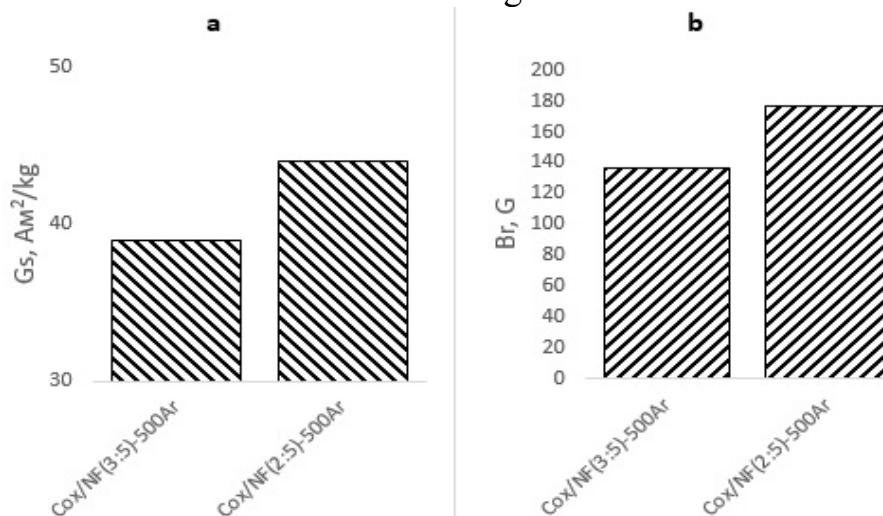


Fig. 1. Specific magnetization of saturation (a) residual magnetic induction (b) of synthesized carbon-doped nickel ferrites

СИНТЕЗ СУЛЬФАМАТІВ МАНГАНУ(II), ХРОМУ(III)

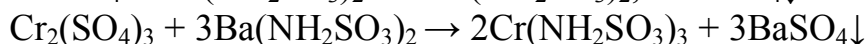
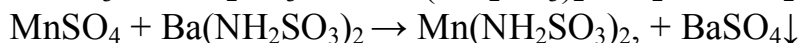
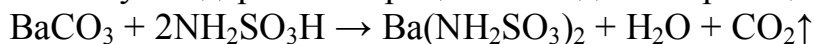
Максін В.І.¹, Стандритчук О.З.¹, Литовченко О.В.²

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України,
м. Київ, Україна

²ВП НУБіП України «Ніжинський агротехнічний коледж», м. Ніжин,
Україна
vimaksin@i.ua

Сульфамати металів є добре розчинними сполуками з унікальними фізико-хімічними властивостями, що викликають науковий і практичний інтерес. У зв'язку з суперечностями в інтерпретаціях та недостатнього висвітлення деяких даних з хімії і технології сульфаматів біологічно активних металів, є необхідність подальшого вивчення властивостей і обґрунтування способів одержання, зокрема, сульфаматів марганцю, хрому та ванадію, а також вивчення аспектів їх практичного застосування в промисловості та сільському господарстві.

Для синтезу сульфаматів Mn(II) та Cr(III) нами був вибраний метод обмінної реакції між відповідними сульфатами вказаних металів та сульфаматом барію, який через наднизьку розчинність осаду сульфату барію, забезпечував високу чистоту одержаних сульфаматів, а також тому, що вихідні реагенти доступні, як у вигляді готових заводських реагентів, так і могли бути одержані в процесі послідовних реакцій, наприклад:



Всі вихідні реагенти нами були взяті у співвідношеннях, близьких до стехіометричних розрахунків і в кваліфікаціях „чисті для аналізу”. А сам експеримент умовно був розділений на п'ять стадій: 1 – здійснення розрахунків і приготування стехіометричних сумішей вихідних реагентів; 2 – проведення хімічної реакції при кімнатній температурі і безперервному перемішуванні; 3 – фільтрування розчину сульфамату; 4 – кристалізація сульфаматних солей шляхом ізотермічного вакуумного випарювання, при $T \leq 299,79 \text{ K}$, з відповідних перенасичених розчинів; 5 – знешкодження до екологічно безпечних форм бракованої продукції та відходів з домішкам сульфамат-іонів термічним розкладом.

Розрахункова оцінка питомих енергій кристалічних решіток 4,084 та 1,915 кДж пм/моль, відповідно для $\text{Cr}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3$ і $\text{Mn}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, поряд з малими радіусами катіонів Cr^{3+} і Mn^{2+} та великим NH_2SO_3^- -аніона (62 і 83 та 255 пм, відповідно) націлюють, окрім основних фізико-хімічних властивостей даних солей, детально вивчити і їх можливий гідроліз.

В подальшому результати досліджень дадуть можливість безпечного використання сульфаматів мангану(II) та хрому(III) в якості мікродобрив при вирощуванні сільськогосподарських культур в різних ґрунтах.

**СТРУКТУРНО-ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ДИЗАЙН
НАНОКОМПОЗИТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ПРОЦЕСУ
ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ ДО N₂O**

Масалітіна Н.Ю., Савенков А.С., Близнюк О.М., Огурцов О.М.
Національний технічний університет "ХПІ", Харків, Україна
nat_masalitina@ukr.net

Зростання виробництва N₂O як товарного продукту у зв'язку з розвитком нових каталітичних процесів селективного окиснення вуглеводнів нітроген(I) оксидом можливо забезпечити розробкою нових технологічних рішень по інтенсифікації хімічних процесів та технологічних схем отримання N₂O. Найбільш перспективним напрямом створення таких процесів є каталітичне низькотемпературне окиснення амоніаку киснем повітря в N₂O в реакторі з рухомим шаром каталізатору. Для цього принципово нового підходу до проведення даного процесу низькотемпературного окиснення амоніаку до N₂O у висхідному потоці каталізатора були розроблені і досліджені наноструктуровані Mn-Vi-O каталізатори, що модифіковані добавками наноструктурованих змішаних оксидів Ce-Cu-O і Ce-Li-O. Синтез запропонованих метал-оксидних каталітичних композицій здійснювався золь-гель методом, який дозволяє здійснювати процес модифікування складу, структури порошку на стадії приготування розчинів на іонному рівні, забезпечуючи тим самим максимально рівномірний розподіл промоторів в суміші, що особливо важливо за умови вмісту окремих оксидів може складати всього декілька відсотків або навіть частки відсотку. У даній роботі при дослідженні структурних та каталітичних властивостей розроблених каталізаторів застосовувалися методи рентгенофазового аналізу (РФА), електронної трансмісійної мікроскопії, термопрограмованого відновлення воднем (ТПВ) і десорбції аміаку (ТПДА). Розроблений та досліджений в залежності від складу в широкому діапазоні технологічних параметрів каталізатор Mn-Vi-Cu-Ce-O показав високу селективність по N₂O на рівні 93,0–93,5% за мінімальних виходах N₂ та NO_x. Існування стабільного твердого розчину і наявність синергетичного ефекту в змішаних оксидних каталітичних композиціях в результаті підвищення концентрації поверхневого адсорбованого Оксигену й мобільності активного Оксигену є, можливо, причинами підвищення каталітичної активності багатокомпонентного оксидного каталізатору.

Встановлено, що додавання CeO₂ дозволяє отримати каталізатор, який відрізняється високою механічною міцністю як на роздавлювання, так і на стиранність при збереженні оптимальної пористої структури та активності і селективності. Підвищена зносостійкість (<3%) та механічна міцність (100–110 МПа) свідчать про доцільність та переваги використання запропонованого каталізатору в промисловості в умовах висхідного потоку.

ВПЛИВ БОРУ НА ПРОЦЕС ДЕЛІТУВАННЯ ФАЗИ $\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$

Мілашюс В.Е., Кордан В.М., Павлюк В.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів, Україна

milashys@gmail.com

Бінарні та тернарні інтерметалічні сполуки на основі літію можуть проявляти цікаві фізико-хімічні властивості та бути потенційними матеріалами у хімічних джерелах електричної енергії (ХДЕЕ). Важливим є пошук та інтерпретація взаємозв'язку між складом сплавів, структурою фаз та властивостями синтезованих матеріалів.

У потрійній системі Li–Al–B утворюються невеликої протяжності тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук системи Li–Al (LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4). Бінарний інтерметалід Li_9Al_4 (структурний тип – власний, просторова група – $C2/m$) розчиняє до 5-6 ат. % B, є цікавим з огляду високого вмісту літію, низької густини та відповідної структури, у якій частина атомів літію можуть утворювати шари, що в подальшому можуть впливати на їхню дифузію. Сплави складу $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$ та $\text{Li}_{69}\text{Al}_{25}\text{B}_5$ синтезували методом електродугового сплавлення пресованої таблетки, що складалася із порошку алюмінію, бору та шихти літію. Синтезовані сплави дослідили на можливість делітування як електродний матеріал у 2-електродному прототипі ХДЕЕ “Swagelok-cell”.

Рентгенофазовий аналіз зразків до та після 50 циклів делітування / літування вказав на існування основної фази зі стехіометрією 9:4 та домішкової 3:2. Зміна параметрів елементарної комірки для бінарної Li_9Al_4 внаслідок делітування: $a = 18,917(2)\text{--}18,817(4) \text{ \AA}$, $b = 4,4927(5)\text{--}4,481(1) \text{ \AA}$, $c = 5,4345(7)\text{--}5,405(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105,57(1)\text{--}105,55(3)^\circ$, $V = 444,93(6)\text{--}439,1(1) \text{ \AA}^3$, $\Delta V = -1,31\%$; для твердого розчину $\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$: $a = 18,843(2)\text{--}18,746(3) \text{ \AA}$, $b = 4,4878(7)\text{--}4,4585 \text{ \AA}$, $c = 5,4042(9)\text{--}5,397(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105,45(2)\text{--}105,97(2)^\circ$, $V = 440,49(9)\text{--}433,71(9) \text{ \AA}^3$, $\Delta V = -1,54\%$. У твердому розчині $\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$ відбувається часткове зміщення електронної густини до групи атомів Al та B. Така делокалізація електронної густини спричиняє утворення полікатіонних $\text{Li}^{\delta+}$ та поліаніонних $[\text{Al,B}]^{\delta-}$ шарів та сприяє легшому делітуванню $\text{Li}_9\text{Al}_{4-x}\text{B}_x$ фази. Оборотною кількістю літію для бінарної фази сягає 1,6 Li / ф.о. (12,5 ат. % Li), для тернарної фази – 1,8 Li / ф.о. (13,8 ат. % Li).

СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИТТІВ

Овчаренко О.О., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Проскуріна В.О.

Навчально-науковий інститут хімічної технології та інженерії

НТУ«ХПІ», м. Харків, Україна

olgaovcharenko@kpi.kharkov.ua

Наноструктурні композиційні електрохімічні покриття (КЕП) широко використовують у різних галузях виробництва. Підвищений інтерес до таких матеріалів зумовлений відмінністю їх технічних характеристик у порівнянні з чистими металами. В композиційних матеріалах властивості металевої матриці змінюються завдяки включенню до складу частинок твердої речовини, такої як, оксиди металів Al_2O_3 , ZiO_2 , SiO_2 , карбіди SiC і WC , алмази та ін. Наявність частинок другої фази перешкоджає міграції меж зерен та духу дислокацій, що призводить до стабільності та підвищення фізико-механічних властивостей покриття. Введення до складу металевої матриці нанорозмірних частинок модифікувальної фази надає можливість досягти бажаного результату за незначної кількості інертних частинок в складі КЕП, що, в свою чергу, дозволяє зберегти пластичність металу та властивості металевої матриці.

Композиційні електрохімічні покриття отримували з електролітів-суспензій, де до складу базового електроліту додавали нанорозмірні частинки модифікувальної фази. КЕП на основі міді та нікелю отримували з дифосфатного електроліту міднення та сульфаматного електроліту нікелювання при густині струму $1,5 - 2 \text{ А/дм}^2$, температурі $25 - 30^\circ\text{C}$ протягом $40 - 60$ хвилин. Як модифікувальний компонент до складу електроліту вводили гідрозоль оксиду алюмінію в такій кількості, щоб концентрація нанорозмірних частинок Al_2O_3 складала $1,5 \text{ г/дм}^3$. Морфологію поверхні КЕП досліджували сканівним електронним мікроскопом (SEM) Zeiss EVO 40XVP. Зображення отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронним пучком, що дозволило дослідити топографію з високою роздільною здатністю та контрастністю.

Отримані електронно-мікроскопічні знімки КЕП свідчать про наявність у складі металевої матриці частинок зміцнювальної фази, а також дозволяють дійти висновку про зміну розміру зерна при включенні в основу оксиду алюмінію. Вплив інертних частинок на процес формування зерна полягає у блокуванні поверхні шляхом утворення складних сполук, що збільшують частоту зародження та зменшують поверхневу дифузію іонів металу, адсорбованих на поверхні катоду, і, відповідно, уповільнюють зростання кристалітів. Формування текстури матеріалу також пов'язано з існуванням або утворенням хімічного зв'язку під час катодного осадження.

**ОТРИМАННЯ НАНОКОМПЗИТИВ Fe-Co-Ni ХІМІЧНИМ
ОСАДЖЕННЯМ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ**

Петриченко О.М.¹, Терещенко О.Я.¹, Кущевська Н.Ф.¹, Малишев В.В.^{1,2}

¹Університет «Україна», м. Київ, Україна

²Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН

України, м. Київ, Україна

viktor.malyshev.igic@gmail.com

Вміст металевої фази та магнітні характеристики нанокмпозитів Fe-Co-Ni оптимальні при співвідношенні солей цих металів 60:30:10, розрахованим на утворення змішаного цитрату $(\text{FeCoNiC}_6\text{H}_2\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аскорбата $(\text{FeCoNiC}_6\text{H}_2\text{O}_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Швидке введення розчинів компонентів реакції сприяє утворенню більших часток. Так, при збільшенні швидкості введення лимонної (або аскорбінової) кислот від 10 до 100 мл/с, розмір кристалів зростає від 0,05 до 2,0 мкм.

Солі металів утворюються в кислому середовищі, тому зниження рН розчину сприяє утворенню більших кристалів солей. Зниження рН до 4-5 призводить до збільшення розміру кристалів до 1,3-3,0 мкм. Підвищення температури від 50°C до 300°C призводить до збільшення середнього розміру кристалів від 0,5 до 1,0 мкм. Температура 5-100°C забезпечує утворення кристалів розміром від 0,01 до 0,05 мкм.

Використання спиртів дозволяє також регулювати дисперсність солей металів, і в кінцевому підсумку, управляти, наприклад, розмірами частинок $(\text{FeCoNiC}_6\text{H}_2\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $(\text{FeCoNiC}_6\text{H}_2\text{O}_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і магнітними параметрами після їх відновлення у відповідному середовищі. В якості одного з основних компонентів, відповідальних за розміри частинок під час утворення солей металів у водно-органічних розчинах нами запропоновані різні природні модифікатори – вуглецевмісні сполуки, зокрема цукри, в кількості 1-2% від маси солей металів.

В'язкість розчину в значній мірі визначається температурою проведення експерименту, і з її збільшенням вміст твердої фази наближається до рівноважного стану. Швидкість кристалізації пропорційна абсолютній температурі. Чим нижче кінцева температура в розчині, що містить модифікатори, тим більш дисперсним є осад. Тому солі металів формують зі ступенем пересичення 1,5-1,6 при температурі 5-10°C, що дозволяє отримувати осади у нанодисперсному діапазоні.

Паралельно, з пересичених розчинів на гранях зародків модифікаторів, при введенні реагенту-осаджувача лимонної (аскорбінової) кислоти утворюються відповідні солі Fe-Co-Ni ($S_{\text{пит}} = 1,45 \text{ м}^2/\text{г}$).

При спільному осадженні солей заліза, кобальту та нікелю в оптимальних умовах у присутності, наприклад, лимонної кислоти, відбувається утворення змішаних солей $(\text{FeCoNiC}_6\text{H}_2\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Середній розмір частинок знаходиться в нанодисперсному діапазоні (0,01-0,03 мкм).

СИСТЕМА $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$

Мотря С.Ф., Поторій М.В., Милян П.М., Козьма А.А.
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
м. Ужгород, Україна
Anton_Kozma@yahoo.com

Тетрарні фосфоровмісні халькогеніди викликають значний науковий інтерес у фахівців, які працюють в галузі практичного застосування сегнетоелектричних перетворювачів енергії [1, 2]. Зокрема, до таких речовин відносять гексаселеногіподифосфати $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ і $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. Водночас, у літературних джерелах відсутні відомості про характер фізико-хімічної взаємодії між цими компонентами. Можна очікувати, що серед проміжних сплавів системи $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ виявляться матеріали із покращеними сегнетоелектричними параметрами.

В даній роботі, використовуючи класичні методи фізико-хімічного аналізу: ДТА (диференційний термічний аналіз), РФА (рентгенівський фазовий аналіз) та гідростатичне зважування для визначення експериментальної густини синтезованих зразків, уперше досліджено фазові рівноваги та побудовано рівноважну діаграму стану для квазібінарного перерізу $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$.

За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, яка характеризується необмеженою взаємною розчинністю компонентів як у рідкому, так і у твердому станах. Це може бути пояснено тим, що обидва вихідні компоненти ізоструктурні, мають конгруентний характер плавлення, подібні за складом і типом хімічного зв'язку.

Результати ДТА підтверджуються даними рентгенофазового аналізу та визначенням густини сплавів. Встановлені параметри ґраток змінюються лінійно: параметр a від 6,647 Å для $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ до 6,546 Å для $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$; параметр c від 39,628 Å для $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ до 39,779 Å для $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. Визначена гідростатичним методом густина синтезованих зразків також змінюється лінійно: від 5,57 г/см³ для $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ до 5,41 г/см³ для $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$.

Одержані результати слугують надійною науковою основою для синтезу перспективних сегнетоелектричних матеріалів, які можуть реалізуватися серед проміжних сплавів вивченої системи.

1. Bo Xu, Hui Xiang, Yidong Xia, Kun Jiang, Xiangang Wan, Jun He, Jiang Yin, and Zhiguo Liu, *Nanoscale*. 9(24), 8427 (2017).
2. Сабов В.І., Погодін А.І., Поторій М.В., Сабов М.Ю., *Науковий вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 37, 17 (2017).

МЕЗОПОРИСТІ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНІ НОСІЇ ДЛЯ рН-КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ ДОКСОРУБІЦИНУ

Роїк Н.В., Белякова Л.О., Дзязько М.О.

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук
України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна,
roik_nadya@ukr.net*

Використання протипухлинних препаратів у клінічній терапії злоякісних новоутворень зазвичай супроводжується розвитком негативних побічних реакцій та ускладнень, зумовлених їх токсичною дією на здорові тканини. Перспективним шляхом вирішення цієї проблеми є конструювання носіїв, що мають значну ємність по відношенню до лікарських сполук, здатні цілеспрямовано доставляти їх молекули до вражених тканин і контрольовано вивільняти під впливом зовнішніх факторів. Нами було синтезовано кремнеземи типу МСМ-41, входи в пори яких обладнані рН-чутливими структурними елементами, що виконують роль молекулярних чи супрамолекулярних наноклапанів (Рис.), та вивчено їх ефективність у процесі вивільнення доксорубіцину (ДОКС).

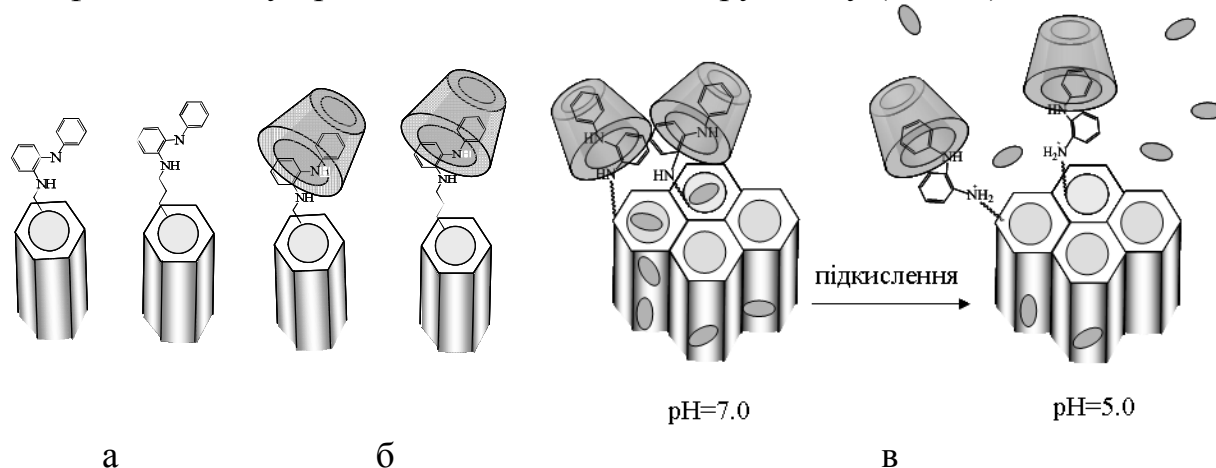


Рисунок. Схематичне зображення молекулярних (а) та супрамолекулярних (б) наноклапанів, а також процесу вивільнення доксорубіцину (в)

Дія молекулярних клапанів ґрунтується на кооперативних взаємодіях між ароматичними аміногрупами, які виникають при $\text{pH} = 7.0$ та приводять до блокування виходів з пор. У супрамолекулярних наноклапанах цей ефект підсилюється присутністю β -циклодекстрину, який забезпечує надійніше утримування ДОКС у порах носія. Вивільнення біологічно активної сполуки відбувається при підкисленні середовища внаслідок протонування аміногруп, їх електростатичного відштовхування та відкриття пор (Рис.). Таким чином, одержані матеріали здатні контрольовано вивільняти ДОКС у вражених тканинах, що мають слабкокисло реакцію.

**НОВІТНІЙ КАТАЛІЗАТОР НА ОСНОВІ
КОБАЛЬТ-, АЗОТ-МОДИФІКОВАНОГО АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ**

Руда А.О., Іваненко І.М., Кримець Г.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

03056, просп. Перемоги, 37, корп. 4, м. Київ, Україна

nastenaru@ukr.net; irinaivanenko@hotmail.com

В умовах сучасної енергетичної кризи пошук та розробка екологічно чистих та стійких джерел енергії є актуальною науково-практичною задачею. У сфері використання альтернативних пристроїв зберігання енергії розповсюдженими є каталітичні та електрокаталітичні процеси, основним недоліком яких є висока вартість каталізаторів на основі Pt та їх дезактивація під час безперервної роботи. Тому одним з найважливіших завдань в сучасній енергетиці є підготовка високоефективних та дешевих електрокаталізаторів для реакції відновлення кисню.

Метою даної роботи була розробка наукових засад синтезу кобальтмісних азотованих композитів на основі активного вугілля, а також дослідження їх фізико-хімічних властивостей та каталітичної активності в процесі гідролізу борогідриду натрію. Об'єктами дослідження були композити на основі кобальт-, азот-модифікованого активного вугілля.

В якості носія для синтезу композитів використовували порошок активоване вугілля марки Norit SAE SUPER.

Було отримано серію зразків. А саме, зразок вихідного активованого вугілля марки Norit SAE SUPER, висушеного при 120°C. Зразок окисненого вихідного вугілля, окиснення якого проводили концентрованою нітратною кислотою при кип'ятінні. Два зразки окисненого вугілля, поверхня якого модифікована металічним кобальтом з різним відсотковим вмістом Co. В якості джерела кобальту використовували гексагідрат нітрату кобальту ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Модифікування проводили в атмосфері азоту протягом 15 годин при нагріванні. В якості осаджувача використовували гідразин. Два зразки окисненого вугілля, модифікованого гетероатомами азоту. Модифікування проводили за допомогою меламіну або сечовини шляхом високотемпературного синтезу. А також серія композитів на основі окисненого активного вугілля, модифікованого азотом та кобальтом.

На дифрактограмах вихідного і окисненого активного вугілля суттєво виділений лише один пік, який за стандартною картотекою відноситься до карбону. При модифікуванні окисненого активного вугілля гетероатомами азоту починає проявлятися другий пік, який також відноситься до карбону. А при модифікуванні активного вугілля кобальтом воно втрачає свою рентгеноаморфність і з'являються інтенсивні високі та гострі піки, які відповідають металічному кобальту.

МОДИФІКОВАНИЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЙОДИД-ІОНУ

Руденко В.Г., Ткачук О.О., Іваненко І.М.

Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги 37, корпус 4, м. Київ, Україна
veronika.rudenko.98@gmail.com; irinaivanenko@hotmail.com

Ядерне забруднення вплинуло на стан води в Україні. Йод-131 є одним із шкідливих продуктів поділу ядер урану, плутонію і торію. Період напіврозкладання радіоактивного йоду складає 8 годин. Тому актуально постає проблема вилучення радіоактивного йоду з природних та стічних вод. Основним методом вилучення йоду з розчинів є адсорбційний метод, який і був досліджений в представленій роботі.

У якості адсорбенту було використане активне вугілля марки Filtrasorb 400 виробництва Calgon Carbon Corp, яке модифікували нітратом срібла методом просочування з наступною термічною обробкою, і отримували модифіковану форму цього вугілля. Зразок ACmod#1 містив 3,5, а ACmod#2 – 12% мас. AgO.

Дослідження адсорбційної активності проводили статичним методом. Використовували 0,1 м вихідний розчин KI, до 100 см³ якого додавали 1 г досліджуваних вугільних зразків. Початкову та поточну концентрації Γ встановлювали за результатами титрування методом Фольгарда і розраховували питому адсорбцію (A, ммоль/г), яка представлена на Рис. 1.

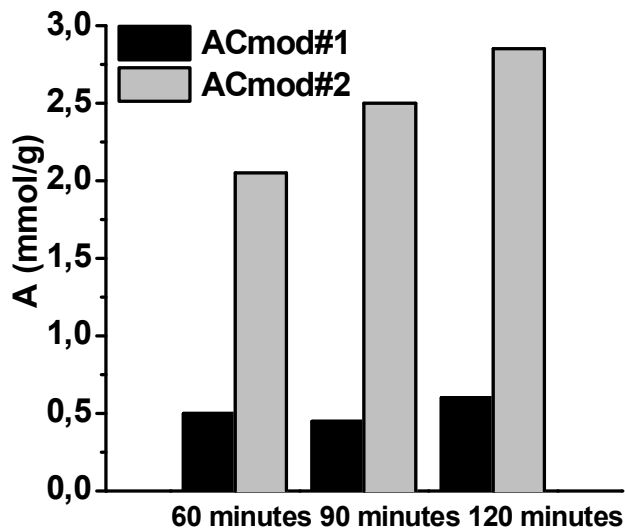


Рис. 1. Питома адсорбція йонів Γ модифікованим активним вугіллям за різної тривалості процесу.

перспективним адсорбентом для поглинання йодид-іонів зі стічних та природних вод.

З рисунка видно, що модифікування поверхні активного вугілля сприяє зростанню його адсорбційної активності по відношенню до йодид-йонів, причому більший вміст AgO забезпечує вищу адсорбційну ємність. Зразок ACmod#2 показує у 4,5 рази вищу адсорбцію у порівнянні зі зразком, що містить меншу кількість AgO.

Таким чином, отримані експериментальні результати свідчать про те, що модифіковане AgO активне вугілля є

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ZnO-CeO₂ СИСТЕМИ,
МОДИФІКОВАНОЇ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ**

Сачук О.В., Зажигалов В.О., Санжак О.В., Азімов Ф.А., Діюк О.А.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м.Київ, Україна

Slena951@ukr.net

Добре відомо, що ZnO-CeO₂ матеріали використовуються як каталізатори, фотокаталізатори, УФ-сорбенти, сенсори, каталітичні носії та володіють унікальними властивостями, відмінними від індивідуальних оксидів. Традиційні методи приготування Zn-Ce-O композитів, такі як золь-гель, сольво/гідротермальний, термічний розклад, осадження не дозволяють синтезувати ефективні фотокаталітичні системи.

У зв'язку з цим, в даній роботі представлено результати ультразвукової обробки ZnO-CeO₂ системи як екологічно чистого, ефективного і простого методу синтезу, який дозволяє одержати складні Zn-Ce-O композити і наноккомпозити з вихідних сполук.

Ультразвукову обробку (УЗО) ZnO-CeO₂ було здійснено в диспергаторі УЗДН-2 у водному середовищі протягом 1 години.

Результати адсорбційних досліджень демонструють збільшення питомої площі поверхні зразків (з 1,8 до 3,0 м²/г) та загального об'єму пор (з 0,9 до 3,6 см³/г) внаслідок їх ультразвукового модифікування. Дані зміни можна пояснити утворенням мезопоруватої структури.

Аналіз фотокаталітичних досліджень показав збільшення активності Zn-Ce-O зразків в реакції фотодеградації водного розчину барвника сафраніну Т ($K_d = 3,7 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$) внаслідок їх попереднього модифікування ультразвуком, тоді як неактивований зразок демонструє низькі значення константи швидкості деградації цього барвника ($K_d = 1,3 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$).

Оптичні властивості наноккомпозитів, що були досліджені за допомогою спектроскопії в УФ- і видимій ділянках спектра показують, що після УЗО відбувається гіпсохромний зсув краю поглинання з 396 до 391 нм, що, відповідно веде до збільшення ширини забороненої зони з 3,13 до 3,17 еВ.

Дослідження каталітичних властивостей композиції ZnO-CeO₂=50:50 показали, що внаслідок її соноактивації відбувається зниження температури реакції окиснення етанолу з 300 до 260°C, де основними продуктами є оцтовий альдегід, CO₂ та H₂.

ВЛАСТИВОСТІ ІМПЛАНТОВАНИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ TiO_2

Санжак О.В., Бражник Д.В., Азімов Ф.А., Сачук О.В., Зажигалов В.О.
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна
Sanzhakalena@bigmir.net

Фотокаталіз може бути однією з технологічних стадій очищення стічних вод промисловості від забруднень токсичними органічними речовинами. Одним з найбільш популярних та активних фотокаталізаторів є TiO_2 . Основними його недоліками є поглинання світла лише в УФ-діапазоні та використання його у високодисперсній формі. В даній роботі з метою зсуву активності у видиму область спектру та отримання нанесеного каталізатора використали метод низькотемпературної іонної імплантації Ti на фольгу з нержавіючої сталі в атмосфері N_2 . Активність синтезованих зразків була досліджена в реакції фотодеструкції водного розчину бензолу (50 ГДК) з використанням як УФ, так і видимого випромінювання. Згідно даних РФА та РФА тонких плівок встановлено, що як в об'ємі, так і в приповерхневому шарі синтезованих зразків присутня фаза лише аустеніту (що характерно для носія). Відсутність рефлексу від імплантованого титану та його сполук може вказувати на їх аморфний стан або концентрація їх кристалів настільки мала, що знаходиться поза межами чутливості методів. Наступна температурна обробка в інтервалі 200-600°C не призводить до появи нових фаз. З даних АСМ встановлено, що імплантація титану веде до згладжування рельєфу вихідного носія, але при цьому формуються нові дефекти поверхні (глибина 200-240 нм), що обумовлює її більшу неоднорідність. Температурна обробка (600°C) призводить до появи нових піків в середині існуючих западин. Дослідження елементного складу та стану цих елементів на поверхні синтезованого композиту було проведено методом РФЕС. Аналіз отриманих даних показав наявність нітриду титану та його оксинітриду у складі зразка. При наступній його термічній обробці відповідні піки практично зникають, що може бути наслідком заміщення нітрогену атомами кисню. Даний факт може зумовлювати значну втрату фотокаталітичної активності зразка в реакції фотодеструкції бензолу у видимому спектрі випромінювання. Так, активність вихідного зразка становила 20%. Найактивнішими виявилися зразки, прожарені при 200 та 300°C (26 та 25%, відповідно). Подальше підвищення температури термічної обробки призводить до значного падіння активності. При використанні УФ випромінювання, незалежно від температури термічної обробки, активність всіх зразків не перевищувала 5%. Таким чином показано перспективність і практичність використання отриманих зразків в процесі видалення бензолу з його водних розчинів у видимому спектрі випромінювання, що є надзвичайно актуальним з екологічної точки зору.

УТОЧНЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ Zr–Ni

Семенова О.Л., Петюх В.М., Фомічов О.С.

*Frantsevich Institute for Problems of Material Science of NASU,
Krzhyzhanovsky Str. 3, 03680, Kyiv, Ukraine
olenasemenova45@gmail.com*

Сплави Zr–Ni представляють інтерес для практики, в першу чергу через високу схильність до аморфізації в широкому концентраційному інтервалі та воднесорбційні властивості. В багатокомпонентних сплавах, які розглядають (і розробляють останнім часом) як негативні електроди для нікель-гідридних батарей, сполуки системи Zr–Ni відіграють важливу роль в поліпшенні електрохімічних властивостей, а саме розрядної ємності та високошвидкісного розрядження.

Фазові рівноваги в системі Ni–Zr досліджували багато разів експериментально і теоретично, що призводило до уточнень окремих елементів діаграми стану і мотивувало нові дослідження властивостей сплавів. Однак, як слідує з останніх критичних оцінювань діаграми стану системи [1,2], в області 0-50 ат. % Ni вона зберегла топологію та температури реакцій, представлені в першій публікації [3].

Мета цієї роботи – дослідження фазових рівноваг в області 25-60 ат. % Ni зумовлена як тим, що виявлена невідповідність наведеного в [1,2] варіанту будови сплавів Zr–Ni в області 0-50 ат. % Ni тим рівновагам, що спостерігалися нами в потрійній системі ZrCo–ZrNi–Zr, так і наміром подальшого дослідження фазових рівноваг в потрійній системі Co–Ni–Zr в області сплавів, що включають і фазу Лавеса (на основі ZrCo₂) і фази на основі ZrNi, Zr₉Ni₁₁ та Zr₇Ni₁₀.

З метою уточнення фазових рівноваг в системі Zr–Ni в області 25-60 ат. % Ni нами були виготовлені та досліджені методами фізико-хімічного аналізу сплави 10 складів.

В результаті дослідження побудована діаграма стану системи в області 25-60 ат. % Ni, принциповою відмінністю якої від попередніх є температура та перитектичний спосіб утворення фази Zr₂Ni, отримані нові дані про еквіатомну фазу та уточнюючі відомості про фази Zr₉Ni₁₁ та Zr₇Ni₁₀.

1 Okamoto H., 2007. “Ni-Zr (Nickel-Zirconium).” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*.

2 Bochvar, N., Abdulov, O., Dobatkina, T., Kareva, M., Semenova, O. 2015. “Ni-Zr Binary Phase Diagram Evaluation.” In MSI Eureka, G. Effenberg (Ed.), *Materials Science International*, Stuttgart, Document ID: 20.11406.1.2.

3 Kirpatrick M. E., Larsen W. L. 1961. “Phase Relationships in the Nickel-Zirconium and Nickel-Hafnium Alloy Systems.” *ASM Trans* 54: 580-590.

ВИЗНАЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ЗБЕРІГАННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Шаповалов Д.О., Ведь В.В., Зибайло С.М.

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”,

м. Дніпро, Україна

shapovalov.d.o@gmail.com

Гідроген пероксид H_2O_2 є найпростішим пероксидом, який використовується як окислювач, відбілювач і антисептик, агент епоксидування у складі перкислот. Присутність домішок у розчині, тривале зберігання, вплив ультрафіолетового випромінювання і температури призводять до поступового розкладання H_2O_2 . Тому актуальним завданням є визначення особливостей зберігання розчину H_2O_2 та концентрування його після тривалого зберігання в умовах щоденного використання для приготування робочих розчинів.

В роботі визначено особливості зберігання розчинів медичного H_2O_2 (ГОСТ 177-88) на протязі терміну придатності (6 міс.), а його також концентрування після тривалого зберігання (до 2 років при $20 \pm 2^\circ\text{C}$). Визначення концентрації H_2O_2 у водному розчині здійснювали об'ємним методом з використанням підкисленого розчину йодистого калію, який вважається кращим за наявності у розчині органічних домішок. Концентрування проводили під вакуумом, що необхідно для зниження температури кипіння і запобігання термічного розкладання H_2O_2 .

Встановлено відхилення від лінійної залежності та прискорення швидкості розкладання H_2O_2 при закінченні індукційного періоду, наявність якого пов'язан із застосуванням стабілізатора (натрій пірофосфорнокислий): при цьому концентрація H_2O_2 у водному розчині знизилася на 2,1 мас.% за 180 діб зберігання. Розраховано середня константа швидкості розкладання H_2O_2 в процесі зберігання ($K_c = 1,8 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹). Подальша швидкість розкладання H_2O_2 відповідає нульовому порядку.

Показано можливість випаровування розчинів H_2O_2 до 30-40 мас. % без значних втрат. Зниження тиску при концентруванні (менше 40 мм рт. ст.) призводить до збільшення концентрації H_2O_2 в парах, що необхідно для отримання чистих речовин кваліфікації „хч”. В порівнянні з експериментальними даними Сідерського коефіцієнт детермінації (R^2) склав 0,963.

Дані дослідження дозволили встановити перебіг процесу розкладання H_2O_2 у концентрованому розчині під час зберігання та необхідність стабілізації, а також можливість його концентрування під вакуумом для подальшого лабораторного та промислового використання.

**ЕВОЛЮЦІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ КЕРАМІЧНИХ
СКЛАДІВ $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ПРИ ЗАМІЩЕННІ ЙОНІВ ЗАЛІЗА
ЙОНАМИ МАНГАНУ**

Шатульський А.В.¹, Малишев В.В.¹, Канюков Є.Ю.², Карпинський Д.В.²

¹Університет «Україна», м. Київ, Україна

²ДНВО «Науково-практичний центр НАН Білорусі з матеріалознавства»,
вул. П. Бровки, 19, м. Мінськ, 220072, РБ

viktor.malyshev.igic@gmail.com

Синтез полікристалічних складів $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.4$) проводився методом двоступеневого твердофазного синтезу. Отримані дифрактограми описані в однофазній моделі з використанням неполярної орторомбічної структури. Використання нейтронографічних даних дозволило більш точно визначити тип спотворень кристалічної структури складів, визначених на підставі даних рентгенографії. Встановлено, що кристалічна структура складу $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_3$ характеризується орторомбічним типом спотворення елементарної комірки (просторова група $R\bar{3}m$) з метрикою $\sqrt{2}a_p * 2\sqrt{2}a_p * 4a_p$, де a_p - параметр кубічної комірки перовскіту.

Збільшення концентрації іонів марганцю до 20% призводить до трансформації кристалічної структури композитів; при цьому закономірність в згасанні рефлексів, що спостерігається, свідчить про зникнення повороту кисневих октаедрів, описуваного в номенклатурі Глейзера як $a^-a^0c^0$. Структурні дані свідчать про збереження структурних рефлексів, пов'язаних з антипаралельними зміщенням іонів в А-позиції решітки перовскіту, а також рефлексів, приписуваних протифазному зміщенню кисневих октаедрів. Найбільш ймовірна модель для опису кристалічної структури композитів передбачає зміщення кисневих октаедрів типу $a^0a^0c^-$, що відповідає тетрагональній просторовій групі $I4/mcm$. Використання зазначеної просторової групи для уточнення структури композиту з $x = 0.2$ і з параметрами ґратки $a \approx \sqrt{2}a_p$ і $c \approx 2a_p$ на дало змоги описати ряд рефлексів, тому симетрія зміщення кисневих октаедрів була знижена до конфігурації $a^-b^0a^-$, що відповідає просторовій групі $Im\bar{2}a$ (при цьому використовувалася метрика решітки $\sqrt{2}a_p * 2a_p * \sqrt{2}a_p$). Подальше збільшення концентрації іонів-замісників призводить до стабілізації однофазного стану з неполярною орторомбічною структурою. Дифрактограми твердих розчинів з концентрацією марганцю $x = 0.25, 0.3$ і 0.4 описані з використанням просторової групи $Im\bar{2}a$. Подальше збільшення концентрації іонів марганцю призводить до хімічного розкладання композитів на складові оксиди.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiMn_2O_4 В ЛІТІЙ-ІОННІЙ ТА НАТРІЙ-ІОННІЙ СИСТЕМАХ

Шматок Ю.В., Сірош В.А., Глоба Н.І., Потапенко Г.В., Кириллов С.О.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,

Київ, Україна

yu.shmatok@gmail.com

Літій-манганова шпінель (LiMn_2O_4) є однією із найбільш досліджуваних серед катодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів, що пов'язано з її високими експлуатаційними характеристиками, низькою вартістю та екологічною безпечністю. Значні успіхи, досягнуті за цим напрямом, дозволяють розглядати LiMn_2O_4 як можливий катодний матеріал і для натрій-іонних акумуляторів, які нині активно розвиваються.

У роботі розглянуто результати електрохімічних досліджень LiMn_2O_4 в літійовій та натрієвій системах. LiMn_2O_4 була синтезована цитратним методом з використанням мікрохвильового нагрівання. Процедура отримання включала послідовні стадії мікрохвильового синтезу прекурсорів та його піролізу з подальшим термічним відпалюванням за температури 700°C . Одержана шпінель була досліджена методами рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Було встановлено, що синтезована LiMn_2O_4 складається з практично неагрегованих частинок розміром менше 100 нм.

Електрохімічні дослідження були проведені у напівелементах дискової конструкції габариту 2016 з літійовим та натрієвим анодом. Було встановлено, що питома ємність LiMn_2O_4 в літійовій системі є порівняно невисокою, становлячи $90 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ за струму 1C , однак характеризується високою стабільністю при тривалому циклуванні. Швидкісні випробування показали, що даний матеріал здатний розряджатися струмами до 40C без деградації, маючи схоронність питомої ємності понад 50% за струму 25C .

Дослідження LiMn_2O_4 в натрієвій системі засвідчили значні відмінності в механізмі та кінетиці процесів зарядження-розрядження порівняно з літійовою системою. За циклування струмом $15 \text{ mA}/\text{г}$ ($\sim 0,1\text{C}$) у діапазоні напруг $1,9\text{--}4,05 \text{ В}$ питома ємність LiMn_2O_4 на першому циклі становить лише $61 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$. Однак, впродовж наступних кількох циклів її значення стрімко зростає до $165 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, що навіть вище, ніж у літійовій системі. Виявлено, що при інтеркаляції натрію замість літію відбувається поступовий перехід від шпінельної структури до шаруватої з утворенням нової фази Na_xMnO_2 . Підтвердженням цьому є характерна форма заряд-розрядних кривих, яка є типовою саме за електрохімічного процесу інтеркаляції-деінтеркаляції натрію в Na_xMnO_2 .

**ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiV_3O_8
У ЛІТІЄВИХ ТА НАТРІЄВИХ СИСТЕМАХ**

Сірош В.А., Шматок Ю.В., Глоба Н.І., Кириллов С.О.

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
Київ, Україна*

siroshvitalik@ukr.net; gnl-n@ukr.net

Схожість механізмів розряду-заряду в літійових та натрієвих джерелах струму дозволяє ряду електродних матеріалів бути використаними як в літійових так і в натрієвих системах. Триванадат літію (LiV_3O_8) відноситься до середньовольтових катодних матеріалів і має теоретичну питому ємність 372 мА·год/г, що робить цей матеріал достатньо перспективним в якості катоду.

В роботі наведено результати гальваностатичних досліджень LiV_3O_8 у макетних зразках елементів 2016 в парі з літійовим та натрієвим анодами. Порошок LiV_3O_8 був синтезований високотемпературним твердофазним методом з ванадієвого ангідриду та карбонату літію. Катод складався з LiV_3O_8 , електропровідної добавки (Super C65) та сполучника (Solef 6020), взятих у ваговому співвідношенні 80:10:10. Як електроліти в комірках з літійовим і натрієвим анодом використовували 1 М розчини перхлорату літію та натрію. Як розчинники було використано етиленкарбонат, диметилкарбонат та фторетиленкарбонат у різних об'ємних співвідношеннях.

Методом гальваностатичного циклування визначені питомі характеристики LiV_3O_8 у літійовій та натрієвій системах в залежності від складу електроліту та умов циклування. Показано, що розряду LiV_3O_8 відповідає два плато напруги за потенціалів 2,7 В та 1,8 В відносно Li^+/Li і 2,4 В та 1,5 В відносно Na^+/Na , що свідчить про подібність ред-окс потенціалів пари $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ в обох системах та підтверджується різницею в 0,3 В, яка існує між Li^+/Li та Na^+/Na ред-окс парами. Питома ємність першого циклу в літійовій комірці становила ~231 мА·год/г, що відповідає інтеркаляції 2,48 іонів літію. В комірках з натрієвим анодом питома ємність першого циклу залежала від складу електроліту і в присутності фторетиленкарбонату складала ~170 мА·год/г, що відповідає інтеркаляції 1,8 іонів натрію. Стабільність питомої ємності в натрієвих комірках залежала від складу електроліту.

Отже, підвищення питомих характеристик LiV_3O_8 та їх стабільності в процесі циклування може бути досягнуто за рахунок підбору оптимального діапазону заряд/розрядної напруги та складу електроліту.

**ЗАКРІПЛЕННЯ ІОНІВ РЗЕ НА ПОВЕРХНІ
ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ ТИПУ SBA-15 ДЛЯ
НАДАННЯ ЇМ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Слесаренко В.В., Дударко О.А., Мельник І.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна

sliesarenko@isc.gov.ua

Мезопоруваті кремнеземи типу SBA-15 мають впорядковану структуру мезопор та можуть бути функціоналізовані в ході темплатного синтезу. Завдяки високій питомій поверхні, однорідному розподілу пор та функціональних груп на поверхні пор такі матеріали є перспективними для використання в якості носіїв люмінесцентних координаційних сполук. Іони рідкісноземельних елементів, завдяки здатності до переходу у високоенергетичні квантові стани та поступового випромінювання, широко використовуються в люмінесцентних лампах, світлодіодах та сенсорах [1]. Відомо, що при закріпленні РЗЕ на поверхні кремнезему, взаємодія із силанольними групами та молекулами води здатна гасити люмінесцентні властивості, а взаємодія із атомами кисню каркасу кремнезему, навпаки, підвищувати інтенсивність люмінесценції [2]. Раніше було показано, що мезопоруваті кремнеземи із фосфоновими групами $-\text{PO}(\text{OH})_2$ можуть сорбувати іони неодиму(III) та диспрозію(III) з водних розчинів і в процесі адсорбції на поверхні кремнезему утворювалися комплекси різного складу $[-\text{PO}(\text{OH})\text{O}]_2\text{Ln}^+$, $[-\text{PO}(\text{OH})\text{O}]_3\text{Ln}$ (Ln – іони лантанодів) [3].

В цій роботі ми одержали зразки типу SBA-15 з дешевої сировини силікату натрію і введенням фосфонових груп в ході синтезу [4]. Також були одержані зразки з $-\text{PO}(\text{ONa})_2$ групами. Концентрація фосфонових груп, їх розташування на поверхні визначає кількість закріплених іонів РЗЕ і значення коефіцієнту розподілу. Максимальна сорбційна ємність зразків в H-формі, що містили 0,81 ммоль/г фосфонових груп, склала 0,3 ммоль/г іонів диспрозію(III), а в Na-формі – 0,4 ммоль/г. Таким чином, закріплення іонів РЗЕ на поверхні кремнеземів із фосфоновими групами можливо збільшити в півтора рази, шляхом трансформації функціональних груп із кислої форми в $-\text{PO}(\text{ONa})_2$.

Робота виконана за фінансової підтримки спільного українсько-литовського науково-дослідного проекту M/-2018.

1. Jeong Y.-K., Sohn Y., Kang J.-G. // J. of Colloid and Interface Science 423 (2014) 41–47.
2. Tagaya M., Ikoma T., Yoshioka T. et al. // Materials Letters 65 (2011) 2287–2290.
3. Melnyk I., Goncharyk V., Kozhara L. et al. // Microporous and Mesoporous Materials 153 (2012) 171–177.
4. Dudarko O.A., Gunathilake C., Sliesarenko V. V. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 459 (2014) 4–10.

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СИНТЕЗУ ПЛІВОК HgS

Созанський М.А., Стаднік В.Є., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й., Ларук М.М.
 Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна
 martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua

Плівки меркурій сульфід (HgS) синтезовано на скляних підкладках з водного розчину, що містив меркурій(II) нітрат ($Hg(NO_3)_2$), тіокарбамід ($(NH_2)_2CS$), як комплексоутворюючий і халькогенізуючий реагент та тринатрій цитрат ($Na_3C_6H_5O_7$), як регулятор рН середовища. Молярну концентрацію меркурій-вмісної солі у робочому розчині змінювали в межах 0,0025-0,015 М, тіокарбаміду – 0,01-0,05 М, тринатрій цитрату – 0,0015-0,021 М. Синтез плівок HgS проведено на попередньо очищені скляні підкладки зі загальною площею 32,40 cm^2 . Тривалість синтезу становила 0.5-7 хв, температура – 50-90°C.

Проведеним рентгенофазовим аналізом (ДРОН-3) підтверджено, що плівки є однофазними та містять HgS в тригональній модифікації (кіновар). З мікрофотографій поверхонь плівок HgS (мікроскоп REMMA-102-02) встановлено, що у досліджуваних інтервалах утворюються однорідні, суцільні покриття з незначною кількістю поверхневих дефектів.

Для оптимізації процесу осадження досліджували масу осадженої плівки HgS в перерахунку на 1 cm^2 . Для цього брали різницю мас підкладок до і після осадження (аналітичні ваги Radwag AS 220.R2) в залежності від концентрації у робочому розчині $Hg(NO_3)_2$, $(NH_2)_2CS$, $Na_3C_6H_5O_7$, тривалості і температури осадження. Отримані дані наведено в таблиці 1. Оптимізовані значення параметрів синтезу виділено жирним шрифтом.

Це дослідження виконано в межах проекту “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих сонячних елементів сонячних батарей” (Номер державної реєстрації 0117U004455).

Табл. 1. Значення маси HgS на 1 cm^2 підкладки від різних умов осадження

	$C(Hg(NO_3)_2), M$									
	0,0025	0,005	0,0075	0,01	0,0125	0,015				
$m(HgS), мкг/см^2$	3,2	9,3	21,6	37,1	33,9	18,4				
	$C((NH_2)_2CS), M$									
	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05					
$m(HgS), мкг/см^2$	6,2	37,0	18,6	12,4	9,3					
	$C(Na_3C_6H_5O_7), M$									
	0,0015	0,003	0,006	0,009	0,012	0,015	0,018	0,021		
$m(HgS), мкг/см^2$	3,1	6,2	15,4	27,8	34,0	37,1	33,9	27,8		
	$\tau, хв$									
	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	
$m(HgS), мкг/см^2$	6,2	12,4	18,5	24,7	30,9	34,1	37,0	37,0	37,0	
	$t, ^\circ C$									
	50		60		70		80		90	
$m(HgS), мкг/см^2$	0		0		3,0		12,3		37,0	

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ СИНТЕЗУ НА МОРФОЛОГІЮ ПОВЕРХНІ ПЛІВОК In_2S_3

Гладь Р.І., Шаповал П.Й., Гумінілович Р.Р., Стаднік В.Є.,
Созанський М.А., Ятчишин Й.Й.

Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна

roman.i.hlad@lpnu.ua

Робочий розчин для синтезу плівок In_2S_3 готували змішуванням розчинів індій сульфату ($C(\text{In}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,01 \text{ M}$) з ацетатною кислотою ($C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ M}$), як комплексоутворюючого реагента, та розчину тіоацетаміду ($C(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 0,2 \text{ M}$), як сульфідизатора. Тривалість синтезу змінювали від 10 до 45 хв. за температури 65°C . Як підкладки використовували попередньо підготовлені скляні пластини з оптично однорідного скла розміром $18 \times 18 \text{ мм}$. та товщиною $0,2 \text{ мм}$.

За результатами рентгенофазового аналізу зразків плівок In_2S_3 (ДРОН-3.0, $\text{CuK}\alpha$), встановлено наявність сполуки In_2S_3 , що складається з суміші $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ та $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ фаз за різної тривалості синтезу.

Дослідження морфології поверхні плівок проводили на растровому електронному мікроскопі REM-106Y з системою мікроаналізу та атомно-силовому мікроскопі Ntegra “NT-MDT”.

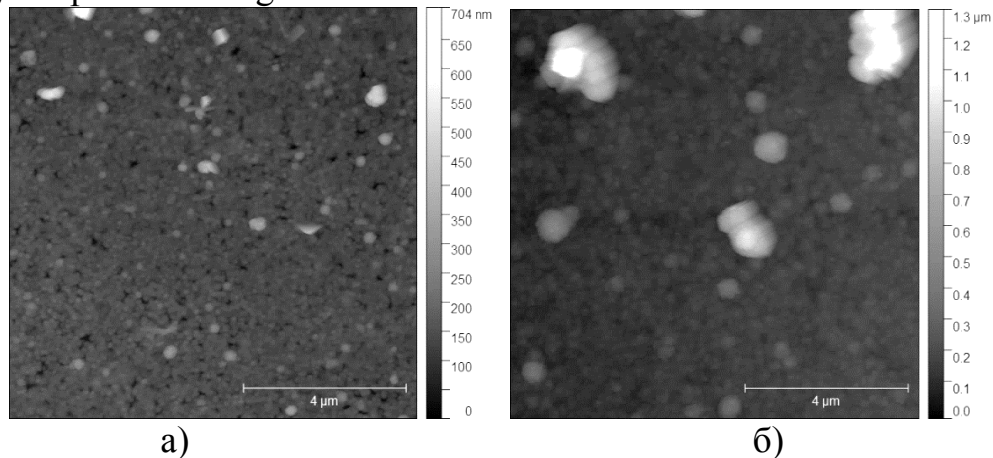


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні плівок In_2S_3 , синтезованих за різних значень часу осаждения: а) 10 хв; б) 40 хв.

Синтезовані плівки In_2S_3 однорідні, суцільні та повністю покривають поверхню підкладки. За тривалості синтезу 10 хв покриття формується із сукупності сферичних частинок приблизно однакового розміру (рис. 1 а), а при збільшенні тривалості осаждения до 40 хв – полідисперсність частинок за розмірами збільшується (рис. 1 б). У всіх зразках спостерігається надлишок атомів металу. Атомне співвідношення In/S протягом реакції змінюється в межах від 1,28 до 1,49.

Це дослідження виконано в межах проекту “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих сонячних елементів сонячних батарей” (Номер державної реєстрації 0117U004455).

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ZnO

Сторчак І.С., Гуцул Х.Р., Кикавець Н.В., Іваненко І.М.

Department of Inorganic Substances Technology, Water Treatment and General Chemical Engineering, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 4 build, 37, Prosp. Peremohy, Kyiv 03056, Ukraine
 irinaivanenko@hotmail.com

Однією з найважливіших забруднюючих речовин стічних вод паперової, текстильної, полімерної, харчової та косметичної промисловості є барвники. Понад 50% марок синтетичних барвників є азобарвниками, у якості хромофора в яких міститься так звана азогрупа (-N=N-). Ці барвники відрізняються дуже високою стійкістю до світла і не розкладаються під дією сонячного. Підвищенню ефективності вилучення барвників із стічних вод сприяє розробка і застосування нових фотокаталізаторів, серед яких ZnO займає гідне місце.

В представленій роботі золь-гель методом синтезовано три зразки фотокаталізатора ZnO, які відрізнялись тривалістю старіння. Фотокаталітичні дослідження проводили із застосуванням УФ-лампи з довжиною хвилі 254 нм та потужністю 15 Вт протягом 30 хвилин. Для досліджень використовували розчин метилового синього з вихідною концентрацією 5, 8 та 10 мг/дм³. Його концентрацію визначали фотометричним методом і розраховували ступінь розкладання (X, %). Результати цього дослідження представлені на Рис. 1.

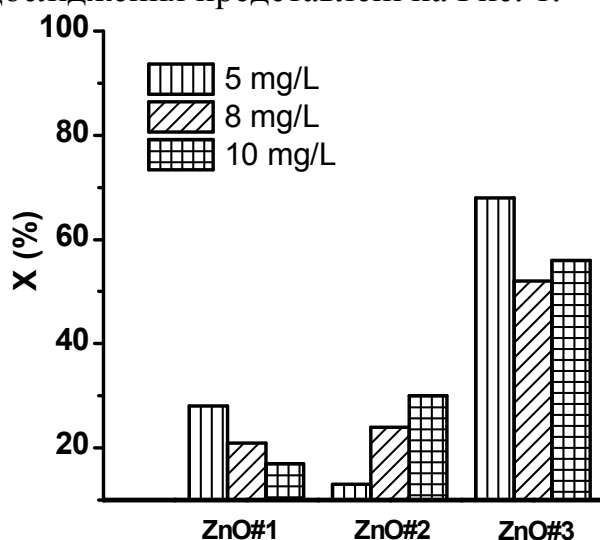


Рис. 1. Ступінь розкладання барвника метилового синього за різної вихідної концентрації синтезованими зразками фотокаталізатора ZnO

Як видно на Рис. 1, ступінь розкладання метилового синього залежить від його початкової концентрації та від застосованого фотокаталізатора. Найвищий ступінь вилучення досягається за меншої вихідної концентрації барвника. Найбільшу фотокаталітичну активність проявляє третій зразок ZnO, тривалість старіння якого була найбільшою.

**МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПРОСТОРОВО РОЗДІЛЕНИХ
ДЕНДРИТНИХ МІДНИХ НАНОСТРУКТУР З ВИКОРИСТАННЯМ
ШАБЛОННОГО СИНТЕЗУ**

Тюльченко В.В.¹, Малишев В.В.¹, Канюков Є.Ю.², Якимчук Д.В.²

¹Університет «Україна», м. Київ, Україна

²ДНВО «Науково-практичний центр НАН Біларусі з матеріалознавства»,
вул. П. Бровки, Мінськ, 19220072, РБ
viktor.malyshev.igic@gmail.com

Одним з найбільш простих способів отримання просторово розділених мідних наноструктур (НС) є шаблонний синтез, важливою особливістю якого є можливість варіювання параметрами створюваних наноматеріалів завдяки використанню пор з їх заданим просторовим розташуванням і геометричними характеристиками. Використання шаблонів n-Si/SiO₂ обґрунтовано можливістю адаптації одержуваних НС до стандартів кремнієвої технології з урахуванням найкращої адгезії SiO₂ до кремнію.

Заповнення пор шаблонів n-Si/SiO₂ міддю проводилося методом електрохімічного осадження, робочим електродом служила підкладка монокристалічного n-кремнію (100). Використаний електроліт на основі борної кислоти містив невисоку концентрацію (0.01 М) сульфату міді, який виступав в якості джерела катіонів Cu²⁺. Дендритна морфологія мідних НС досягалася при потенціалі осадження мінус 1 В.

Для практичного застосування дендритних НС велике значення має їх корозійна стійкість. Зазначалася слабка взаємодія мідних НС з киснем повітря при їх нагріванні аж до температур 450°C. Реєструвалося незначне окислення мідних дендритів при витримці на повітрі протягом 4-х місяців при кімнатній температурі. Дослідження, проведені на НС, витриманих при кімнатній температурі на повітрі протягом 2-х місяців, демонструють наявність кристалітів Cu₂O на фрагментах металу, вилучених з пор SiO₂-шаблонів. При цьому, набір дифракційних максимумів вказує на наявність текстури, а прецизійний розрахунок свідчить, що оксид міді має об'ємно-центровану кубічну кристалічну решітку з параметром $a = 0,426$ нм. Беручи до уваги, що утворення оксидів можливе при осадженні з водного електроліту, були проведені рентгенографічні дослідження тільки що осаджених зразків n-Si/SiO₂ (Cu) при $U = -1.0$ В. Визначення кристалічної структури мідного осаду показало, що кристаліти міді мають гранецентровану кубічну решітку з параметром елементарної комірки $a = 0.362$ нм. Наявність всіх найбільш характерних рефлексів (220), (200) і (111) свідчить про відсутність текстури, що добре узгоджується з результатами електронографічних досліджень.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ



Тищенко Я.С., Дуднік О.В.

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
ул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна*

tyshjana@ukr.net

Одним з основних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є розробка нових керамічних матеріалів на основі тугоплавких оксидів, зокрема оксидів алюмінію, титану, лантанодів, для машинобудування, енергетичної, хімічної, авіакосмічної, електронної та інших галузей. Основою ж створення нових матеріалів є вивчення фізико-хімічної взаємодії, яку відображає діаграма стану відповідної системи.

В результаті проведеного дослідження встановлено фазові рівноваги в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1550 та 1400°C, які представлено у вигляді ізотермічних перерізів діаграми стану системи при цих температурах. Нових фаз і помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі не знайдено. Триангуляція системи визначається фазою $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, яка знаходиться в рівновазі зі сполуками AlTiO_5 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ та компонентами системи TiO_2 та Al_2O_3 . При 1550°C система триангулюється на шість вторинних трикутників, в яких очікується наявність трифазних евтектик. На п'яти квазібінарних перерізах системи слід очікувати існування квазіподвійних евтектик. Відмінності у будові ізотермічних перерізів викликані появою фази YTiO_5 при 1440°C і, відповідно, рівноваги $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{--YTiO}_5$ в потрійній системі.

Вперше побудовано проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника. На поверхні ліквідусу існує одинадцять полів первинної кристалізації фаз основі TiO_2 , Н-, С- кристалічних модифікацій Y_2O_3 та фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, Al_2O_3 , Y_2TiO_5 , F, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 та $\text{Y}_4\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Встановлено наявність шістьох чотирифазних неваріантних евтектичних рівноваг, однієї чотирифазної неваріантної рівноваги перехідного типу, а також п'ять трифазних неваріантних евтектичних рівноваг за участю рідини.

Максимальна температура на поверхні ліквідусу системи становить 2440°C і відповідає точці плавлення Y_2O_3 . Мінімальна температура ліквідусу становить 1550°C і відповідає температурі плавлення потрійної евтектики $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{+TiO}_2\text{+Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Оскільки взаємодія в потрійній системі має, головним чином, евтектичний характер, це дозволяє отримати високотемпературні конструкційні композиційні матеріали на основі спрямовано закриталізованих двофазних та трифазних евтектик, зокрема для розробки вогнетривких керамічних матеріалів.

**РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ
ТВЭКС-ТБФ ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОГО
ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА**

Коровин В.Ю.¹, Погорелов Ю.Н.², Шестак Ю.Г.¹, Валяев А.М.¹

¹*Институт геотехнической механики НАН Украины, Днепр, Украина,*

²*Днепровский государственный технический университет, Каменское,
Украина*

sorbent2005@ukr.net

Приведены емкостные и кинетические характеристики экстракции скандия из осветленного раствора, полученного из плава солевого хлоратора ГП «Запорожский титано-магниевый комбинат», твердым экстрагентом на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ) производства ГП «Смолы» (ТУ У 20.1-30168850-051:2012). Содержание скандия и сопутствующих элементов определяли с помощью атомно-эмиссионных спектрометров Labtam 8440 и ICP IRIS Intrepid II.

Представлены результаты обработки изотермы экстракции скандия ТВЭКС-50%ТБФ при температуре 25°C и времени контакта 1,5 часа (рабочая изотерма) уравнениями Фрейндлиха ($R^2 = 0,7092$) и Ленгмюра ($R^2 = 0,9364$) (в линеаризованном виде), а также обобщенным уравнением Ленгмюра–Фрейндлиха ($R^2 = 0,7037$). Установлено, что в изученном диапазоне концентрации скандия 3-45 мг/дм³ уравнение Ленгмюра наиболее адекватно описывает процесс и имеет следующие характеристики: максимальная емкость (q_m) = 3,839 мг/г, константа (K_L) = 0,1489 дм³/мг. На основании рабочей изотермы рассчитано количество ступеней экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ (диаграмма МакКейба-Тиле).

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из осветленного раствора, полученного из плава солевого хлоратора, с содержанием скандия 53 мг/дм³ при соотношении Т:Ж = 1:50 (фракция 1,0÷1,25 мм) в термостатируемой ячейке в течение 24 часов и температуре 20±2°C. Количественное описание кинетики сорбции проводили с помощью моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича в линеаризованном виде. Как и в случае извлечения скандия из модельных растворов, кинетическая модель псевдо-второго порядка наиболее точно описывает экспериментальные данные ($R^2 = 0,9996$). Величина константы скорости k_2 для модели псевдо-второго порядка составляет $1,095 \times 10^{-2}$ г/(мг×мин).

Полученные результаты могут быть использованы при создании комплексной технологии переработки и утилизации плава солевых хлораторов ГП «Запорожский титано-магниевый комбинат».

ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДА ЦИРКОНІЮ З МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНІЮ(IV)

Верещак В.Г., Баскевич О.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

Vereschak@bigmir.net

Одним з напрямків вирішення проблеми одержання нанорозмірних порошків стабілізованого діоксиду цирконію є застосування його металоорганічних сполук з послідувачим їх гідролізом, термогідролізом або звичайним термічним розкладом в окислювальній атмосфері. Перспективними органічними сполуками для одержання нанорозмірних порошків простих і складних оксидів різного функціонального призначення є солей метансульфонові кислоти.

Метою роботи було дослідження процесу одержання порошків стабілізованого діоксиду цирконію окислювальним термолізом метансульфонату цирконію з домішками стабілізуючого елементу ітрію(III).

Метансульфонат цирконію(IV) одержували шляхом розчинення гідроксиду цирконію в метансульфоновій кислоті з послідувачим додаванням в гарячий розчин оксиду ітрію відповідно до заданого складу твердого розчину, що планувалось отримати. Отримані таким чином розчини піддавались окислювальному термолізу, а продукти термоокислення досліджувались методами хімічного і рентгенівського фазового аналізів. Структура і розмір часток отриманих порошків досліджувались методами просвічуючої електронної мікроскопії. Величину питомої поверхні встановлювали методом БЕТ.

Було встановлено, що хімічний склад отриманих оксидів відповідає формулі стабілізованого діоксиду цирконію, який було закладено при приготуванні вихідного розчину суміші метансульфонату цирконію та ітрію. Отримані порошки стабілізованого діоксиду цирконію представляли собою тверді розчини складу $Zr_{(1-x)}Y_xO_{(1-0,5x)}$, де x змінювався від 0,01 до 0,08. При цьому кристалічна структура твердого розчину мала тетрагональну ґратку, ступінь тетрагональності якої змінювався (зменшувався) по мірі збільшення концентрації Y(III). Кубічний твердий розчин утворювався при x більше 0,06. Розмір часток за даними ПЕМ складають 10-20 нм, розмір агрегатів 500-800 нм. Питома поверхня за даним БЕТ складає $24 \text{ м}^2/\text{г}$.

**ПЕРСПЕКТИВИ ОДЕРЖАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ ІЗ
ВІДХОДІВ ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ**

Воробйова В.К.¹, Янжула К.А.¹, Хлопицький О.О.¹,
Савенков А.С.², Макарченко Н.П.¹

¹Український державний хіміко-технологічний університет,
м. Дніпро, Україна

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний
інститут», м. Харків, Україна
ahlopitskiy@gmail.com

Для нормального росту рослин потрібні макроелементи (N, P, K, Ca, Mg, S) та мікроелементи (B, Fe, Mn, Cu, Mo, Zn). Порівнюючи елементи залишків вугільної золи і необхідні макро- та мікроелементи для росту рослин, можна констатувати, що в залишках вугільної золи відсутні азот та фосфор, а також обмежений вміст калію та натрію. У зв'язку з цим комбінування вугільної золи з карбамідом дасть можливість отримати комплексні добрива з достатнім вмістом макро- та мікроелементів. Порівняльний вміст макро та мікроелементів у ЗШВ та карбаміді представлено у таблиці.

Елементи	Fe	Mn	Ca	S	Mg	N	C
Карбамід	-	-	-	-	-	+	+
ЗШВ	+	+	+	+	+	-	+

Отримання комплексного мінерального добрива на основі карбаміду та ЗШВ представлено нижче.

Вихідну золошлакову суміш попередньо просівають і сортують по крупності. Відсів частинок більше 1 мм піддають дробленню, а потім знову просівають і сортують. В якості в'язучого речовини використовують гіпсові похідні. У разі використання в якості джерела гіпсового в'язучого відходів дроблення гіпсу, їх подрібнюють і розмелюють до часток не більше 1 мм. Підготовлену золошлакову суміш і гіпсове в'язке змішують в сухому стані в певному співвідношенні. Отриману суху суміш зачиняють водним розчином карбаміду і ретельно перемішують протягом декількох хвилин.

Отримана суміш, спочатку знаходиться в пластичному стані, а потім її направляють на гранулювання. Процес гранулювання є продавлювання пластичної маси через екструдер з формуючої головкою протягом деякого часу після змішування порошку наповнювача з водним розчином азотного добрива. Частота обертів екструдера становить 800-1000 оборотів в хвилину. Діаметр отворів формуючої головки складає 4-5 мм. Отримані гранули досушують на відкритому повітрі в тіні при певній температурі протягом декількох годин.

THE VIBRATIONS OF THE TETRAHEDRAL AND OCTAHEDRAL COMPLEXES IN Ni-, Co-SPINELS INVESTIGATED BY FTIR-SPECTROSCOPY

Voronova A.S., Ivanenko I.M., Romanenko Y.M.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" 03056, Kyiv, pr. Peremohy 37, building 4,

anastasiavoronova666@gmail.com; irinaivanenko@hotmail.com

Ni, Co-spinel with a general formula $NiCo_2O_4$ is a promising compound used for a large number of technological applications. Nickel cobaltite belongs to inverse spinels, in cubic crystal lattice of which Ni^{2+} occupy the octahedral sites and Co^{3+} equally distributed at the tetrahedral and octahedral sites. Nature of the binding forces between the atoms in the crystal lattice caused good conductivity, high electrical resistivity, and low dielectric losses [1].

For preparation of sample was employed cost effective and simple co-precipitation synthesis method. The infrared absorption properties of obtained sample were characterized in detail using FTIR spectroscopy (Fig. 1).

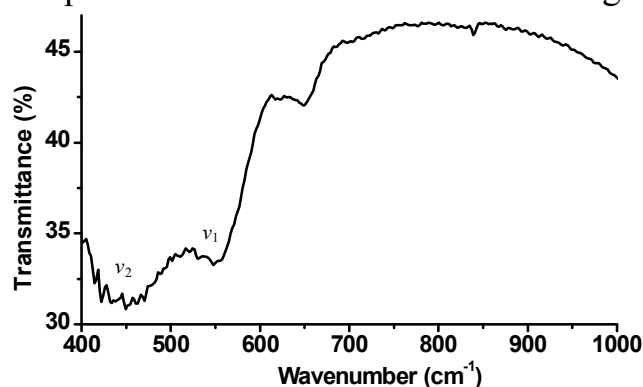


Fig. 1. FTIR spectra of $NiCo_2O_4$

In the obtained FTIR spectra of nickel cobaltite exist two main bands (ν_1 and ν_2) corresponding to the vibration of the tetrahedral (A-) and octahedral (B-) sites.

The Ni-O and Co-O complex in octahedral position are different from Co-O complex in tetrahedral position due to the low mass and low charge of Ni^{2+} ions than the Co^{2+} ion. Also, the cation-oxygen

bond strength (cation-oxygen force constant) varies spatially. This splits the octahedral band into four sub-bands as seen in Fig.1. Hence, this octahedral absorption band (ν_2) of the synthesized spinel, like the tetrahedral IR-absorption band, is also split into four sub-bands, as shown in the Table 1.

Table 1. FTIR absorption band position

Sample	Tetrahedral (A-) site (cm^{-1})				Octahedral (B-) site (cm^{-1})			
	$\nu_1(1)$	$\nu_1(2)$	$\nu_1(3)$	$\nu_1(4)$	$\nu_2(1)$	$\nu_2(2)$	$\nu_2(3)$	$\nu_2(4)$
$NiCo_2O_4$	462	449	433	422	547	530	520	512

Obtained data clearly illustrated available tetrahedral and octahedral sites in cubic lattice of synthesized sample.

1. Rathod V., Anupama A.V., Vijaya Kumar R., Jali V.M., Sahoo B. Correlated vibrations of the tetrahedral and octahedral complexes and splitting of the absorption bands in FTIR spectra of Li-Zn ferrites, *Vibrational Spectroscopy*, 2017. – Vol. 92. – P. 267-272.

РАДИКАЛЬНИЙ МЕХАНІЗМ ТЕРМОРОЗКЛАДУ ТРАНС-ТЕТРАХЛОРО-ДИ-μ-ПРОПІОНАТУ ДИРЕНІЮ(III)

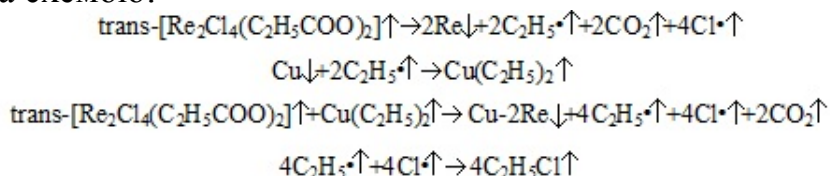
Ізюмський М.С., Мельник С.Г., Штеменко О.В.

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет",

м. Дніпро, Україна

maksimizumsky@gmail.com

Досліджено реакції термічної деструкції в інертній атмосфері *trans*-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂] та встановлено хімічним аналізом утворення металічного ренію, хлороводню, карбон(IV) оксиду, первинних та вторинних галогеноалкілів. Кількість утвореного металічного ренію складає 99,1% від вмісту у вихідному *trans*-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂], що визначено кількісним аналізом. Композити Cu-Re та Pb-Re на кераміці одержано у вигляді дзеркал газофазною радикальною транспортною реакцією, через взаємодію *trans*-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂] з компактними міддю та свинцем за схемою:



Вільні радикали C₂H₅• виявлено за реакцією з металічними дзеркалами чистих Cu та Pb. Утворення легкої сполуки Pb(C₂H₅)₄↑ або Pb(C₂H₅)_n↑ доведено здатністю реакційного газу з установки, при пропусканні через розчин калій йодиду утворювати жовтий осад плумбум(II) йодиду, що вказує на радикальний механізм терморозкладу *trans*-[Re₂Cl₄(C₂H₅COO)₂]. Склад та морфологію поверхні композитів Cu-Re та Pb-Re охарактеризовано методами РФА, мікрорентгеноспектрального аналізу і растровою електронною мікроскопією. Cu-Re композит складається з нанодендритів міді, які «ростуть» з ренієвої основи (Рисунок 1), та мають розміри від 100 нм до 1 мкм, також можливо що вони мають структуру нанотрубок.

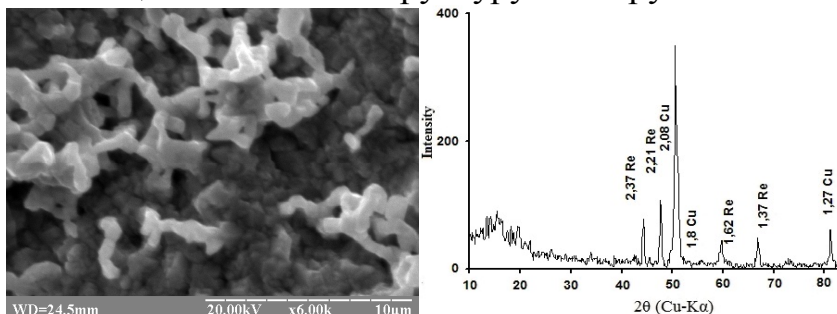


Рисунок 1. Мікрофотографія та РФА Cu-Re композиту

1) M. S. Iziumskiy, A. V. Shtemenko Radical Mechanism of Formation of Cu-Re and Pb-Re Composites in Gaseous Phase by Thermal Decomposition of *trans*-Tetrachloro-di-μ-Propionato Dirhenium(III) // Вісник Одеського нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2018. – Т.23 , № 5(65). – С. 121-130. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124552](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124552).

СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНИТА АМ-п-2 ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Коровин В.Ю.¹, Валяев А.М.¹, Зонтов А.В.², Зонтова Л.В.²,
Пильчик В.В.³, Письменный Б.В.³

¹Институт геотехнической механики НАН Украины, Днепр, Украина

²Государственное предприятие «Смолы», Каменское, Украина

³Государственное предприятие «Восточный Горно-обогатительный
комбинат», Желтые Воды, Украина

sorbent2005@ukr.net; dpsmoly@gmail.com

Представлены результаты тестирования макропористого анионита второго рода АМ-п-2 на основе стирол-дивинилбензольного сополимера производства ГП «Смолы» при извлечении урана из сернокислого раствора кучного выщелачивания ГП «ВостГОК».

Эксперименты проведены в ЦНИЛ ГП «ВостГОК» и включали технологические процессы сорбционно-десорбционного передела в динамическом режиме: сорбцию (скорость подачи раствора $7 V_{p-ра}/V_{смолы}$ в час), донасыщение, сульфатно-нитратную десорбцию и денитрацию ($1 V_{p-ра}/V_{смолы}$ в час для каждой стадии).

Величина предельной динамической обменной емкости по урану при сорбции из раствора кучного выщелачивания ($[U] = 0,158$ г/дм³, $[Fe^{3+}] = 0,54$ г/дм³, $[Fe^{2+}] = 0,27$ г/дм³, $[NO_3^-] = 0,18$ г/дм³, pH = 1,64) (объем смолы 100 см³) составила 30,19 мг/см³ при времени выхода анионита на насыщение 66 часов. Выходная кривая динамики сорбции была обработана с помощью моделей Юна-Нельсона, Томаса и BDST.

Емкость смолы при донасыщении искусственным раствором: $[U] = 28,8$ г/дм³, $[NO_3^-] = 9,9$ г/дм³, $[SO_4^{2-}] = 51,2$ г/дм³, кислотность – 20,44 г/дм³, составила 51,12 мг/см³. Сорбент обладает высокой степенью донасыщения 69,3% (выше 40%), что обуславливает получение богатого товарного десорбата.

Степень десорбции урана составила 99,6% при пропускании 4 колоночных объемов искусственного раствора: $[NO_3^-] = 102,3$ г/дм³, $[HNO_3] = 25$ г/дм³, $[H_2SO_4] = 1$ г/дм³, pH = 0,34, кислотность – 20 г/дм³.

Денитрацию смолы проводили искусственным раствором $[H_2SO_4] = 50,86$ г/дм³.

В результате тестирования установлено, что анионит АМ-п-2 обладает высокими сорбционными-десорбционными характеристиками и отвечает требованиям, предъявляемым к ионитам, используемым в урановой промышленности.

ЗБІЛЬШЕННЯ ПОВНОТИ РЕАЛІЗАЦІЇ ВИБУХОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ НІТРАТНИХ ЕНЕРГОКОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

Коваленко І.Л.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

il.kovalenko050@gmail.com

Найбільш безпечною альтернативою тротиловим патронам-бойовикам, що застосовуються як проміжні детонатори шпурових та свердловинних зарядів в підземних рудниках та будівництві метрополітену, є емульсійні нітратні енергоконденсовані системи (ЕКС) – високодисперсні емульсії водних розчинів неорганічних нітратів у вуглеводневому компоненті. Проте, однією з проблем технології ЕКС є недостатній тепловий ефект вибухового перетворення емульсійної системи, яка містить 7-10 % мас. води.

Традиційні способи вирішення проблеми за рахунок введення в систему порошку Al, призвели до зменшення подрібнюючої дії вибухової речовини (ВР). Алюміній не з компонентами ЕКС, а з газоподібними продуктами вибуху – $H_2O_{(г)}$ та NO_x , однак ця взаємодія відбувається за, так званою, площиною Чепмена-Жуге, тобто енергія означених реакцій збільшує лише фугасну складову вибуху (роботу розширення газів), не підживлюючи детонаційний фронт. Крім того, енергія в зоні хімічної реакції детонаційної хвилі безповоротно витрачається на початковий прогрів добавок. Це в сукупності призводить до зниження швидкості детонації (D) і детонаційного тиску (P^*), який забезпечує ударну (бризантну) дію вибуху. Крім того, за рахунок вторинних реакцій в газовій фазі, вибух ЕКС, що містять 3-8% Al, супроводжується виділенням до 300л/кг шкідливих газів (у перерахунку на «умовне CO»), що свідчить про неповну реалізацію узагальненої реакції вибухового перетворення ЕКС.

Для компенсації втрат швидкості детонації, яка є мірою повноти цільової реалізації вибухового перетворення ВР, до складу системи додатково введено хлорпарафін ХП-470, що за температур понад 150⁰С дегідрохлорується з утворенням HCl. Останній є каталізатором термічного розкладу амоній нітрату і нітратних ЕКС. Введення хлорпарафіну в систему, забезпечує прискорення реакцій вибухового перетворення ЕКС і збільшення температури в зоні хімічної реакції детонаційної хвилі, що призводить до зростання швидкості детонації і P^* . За результатами експериментальних вимірювань D та відносної працездатності введення до складу емульсійних ЕКС Україніт-II хлорпарафіну і порошку алюмінію забезпечило збільшення фугасної дії вибуху при збереженні високої швидкості детонації ($D=4900-5100$ м/с), а також зниження кількості шкідливих газів вибуху до 20-25 л/кг.

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ВПРОВАДЖЕННЯ СУЧАСНИХ НІТРАТНИХ ЕНЕРГОКОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

Кононенко М.М.¹, Коваленко І.Л.², Хоменко О.Є.¹

¹ДВНЗ «Національний гірничий університет»,

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

kmn211179@gmail.com; il.kovalenko@ukr.net; rudana.in.ua@gmail.com

Нестабільність цін на ресурси, енергоносії та неспроможність існуючих економічних підходів до оцінки енерговитрат в умовах глобалізації ставить виклик до пошуку більш універсальних одиниць виміру ефективності. За умов коли ціни на ресурси та товари не корелюються із собівартістю та якістю, значної актуальності набуває пошук нових підходів до оцінки технологічних та економічних чинників. Найбільш універсальною одиницею виміру будь-яких процесів та результатів життєдіяльності людини є Джоуль. Одиниця енергії постає самою об'єктивною мірою оцінки ресурсів, продукції та ефективності, що не залежить від політичних, економічних та людських чинників. Такий підхід розроблено та запроваджено у НГУ Хоменком О.Є. при створенні геоенергетичних підходів до підземної розробки рудних родовищ [1] та розвинуто Кононенком М.М. у створенні енергетичної оцінки виробничих процесів видобування руд [2]. Подібний підхід може бути застосований до оцінки ефективності будь-якої технології, зокрема хімічної.

Результати досліджень, отримані в УДХТУ, дозволяють вирішувати проблему енергоефективного застосування енергоконденсованих систем (ЕКС) як промислових вибухових речовин (ВР) з оцінкою реальних енерговитрат на руйнування гірських порід через нову методику обґрунтування параметрів буропідричних робіт (БПР). Зокрема, оцінка повноти реалізації реакцій вибухового перетворення ЕКС та коефіцієнта працездатності ВР, що істотно впливає на основні параметри БПР. Розрахований ступінь реалізації реакцій вибухового розкладу гранульованого ANFO не перевищує 35%, тротилвмісного Амоніту № 6 ЖВ - 67%, а емульсійних ЕКС сягає 97%. Це пояснює мінімальну питому кількість газоподібних продуктів неповного вибухового перетворення та аномально високу працездатність емульсійних ЕКС марки Україніт при низькому значенні потенційної енергії вибуху (2900 – 3100 кДж/кг) у порівнянні з тротилвмісними ВР та ANFO [3].

1. Хоменко О.Є. Геоенергетика подземной разработки рудных месторождений : монография. – Д. : НГУ, 2016. – 242 с.

2. Khomenko O. Effectiveness of Geo-Energy Usage during Underground Mining of Deposits / O. Khomenko, M. Kononenko, D. Astafiev // Advanced Engineering Forum. – 2017. – № 22. – С. 100 – 106.

3. Розробка і впровадження емульсійних вибухових речовин на кар'єрах України / під ред. В.П. Купріна, І.Л. Коваленка. – Дніпропетровськ : ДВНЗ «УДХТУ», 2012. – 243 с.

NANO-STRUCTURES AND PHOTO-/ELECTRO- PROPERTIES OF NANOMETAL AND LANTHANIDE HYBRID MATERIALS

Jianguo Tang

National Center of International Joint Research for Hybrid Materials, Institute of Hybrid Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China

tang@qdu.edu.cn

Hybrid strategy to get advanced materials and high properties is currently trend. Our group has developed several ways to generate new hybrid materials. Herein we show two examples.

Bulk hetero-junction (BHJ) polymer solar cells (PSCs) have gained a rapid development in the last decade for their virtues, including light-weight, flexibility, low-cost and easy fabrication processes, compared to inorganic solar cells. In this work, a new way was meticulously designed to utilize the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect and the light scattering effect of silver nanoplate (Ag-nPl) and core-shell Ag@SiO₂ nanoparticles (Ag@SiO₂-NPs) to enhance the photovoltaic performances of polymer solar cells (PSCs)(Figure 1(A)). The spaced nanoAg particles by SiO₂ successfully avoided the electron-transfer from silver to active conjugate polymer. The efficiency of polymer solar cell increased 17%.

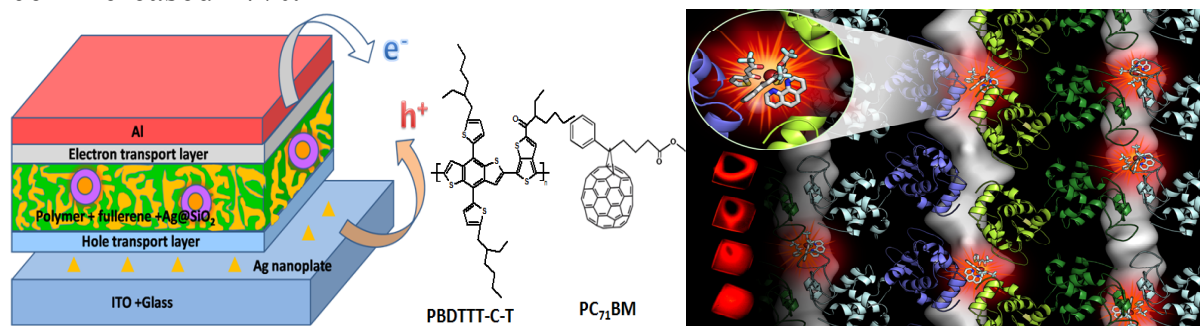


Figure 1. (A) Schematic of new structure PSCs with metallic nanoparticles on ITO and in active layer; (B) lanthanide ions (Eu³⁺) hybrid protein crystal

Another interesting investigation is to Load Luminescent Lanthanide Complexes into Host Protein Crystals via Solvent Substitution. A major challenge is the disparate solvent requirements for LC and proteins. Whereas the proteins are typically soluble and stable in aqueous solvents. Eu(TTA)₃phen, aggregate rapidly in aqueous solvents. To maximize the versatility of protein crystals as a scaffold material it is desirable to have the ability to work with functional guest molecules that are only soluble in organic solvents. We therefore developed a multi-stage protocol that let us assemble luminescent LC inside of the host hen egg white lysozyme (HEWL) crystals. Upon the formation of Eu(TTA)₃phen in the tunnels of protein crystals, a dramatic increase in luminescence came up. With this way, the new generation biosensors can be obtained.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИРІШЕННЯ ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ В ГАЛУЗІ ПІРОЛІЗУ ДЕРЕВНОЇ СИРОВИНИ

Товажнянський Л.Л., Ведь В.Є., Миронов А.М.

Національний технічний університет

"Харківський політехнічний інститут", м. Харків, Україна

valeriy.e.ved@gmail.com

Науковці усього світу наразі приділяють багато уваги екологічній складовій будь-якого промислового виробництва. Проблеми збереження енергії тісно пов'язані з тим, за рахунок чого відбувається економія палива та тепла. Щорічно подальшого розвитку набувають питання пошуку нових джерел енергії – альтернативних та поновлюваних. Серед їх вирішень вже третє десятиліття розглядається можливість переробки біомаси, природної сировини на високоякісне паливо з гарними споживчими і енергетичними характеристиками. Сировина для подібного палива має по-перше повністю задовольняти усім стандартним вимогам до енергоджерел, по-друге – відповідати міжнародним стандартам екологічної безпеки, а по-третє – являти собою речовину поновлюваної природи (тверду або рідку).

Усім згаданим вище вимогам відповідає деревне вугілля, яке може бути отримано з використанням піролізного способу. Фізичним втіленням піролізу є специфічна початкова стадія горіння матеріалу, яка відбувається в умовах дефіциту або за повної відсутності кисню та повітря. Цей процес є одним з різновидів сухої перегонки або газифікації деревини. Більш того, завдяки ньому також можливе комплексне вирішення питань, пов'язаних з утилізацією деревних відходів без шкоди для навколишнього середовища.

Виробничий процес піролізу забезпечується за допомогою складного апаратурного обладнання, яке складається з двокамерної установки та топки для забезпечення нагріву внутрішнього середовища камер. Оскільки технологія вуглевипалювання передбачає утворення великої кількості вторинного тепла у одній камері, це тепло може бути використане для функціонування другої камери піролізної установки. Згаданий підхід не тільки забезпечить безперервність виробничого циклу, але й значно підвищить показники економічності енерговитрат та одночасно зменшить шкідливі викиди у повітря робочої зони та атмосферу. Оптимізація усіх етапів виробничого циклу формує додаткові можливості для збільшення показників енергоефективності процесу вуглевипалювання.

З метою докладного дослідження фізичних явищ, що супроводжують виробничий процес, необхідно детально вивчати теплофізичні властивості сировини, яка прямує на переробку. На підставі результатів комплексу експериментів з визначення теплопровідності та пористості деревини, отримано інформацію, спираючись на яку, можна сформулювати низку рекомендацій, покликаних вдосконалити існуючу технологію отримання деревного вугілля та модернізувати окремі елементи піролізної установки.

МЕТОД РОЗРАХУНКІВ ТЕРМОКАТАЛІТИЧНИХ ГАЗООЧИСНИХ НЕЙТРАЛІЗАТОРІВ

Товажнянський Л.Л., Ведь В.Є., Пономаренко Г.В.

Національний технічний університет

"Харківський політехнічний інститут", м. Харків, Україна

valeriy.e.ved@gmail.com

В розвинених країнах світу основними забруднювачами навколишнього середовища в цілому і, зокрема в атмосфері, є промислові підприємства, теплові електростанції, автомобільний, залізничний, авіаційний та водний транспорт. Ефективним способом очищення газових викидів є каталітична нейтралізація; проте промислове виробництво каталітичних нейтралізаторів газів, що відходять, теплоенергетичних підприємств і установок в Україні відсутнє. Це пов'язано, з одного боку, із обмеженістю промислових методів отримання недорогих ефективних механічно міцних і термічно стійких каталізаторів і конструкцій на основі їх носіїв, які можна використовувати при виготовленні каталітичних нейтралізаторів, а з іншого – із тим, що існуючі методи розрахунку і проектування каталітичних нейтралізаторів базуються на наближених спрощених підходах, заснованих на розгляді процесів каталітичної конверсії або з позиції хімічної кінетики, або описуючи їх за допомогою законів масопереносу, не враховуючи параметри, які свідчать про протікання і хімічних реакцій і дифузії.

Нами вирішена науково-практична задача, яка полягала у створенні науково обґрунтованих теоретичних основ на підставі хімічної кінетики та законів тепломасообміну методів розрахунку з подальшим виготовленням термокаталітичного газоочисного устаткування з високим ступенем очищення газових викидів при мінімальних енергетичних витратах.

За рахунок експериментально проведених досліджень ідентифіковано керуючі параметри процесу гетерогенно-каталітичного процесу термічної деструкції газових викидів в кінетичної і зовнішньодифузійної областях протікання процесу: поверхнева концентрація каталітично активних сполук на носії, концентрація забруднюючих домішок в газовому потоці, час контакту взаємодіючих фаз і зайнята каталітично активними центрами поверхня носія. Запропоновано математичне описання процесу протікання термокаталітичного окислення вуглеводнів на металевому та керамічних носіях в кінетичної і зовнішньодифузійної областях в залежності від впливу перелічених параметрів, яке виявило адекватність теоретичних і експериментальних даних.

Новий метод, що створено, дозволив розрахувати, спроектувати і виготовити на основі кераміки газоочисне обладнання сміттєпереробних комплексів різної продуктивності.

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЙНИХ МЕТОДІВ ОЧИСТКИ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЙОДИДУ ЦЕЗІЮ

Чергинець В.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Ребров О.Л.
*Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України,
м. Харків, Україна
v_cherginets@ukr.net*

Йодид цезію високої чистоти є основною складовою частиною сировини, що використовується для отримання сцинтиляційних монокристалів широкого спектру застосування. Однак і комерційна сіль, і продукт регенерації відходів вирощування монокристалів містять ізоморфні домішки Калію та Рубідію, які мають природні радіоактивні ізотопи, у кількостях, що перешкоджають використанню таких речовин для одержання низькофонових детекторів для прецизійних вимірювань у ядерній фізиці і фізиці елементарних частинок.

Методи очистки, що базуються на кристалізації водних розчинів, вважаються найбільш зручними і економічно вигідними. Дане дослідження мало на меті проведення порівняльного аналізу методів очистки йодиду цезію: масової кристалізації з природним охолодженням (МК), низькотемпературної спрямованої кристалізації без перемішування (НСК/бп) і низькотемпературної мішаної кристалізації (НМК). Експерименти проводились на обладнанні для напрацювання дослідно-промислових зразків CsI особливої чистоти.

Метод МК характеризується найбільшою швидкістю охолодження (6-10°C/год) і найменшими значеннями ефективного коефіцієнту очистки ($\beta=0,07\div 0,2$) від Na, K і Rb, при цьому вихід продукту за 1 стадію очистки не перевищує 60%. Низькотемпературним методам притаманна низька швидкість охолодження (~1°C/год) і вищий вихід очищеного продукту за 1 стадію (95-97%), але значення β є ближчими до 1, ніж у випадку МК, особливо важко відбувається очистка при використанні НСК/бп ($\beta\sim 0,9$). При проведенні НМК значення β для Калію і Рубідію становлять приблизно 0,6, а для Натрію – 0,46-0,5.

Розглянуті кристалізаційні методи не забезпечують видалення домішки Талію, який накопичується у продукті, отже продукти кристалізаційної очистки відходів кристалів CsI(Tl) доцільно повертати у виробництво монокристалів цього ж складу. У відношенні ефективності очистки 1 стадія МК є еквівалентною 3-4 стадіям НМК або 10-11 стадіям НСК/бп, при цьому вихід продукту (CsI) складає 60%, 85-90% і 55-70%, відповідно.

Отже, метод НМК є найбільш перспективним для одержання особливо чистого CsI зі зниженим вмістом ізоморфних домішок з огляду на достатньо низькі значення β для Na, K і Rb ($\beta=0,46\div 0,6$) і значно нижчу, ніж у випадку МК, швидкість охолодження.

ТЕРМОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ АНОДНО-ІСКРОВОМУ ОКСИДУВАННІ

Сніжко Л.О., Калініченко О.О., Головенко В.О., Роєнко К.В.,

Чжан Тяньсян

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

lsnizhko@gmail.com

Анодно-іскрові покриття (АІП) на вентильних металах отримують з водних лужних розчинів при напрузі виникнення іскрових розрядів (300-500 В). При вивченні матеріального балансу процесу на алюмінію в розчинах КОН з добавками рідкого скла виявилось, що об'єм анодного газу істотно перевищує значення, розраховані за законом Фарадея для електрохімічної реакції окислення гідроксил-іонів, а у складі газу, наряду з киснем, була знайдена значна кількість водню. Крім того, в покриттях були знайдені тугоплавкі сполуки (α -Al₂O₃, муліт), формування яких є результатом високотемпературних реакцій.

Враховуючи відсутність кількісних даних щодо швидкості виділення і складу анодного газу, а також впливу іскрових розрядів на кінетику зростання і склад оксидної плівки, в даній роботі була поставлені такі задачі: створити обладнання для одночасного збору анодного газу, розрахувати його склад по густині, визначити масу покриття при різних режимах електролізу; зв'язати отримані дані з характеристиками анодних іскрових розрядів.

З експериментальних даних були отримані емпіричні рівняння, які встановлюють зв'язок між швидкістю виділення анодного газу (r_g , мл м⁻² с⁻¹), співвідношення водню і кисню в анодному газі (H₂/O₂) та швидкістю зростання товщини плівки (r_δ , мкм с⁻¹) з густиною струму (i , А м⁻²):

$$r_g = 2.23 \cdot i - 965.51; r_\delta = 4 \cdot 10^{-6} \cdot i + 0,007; H_2 / O_2 = -0.08 \ln(i) + 2.34$$

Видно, що швидкості виділення анодного газу та товщини плівки лінійно підвищуються з густиною струму, при цьому співвідношення водню та кисню у анодному газі коливається у межах приблизно 1,7-1,8 і зменшується зі зростанням густини струму. Таким чином, склад анодної газової суміші наближається до складу води. Розрахунки показали, що вихід оксиду за струмом не перевищує 20% та зменшується з густиною струму, тобто основна дія іскрових розрядів направлена на термічне розкладення води. Підвищення долі водню у газі при низьких густинах струму пов'язане зі взаємодією диспергованих в іскрових розрядах мікрочасток алюмінію з водяною парою по екзотермічній реакції $2Al + 6H_2O = 3H_2 + 2Al(OH)_3 + Q$.

ВИКОРИСТАННЯ НЕЙТРАЛІЗОВАНИХ Й ОЧИЩЕНИХ СТИЧНИХ ВОД У СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Хмарська Л.О.¹, Берзеніна О.В.¹, Болгар Д.М.²

¹Державний вищий навчальний заклад

«Український державний хіміко-технологічний університет»,

²ТОВ «ТБ «Аква-Холдинг», м. Дніпро, Україна

liya1@ua.fm

Протягом останніх років на Дніпропетровщині впроваджувалась низка заходів, спрямованих на екологічне оздоровлення басейну р. Дніпро. Промисловий комплекс у Дніпровському регіоні розвинутий та ресурсоемний і, водночас, небезпечний для довкілля. Для зменшення екологічного навантаження промисловими підприємствами необхідно розробляти технології нового покоління, впроваджувати й використовувати замкнені системи водопостачання, що відповідають вимогам світових стандартів.

Перехід на замкнену схему водовикористання запобігає скиданню забруднених стічних вод та дозволяє досягнути максимального коефіцієнту використання водних ресурсів. Для повторного використання забруднені стічні води повинні бути очищені згідно з вимогами окремого технологічного циклу. Методи, що використовуються в процесі очищення поділяються на фізико-хімічний, біологічний і механічний.

Для впровадження замкнених циклів застосовуються наступні засоби підтримання водно-хімічних режимів в системах безстічного водоспоживання:

- 1) видалення забруднень з об'єму води за допомогою коагулянтів ITS WATER AC, FC та флокулянтів Extraflock;
- 2) запобігання корозії й утворенню відкладень за допомогою комплексних реагентів ITS WATER CG;
- 3) запобігання біобростання за допомогою біоцидів ITS WATER BC та BS;

Нами був проведений лабораторні випробування на одному з провідних металургійних підприємств Дніпровського регіону, де були апробовані різні комбінації реагентів.

Було визначено, що найбільшу ефективність проявляють реагенти (коагулянт ProAQUA 18 та флокулянт Extraflock виробництва ПХЗ «Коагулянт») та їх дози. За основними показниками якість очищення води сягає (% мас.): зважені частки – до 98%, загальний ферум – до 99%, нафтопродукти – до 87%.

На основі проведених досліджень була модифікована методика та технологія очищення стоків та впровадження замкненої схеми водовикористання.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ Pt- ТА Ir-АНОДНИХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ

Пірський Ю.К., Панчишин Т.М., Колосовський Я.В.

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

НАН України, м. Київ, Україна

pirsky@ionc.kar.net

В даний час проводяться фундаментальні та прикладні дослідження, пов'язані зі створенням паливних елементів (ПЕ) та електролізерів на основі високоефективних електрокатализаторів і протонпровідних мембран. Основною проблемою при розробці ПЕ та електролізерів є синтез нанорозмірних стабільних електрокатализаторів відновлення кисню для ПЕ та виділення кисню для електролізера. Найбільш стабільні та ефективні електрокатализатори отримують на основі платинових 5d-металів (Ir, Pt). Великий обсяг досліджень при експериментальному підборі в даному випадку є занадто дорогим в зв'язку з використанням дорогоцінних металів і мембрани Nafion. Тому достатньо знайти взаємозв'язок між ефективним синтезом нанорозмірних катализаторів та формуванням на їх основі високоефективних мембранно-електродних блоків і роботою системи в цілому.

Метою роботи була розробка високоефективного синтезу нанорозмірних платинових та іридієвих катализаторів для воднево-кисневих ПЕ та електролізерів.

Платинові та іридієві нанорозмірні катализатори отримували з використанням боргідриду натрію в якості відновника. Синтез проводили у лужному середовищі з етиленгліколем при постійному перемішуванні до припинення виділення водню.

Оптимізацію необхідних нанорозмірів електрокатализаторів проводили шляхом збільшення їхньої дисперсності в залежності від кількості полівінілпіролідону. При концентрації 0,2% полівінілпіролідону розміри частинок становили 2-3 нм. При концентраціях 0,6 та 1,2% розміри частинок були 1,5-2 нм. При цьому значно ускладнюється процес очищення нанорозмірних електрокатализаторів із-за впливу полівінілпіролідону і стабілізації наночастинок платини та іридію в розчині та за рахунок утворення боргідратів при їх відновленні.

Процес очищення можливо покращити за рахунок використання центрифуги та при умові розбавлення розчину з наночастинками Pt та Ir необхідною кількістю води.

Таким чином, розроблено метод виготовлення нанорозмірних електрокатализаторів, необхідних для формування мембранно-електродних блоків воднево-кисневих паливних елементів та електролізерів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШЛАМУ РОЗЧИНІВ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ

Белянська О.Р., Шумило К.П.

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, Україна
belyans@ukr.net

В процесі отримання кальцієвої селітри утворюються значні об'єми шламу розчинів кальцієвої селітри (РКС), що не утилізуються і зберігаються на складі відходів. Шлам РКС являє собою тверді темно-бежеві грудки розміром 40-50 мм без запаху з пластоподібним вогким зовнішнім шаром, що легко кришаться. Дослідили шлам РКС підприємства ПАО «Хімдивізіон». Якісний склад шламу РКС, мас. %: FeO, SiO₂ і Al₂O₃ – до 1,0; Ca(NO₃)₂ і Mg(NO₃)₂ – до 22,0; MgCO₃ і CaCO₃ – до 4,0; Ca(OH)₂ і Mg(OH)₂ – до 33, 0; волога – 35,0 – 39,0; важкі метали 1,0 – 5,0. Активна реакція водної витяжки з шламу РКС (рН) – 7,49. Клас токсичності наведеного шламу – IV, що відноситься до мало небезпечних відходів.

Дослідили вплив добавки шламу РКС концентрацією 5 – 15% в суміш побутових відходів, що піддавали наступному метановому бродінню в мезофільному режимі протягом 20 діб. Усереднені показники якості компонентів, що піддавали метановому бродінню наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Усереднені показники якості компонентів, що піддавали метановому бродінню

№ п/п	Найменування відходу	Маса, г	Вологість, %
1	Картопляні очистки	74,96	88,54
2	Залишки моркви	26,66	88,52
3	Залишки червоного буряку	21,14	88,61
4	Капуста, зелень, листя	33,39	94,38
5	Шлам РКС	7,1; 11,67; 14,8; 23,8	35,0
6	Стічна вода міських очисних споруд	235	100

Встановили, що при додаванні шламу РКС в суміш побутових відходів, що піддаються метановому бродінню, концентрацією 8 – 10% загальна кількість утвореного біогазу через 20 діб становить 0,53 – 0,58 дм³/кг в порівнянні з контрольною пробою, в яку шлам не додавали, 0,32 дм³/кг. Водночас, підвищення концентрації шламу до 15% призводить до зниження загальної кількості виділеного біогазу до 0,41 дм³/кг, що пояснюється суттєвим впливом такої концентрації шламу на життєдіяльність метаноутворюючих бактерій.

ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В.
*Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН і НАН України, Одеса, Україна
eksvar@ukr.net, rek@onu.edu.ua*

Наслідком руйнування кооперативних зв'язків після розвалу СРСР і відносно високої ціни імпортованих іонообмінних волокнистих матеріалів (ІВМ) було не лише гальмування впровадження в Україні легких протигазових і газопилозахисних респіраторів; це стало стимулом для розробки нового покоління хемосорбентів респіраторного призначення – імпрегнованих волокнистих хемосорбційних матеріалів (ІВХС).

Перевага ІВХС над ІВМ – можливість використання полотна-носія з нормованими технічними характеристиками і реагентів вітчизняного походження, а також одержання хемосорбційних матеріалів з попередньо заданими структурними, фізико-хімічними, фізико-механічними та експлуатаційними властивостями.

Для приготування ІВХС кислих газів рекомендується використовувати продукти конденсації N-вмісних органічних основ (Am) з формальдегідом – 1,3,5-три-(триалкіл)гексагідротриазини. Розроблені зразки хемосорбентів на основі комплексних сполук Am з 3d-металами та солей Am з амінокислотами і багатоосновними кислотами, які мають біфункціональні властивості. Це дозволило отримати одношарові імпортозаміщуючі ІВХС-амфоліти (ІВХС-А) респіраторного призначення, які залежно від обставин здатні поглинати кислі або основні гази (пару), наприклад оксид сульфору(IV) або аміак.

Час захисної дії (момент “спрацьовування”) протигазових фільтрів традиційно і досі встановлюється користувачами респіраторів органолептично, коли відчувається запах токсикантів у підмасковому просторі, або працівниками відділів охорони праці розрахунковим шляхом на основі даних щодо статичної поглинальної ємності протигазового фільтра, важкості роботи, яку виконує користувач, результатів інструментальних вимірювань рівня забруднення повітря під час експлуатації респіраторів. У першому випадку оцінка вельми наближена і має суб’єктивний характер, а в другому – для одержання необхідної інформації потрібні спеціальне обладнання та підготовлений персонал.

Співробітниками ФХІЗНСІЛ розроблені оригінальні волокнисті хемосорбенти кислих і основних газів, а також ІВХС-А, яким притаманна функція зміни забарвлення поверхні фільтра під час проскоку токсичної речовини у підмасковий простір (ІВХС-І та ІВХС-АІ), тобто вперше в Україні вирішена задача щодо візуального визначення користувачем моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності.

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ГІДРАТОВАНИХ ЦИНК І КУПРУМ(ІІ) ФОСФАТІВ

Антрапцева Н.М.¹, Коваль Л.Б.², Біла Г.М.¹

¹Нац. університет біоресурсів і природокористування України, Київ
²Інститут загальної та неорг. хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
koval@ionc.kiev.ua

Питанням розробки енерго- і ресурсозберігаючих технологій, що дозволяють раціонально використовувати запаси енергії та сировини, останнім часом приділяється особлива увага. Стосовно оптимальних умов одержання твердого розчину гідратованих цинк і купрум(ІІ) фосфатів, які є основою для створення багатьох неорганічних матеріалів для сучасної науки і промисловості, відомості в літературі відсутні.

Мета даної роботи – розробити технологію твердого розчину цинк і купрум(ІІ) фосфатів з мінімальними витратами енергії і сировини.

Синтез здійснювали спільним осадженням катіонів Zn^{2+} і Cu^{2+} , використовуючи: а) гомогенну взаємодію водних розчинів їх солей (хлоридів, сульфатів) та осаджувача Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 або їх суміш; б) гетерогенну взаємодію механічної суміші гідроксокарбонатів із розчином фосфатної кислоти при фіксованих значеннях рН реакційного середовища і температури.

В ході експерименту в окремих серіях дослідів визначали залежність складу твердої фази, що осаджується, від таких основних параметрів процесу: рН осадження, температурний діапазон, концентрація вихідних реагентів і співвідношення в їх складі $K = Zn/Cu$ (мольне).

Варіюючи під час синтезу склад вихідних реагентів та умови їх взаємодії був одержаний твердий розчин цинк і купрум(ІІ) фосфатів тетрагідратів складу $Zn_{3-x}Cu_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (табл.). Області його гомогенності визначено як $0 < x \leq 1.50$.

Таблиця – Характеристика твердого розчину $Zn_{3-x}Cu_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

K = Zn/Cu, мольне	Склад твердої фази				
	Мас. %				Хімічний
	Zn	Cu	P	H ₂ O	
25.0	51.54	1.74	31.01	15.71	$Zn_{2.9}Cu_{0.1}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
10.00	44.50	8.71	31.06	15.75	$Zn_{2.50}Cu_{0.50}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
2,00	35.67	17.43	31.12	15.78	$Zn_{2.00}Cu_{1.00}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
1.00	26.81	26.20	31.18	15.81	$Zn_{1.50}Cu_{1.50}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
0,5	14.45	39.55	32.08	13.92	$Zn_{1.00}Cu_{2.00}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ + $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$

На основі кореляцій, встановлених між умовами осадження, складом, виходом і фізико-хімічними властивостями синтезованого твердого розчину, визначено умови реалізації його ресурсозберігаючого синтезу.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ОКСИДУ Eu_3O_4

Гагор А.¹, Белан Б.Д.², Маняко М.Б.², Гладисhevський Р.Є.²

¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

bohdanabelan@gmail.com

Про існування оксиду Європію Eu_3O_4 , вперше було повідомлено в праці [1]. Його у вигляді темно-червоного порошку отримали після двогодинного нагрівання при 900°C в атмосфері очищеного інертного газу добре розтертих еквімолярних кількостей EuO та Eu_2O_3 . В праці [2] фотометодом Вейсенберга встановлено структуру монокристалу Eu_3O_4 (власний структурний тип, *oP28, Pnma*, $a = 10,085$, $b = 3,502$, $c = 12,054$ Å, стандартизовані параметри згідно з довідником [3]), отриманого в результаті нагрівання Eu_2O_3 або $\text{Eu}(\text{OH})_3$ в атмосфері водню при 1650°C . Ми повідомляємо про визначення кристалічної структури оксиду Eu_3O_4 , монокристали якого утворилися при окисненні Eu .

Перший етап рентгеноструктурного аналізу голкоподібного кристалу (камера РКВ-86, проміння Mo K) вказав на приналежність його структури до ромбічної сингонії. Масив рентгенівських дифракційних даних для подальшого дослідження отримано на дифрактометрі KM4 CCD (проміння $\text{Mo K}\alpha$). Структуру кристалу визначено за допомогою програми WinCSD [4]: власний структурний тип, *oP28, Pnma*, $a = 10,081(2)$, $b = 3,4944(7)$, $c = 12,047(3)$ Å, $Z = 4$; $R = 0,0284$, $wR = 0,0288$ для 512 незалежних відбиттів. Всі атоми в структурі оксиду займають правильну систему точок $4c$, координати та параметри зміщень атомів такі: $\text{Eu1 } 0,07175(6) \ 1/4 \ 0,38570(6) \ B_{\text{екв.}} = 0,46(1) \ \text{Å}^2$, $\text{Eu2 } 0,25210(8) \ 1/4 \ 0,64760(6) \ B_{\text{екв.}} = 0,68(1) \ \text{Å}^2$, $\text{Eu3 } 0,58668(7) \ 1/4 \ 0,61029(6) \ B_{\text{екв.}} = 0,52(1) \ \text{Å}^2$, $\text{O1 } 0,0709(9) \ 1/4 \ 0,0799(9) \ B_{\text{ізо.}} = 0,66(15) \ \text{Å}^2$, $\text{O2 } 0,2843(10) \ 1/4 \ 0,3169(8) \ B_{\text{ізо.}} = 0,74(15) \ \text{Å}^2$, $\text{O3 } 0,3657(10) \ 1/4 \ 0,0163(8) \ B_{\text{ізо.}} = 0,51(15) \ \text{Å}^2$, $\text{O4 } 0,4949(10) \ 1/4 \ 0,7852(9) \ B_{\text{ізо.}} = 0,9(2) \ \text{Å}^2$. Таким чином, результати нашого дослідження монокристалу підтвердили структуру оксиду Eu_3O_4 , досліджену раніше фотометодом.

[1] H. Bärnighausen, G. Brauer, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 1059.

[2] R.C. Rau, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 716-723.

[3] P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, *Handbook of Inorganic Substances*. Berlin: De Gruyter, 2017, 1955 p.

[4] L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4), *J. Appl. Crystallogr.* 47 (2014) 803-805.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{YMn}_{5.88}\text{Fe}_{6.12}$ COMPOUNDBelan B., Demchyna M.*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

bohdanabelan@gmail.com

According to literature data [1] two compounds with small homogeneity regions exist in the Y-Mn-Fe ternary system at 870 K: $\text{YMn}_{5.1}\text{Fe}_{6.9}$ and $\text{Y}(\text{Y}_{0.025}\text{Mn}_{0.661}\text{Fe}_{0.314})_{12}$ with ThMn_{12} -type structure. In addition, in [2] reported a complete refinement of the crystal structure for the composition YMn_8Fe_4 .

The alloy of the composition YMn_5Fe_7 was synthesized from high-purity metals by arc melting under argon atmosphere and annealed in quartz ampoules under vacuum for 720 h. A structure analysis was performed using X-ray powder diffraction data collected at ambient temperature on a diffractometer DRON-2.0M (Fe $K\alpha$ radiation). The crystal structure of the compound was refined by the Rietveld method, using X-ray powder diffraction pattern of an alloy of nominal composition YMn_5Fe_7 and the DBWS program [3].

Atom coordinates and isotropic displacement parameters for $\text{YMn}_{5.88}\text{Fe}_{6.12}$
(ThMn_{12} -type structure, $I28$, $I4/mmm$, $a = 8.495(1)$, $c = 4.7623(7)$ Å;
 $R_p = 0.0309$, $R_{wp} = 0.0396$, $R_B = 0.0892$).

Site	Wyckoff position	x	y	z	B_{izo} , Å ²
Y	$2a$	0	0	0	0.93(1)
Fe1	$8f$	1/4	1/4	1/4	0.72
Mn1	$8i$	0.3593(7)	0	0	0.72
M	$8j$	0.2787(6)	1/2	0	0.72

$$M = 0.48(6)\text{Mn} + 0.52(6)\text{Fe}$$

- [1] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii, Ternary systems containing rare-earth metals, Vyscha shkola, 1985, 328 p.
- [2] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2017/18, ASM International, Materials Park (OH), 2017.
- [3] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS*.

* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers, J. Appl. Crystallogr. 28 (1995) 366-367.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{LaNi}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ Кінжибало В.В.¹, Белан Б.Д.², Маняко М.Б.², Пукас С.Я.²,Гладишевський Р.Є.²¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland*²*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
bohdanabelan@gmail.com*

Автори праці [1] в системі La–Ni–Si знайшли сполуку $\text{LaNi}_{10,5}\text{Si}_{2,5}$ зі структурою типу NaZn_{13} . У праці [2] повідомляється, що в цій системі при 800°C існує дві сполуки змінного складу зі структурою типу NaZn_{13} : $\text{LaNi}_{11,6-9,5}\text{Si}_{1,4-3,5}$ та $\text{LaNi}_{8,8-8,4}\text{Si}_{4,2-4,6}$. Розподіл атомів за правильними системами точок та їхні координати у структурах цих сполук досі не визначали. Ми здійснили дослідження кристалічної структури сполуки $\text{LaNi}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ рентгенівським дифракційним методом монокристалу.

Монокристал відібрали зі сплаву $\text{La}_{7,1}\text{Ni}_{78,6}\text{Si}_{14,3}$, отриманого сплавленням відповідних кількостей вихідних компонентів високої чистоти в електродуговій печі в атмосфері аргону. Гомогенізуючий відпал провели при 600°C (720 год). Масив рентгенівських дифракційних даних для подальшого дослідження отримали на дифрактометрі Xcalibur Atlas (проміння $\text{Mo K}\alpha$). Структуру кристалу уточнили за допомогою програми SHELXL [3]. Сполука $\text{LaNi}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ кристалізується в структурі типу $\text{CaCu}_6,5\text{Al}_{6,5}$ [4], що є частково впорядкованою тернарною похідною типу NaZn_{13} [5]: просторова група $Fm-3c$, символ Пірсона $cF112$, $a = 11,256(4)$ Å, $V = 1426,1(15)$ Å³, $Z = 8$; $R = 0,0133$, $wR = 0,0285$ для 93 незалежних відбиттів з $I > 2\sigma(I)$. Координати та параметри зміщення атомів у структурі $\text{LaNi}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ наведено в таблиці ($M = 0,869(6)$ Ni + $0,131(6)$ Si).

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{ізо/екв}}$ (Å ²)
La	$8a$	1/4	1/4	1/4	0,0098(2)
Ni	$8b$	0	0	0	0,0114(4)
M	$96i$	0	0,11765(5)	0,18020(5)	0,0116(2)

Атом	U_{11} (Å ²)	U_{22} (Å ²)	U_{33} (Å ²)	U_{23} (Å ²)	U_{13} (Å ²)	U_{12} (Å ²)
La	0,0098(2)	0,0098(2)	0,0098(2)	0	0	0
Ni	0,0114(4)	0,0114(4)	0,0114(4)	0	0	0
M	0,0104(3)	0,0152(3)	0,0092(3)	0,0033(2)	0	0

[1] P.I. Krypiakewytsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 368 (1968) 90-96.

[2] О.І. Бодак, Допов. Акад. наук Укр.РСР 12 (1969) 1125-1129.

[3] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A64 (2008) 112-122.

[4] G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, J. Less-Common Met. 108 (1985) 225-239.

[5] E. Zintl, W. Haucke, Z. Elektrochem. 44 (1938) 104-111.

СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОСТРУКТУР НЕОРГАНІЧНИЙ НОСІЙ – НАТИВНИЙ ФЕРМЕНТНИЙ ПРЕПАРАТ

Ходикіна М.О.¹, Першина К.Д.², Трунова О.К.¹,

Каздобін К.О.¹, Зульфїгаров О.С.³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України, м. Київ, Україна

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
м. Київ, Україна

³Інститут екогігієни і токсикології ім. Л.І. Медведя, м. Київ, Україна
masik2512@gmail.com

Створено електрохімічно активні гетероструктури з використанням рослинних препаратів на основі витяжки з редьки чорної та розроблено на їх основі накопичувач електричної енергії на біовідтворюваних матеріалах.

Сумою фізико-хімічних методів доведено зміну селективності зв'язування ферментів із рослинної суміші, завдяки просторовому поділу ферментів по іонам металів (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), що входять до їх складу.

Методом газової хроматографії з мас-селективним детектуванням (GC/MS) проведена дериватизація зразків нативного та іммобілізованого на неорганічних носіях ферментного препарату. Показано присутність великої кількості 4-оксопентанової кислоти, фосфат-похідних (нуклеотидів), а також різний набір вуглеводів. Якісний вміст сполук однаковий в обох зразках, проте кількість сполук більше у нативному ферментному препараті.

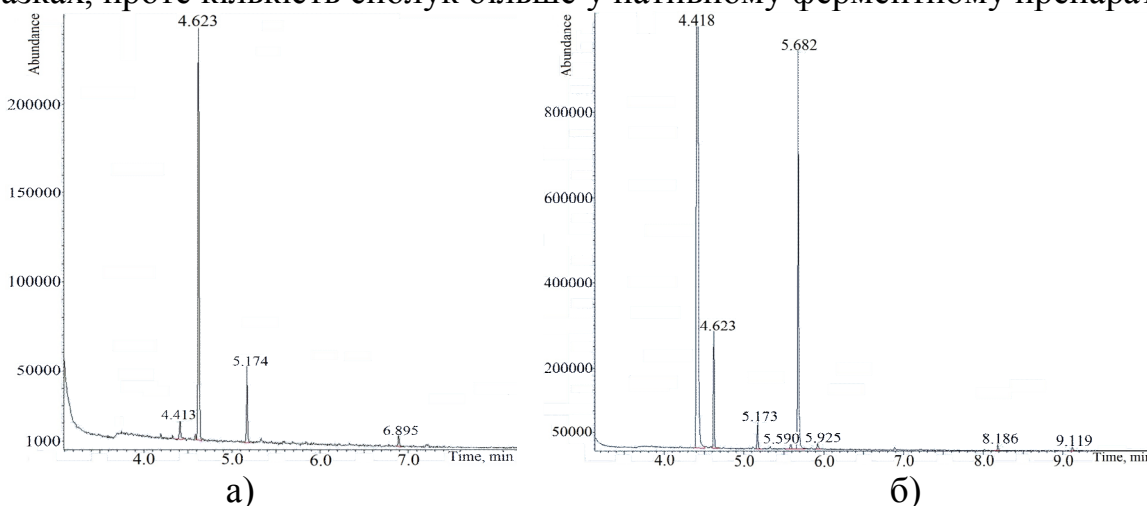


Рис. 1. TMS деривати органічної фази (N-метил-N-триметилсиліл-трифторацетамід) нативного (а) та іммобілізованого (б) на неорганічних носіях ферментного препарату

Біосенсори на основі синтезованих матеріалів мають величину відгуку у 10 – 50 разів вищу за відомі на основі індивідуальних ферментів. Розроблені матеріали відрізняються простотою виготовлення, повною екологічною безпекою та простотою утилізації відпрацьованих виробів.

СТАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ НИТРАТНЫХ ЭНЕРГОКОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Киященко Д.В.¹, Сергиенко И.Д.¹, Коваленко И.Л.²,

¹ООО "Ист-Форт", г. Харьков, Украина

²ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический
университет», г. Днепр, Украина

dkiyashenko@gmail.com; il.kovalenko050@gmail.com

Наиболее безопасной технологией взрывной добычи рудного сырья и шахтной проходки является использование эмульсионных взрывчатых веществ, получение которых происходит в процессе зарядки зарядных полостей сенсублизацией невзрывчатых эмульсионных энергоконденсированных систем (ЭКС). Нитратные эмульсионные ЭКС представляют собой обратную эмульсию высококонцентрированного (82-91 % мас.) раствора аммоний нитрата или его комбинации с натрий/кальций нитратом в жидком нефтепродукте.

Детонационные свойства, физическая стабильность и реологические характеристики подобных эмульсионных систем определяются, среди прочего, дисперсностью получаемой эмульсии. Наилучшими детонационными характеристиками и устойчивостью к кристаллизации обладают ЭКС с размером частиц дисперсной фазы не более 5-7 мкм. При этом вязкость эмульсий должна соответствовать условиям применения и характеристиками перекачивающего оборудования. Так, применение в шахтных условиях эмульсионных ВВ для зарядки восходящих и крутовосстающих скважин с диаметром 105 мм требует высокой вязкости эмульсионных ЭКС (более 200 тыс. сПз), а применение в малогабаритных зарядчиках на проходческих работах ограничивает вязкость эмульсии до 50 тыс. сПз. Таким образом, технология получения высококонцентрированных эмульсионных ЭКС должна предусматривать использование высокопроизводительного аппарата, способного обеспечивать получение нитратной эмульсии заданной вязкости и дисперсности.

По результатам исследований была разработана линейка аппаратов эмульгирования статического типа, которые в одном корпусе объединяют несколько управляемых стадий эмульгирования. Аппараты предполагают изменения последовательности и характера ввода фаз, скорости потоков в интервале 6-45 м/с и интенсивности смешения за счет сменных вставок и регулировки клапанного механизма. В зависимости от режима работы и состава фаз, разработанные аппараты позволяют получать нитратные эмульсии с дисперсностью 1-5 мкм и кажущейся динамической вязкостью от 30 до 10³ тыс. сПз (при 20°C). Разработанные аппараты внедрены в технологических схемах производства наливных и патронированных эмульсионных ЭКС марки Украинит в ЧАО «Промвзрыв» и КФ «УВТ».

ВПЛИВ БІС-ГІДРОКСАМАТІВ Mg(II), Cu(II), Zn(II), MoO₂(VI) НА ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНУ СТАБІЛЬНІСТЬ БІОДИЗЕЛЮ

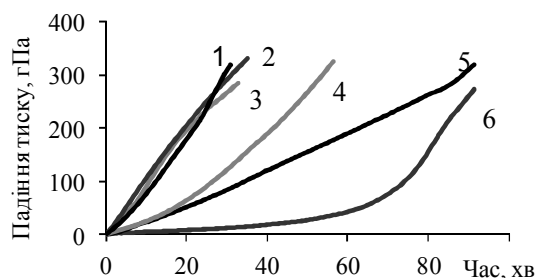
Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л., Пехньо В.І.

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

України, Київ, Україна

l_koval@ionc.kiev.ua

Для повної відповідності біобазованих технічних олив сучасним екологічним вимогам, актуальним є створення новітніх поліфункціональних присадок, які не містять небезпечних для довкілля компонентів та забезпечують максимальну термоокиснювальну стабільність базового середовища. Суттєвим недоліком диалкілдитіокарбаматів та диалкілдитіофосфатів цинку, що широко використовуються як високоефективні поліфункціональні присадки, є вміст екотоксичних сірко- та фосфорорганічних складових. В зв'язку з цим перспективними є комплекси біометалів з гідроксамровими кислотами. Останні є антиоксидантами, а металохелати на їх основі здатні інгібувати аутоокиснення органічних субстратів в реакціях, локалізованих як на ліганді, так і на центральному атомі (у випадку перехідних металів).



Біс-N-метилдеканогідроксамати MgL_2 , CuL_2 , ZnL_2 і MoO_2L_2 проявляють властивості ефективних протиокиснювальних присадок [1]. Протиокиснювальна ефективність цих комплексів стосовно біодизелю визначалась в модельних розчинах

дистильованих метилових естерів жирних кислот соняшникової олії при 110°C і концентраціях 0,1-1 смоль/л методом [2]. У всіх випадках на кінетичних кривих окиснення субстрату відсутній чітко виражений період індукції, але при цьому істотно відрізняється період часу, за який в герметичній системі досягається контрольоване значення падіння тиску окисника (O₂). Порівняння кривих окиснення субстрату з присадками та без них (крива 1) вказує на суттєву антиоксидантну активність MoO_2L_2 та ZnL_2 (криві 4, 5). MgL_2 не впливає на окиснення субстрату (крива 3). CuL_2 в умовах експерименту розкладається до металеві міді (крива 2), яка є промотором окиснення. Показано, що ефективним співкомпонентом для MoO_2L_2 є іюнол (крива 6), але ефекту синергізма при цьому не виявлено. Таким чином, перспективними прототипами товарних поліфункціональних екобезпечних присадок до біобазованих олив є ZnL_2 та MoO_2L_2 .

1. Л.І. Коваль, В.І. Дзюба, О.Л. Ільницька, В.І. Пехньо, О.О. Міщук // Хімія, фізика та технологія поверхні 6 (№ 1) (2015) 147–164.

2. V.I. Dzyuba, L.I. Koval, V.I. Pekhnyo // Thermochim. Acta 632 (2016) 91-93.

БАГАТОШАРОВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ТОВСТИХ ПЛІВОК ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600°C) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ

В'юнов О.І.¹, Коваленко Л.Л.¹, Бродніковський Є.М.²,
Білоус А.Г.¹, Янчевський О.З.¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ
03680, пр. Палладіна 32/34, Київ-142, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ 03680,
вул. Кржижановського 3, Київ, Україна
leo_kov@ukr.net; bregor@ukr.net

Зниження товщини шару електроліту керамічних оксидних паливних комірок та перехід до плівкової конструкції зменшує омичні втрати, що дозволяє суттєво збільшувати питому потужність та створювати компактні пристрої. З цією метою нами були розроблені багатошарові плівкові системи, які складаються з пористої товстої плівки аноду та щільної плівки електроліту як складової паливної комірки.

Як щільну плівку електроліту використовували цирконієву матрицю ZrO_2 , стабілізовану в кубічній фазі складними оксидами скандію(III) і церію(IV) – $(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.14}(Ce_2O_3)_{0.06}$ (ZSC). Проведені імпедансометричні дослідження ZSC в широкому частотному (1 Гц – 32 МГц) та температурному (20-700°C) діапазонах показали, що плівки даного складу характеризуються високою провідністю по кисню, а саме: $4 \cdot 10^{-4}$ См/см (при 600°C); $5,6 \cdot 10^{-4}$ См/см (при 700°C). Як пористу товсту плівку аноду використовували композитну систему $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$ – NiO (ZYN). Вимірювання електричного опору композитної системи ZYN з різним вмістом NiO показало, що при підвищенні концентрації NiO більше 40 мол. % відбувається зниження провідності зразків, що обумовлено додатковим окисненням Ni на границях зерен.

Багатошарову систему, яка складається з пористої товстої плівки аноду та щільної плівки електроліту, отримували методом лиття (tape casting) суспензії, що включала органічну (полівінілбутират, таннін) та неорганічну складові (слабкоагломеровані нанопорошки ZSC як електроліт та ZYN як анод). Встановлено оптимальні співвідношення органічної та неорганічної складових, що становить 30-40 мас.%. Згідно з даними EDX-аналізу системи анод-електроліт, в багатошаровій системі ZYN-ZSC при температурах термообробки 1200°C не відбувається дифузії іонів пористого анодного матеріалу у приграничній області, а склад отриманих плівок близький до заданого. Показано, що одержана багатошарова система ZYN-ZSC може бути використана при виготовленні стенду низькотемпературної (600°C) плівкової паливної комірки.

Робота проводилась за фінансової підтримки цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій».

**ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ СИЛІЦІЙ(IV)
ОКСИДУ ІЗ ВІДХОДІВ РИСОВОГО ВИРОБНИЦТВА ЯК
НАПОВНЮВАЧІВ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

Тертишний О.О., Гура Д.В., Овчаров В.І., Соколова Л.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

sokolovalina18@gmail.com

Рисове лушпиння в своєму складі містить 16-24 мас. % кремнезему і 35-36 мас. % вуглецю, що дозволяє припустити можливість одержання з даного багатотоннажного виду відходів такого цінного продукту як силіцій(IV) оксиду та супутнього продукту – теплової енергії.

Виконані нами дослідження присвячені розробці технології утилізації відходів рисового виробництва шляхом проведення спільного процесу отримання енергії і силіцій(IV) оксиду із рисового лушпиння (SiO_2 -РЛ) та подальшого його використання як мінерального наповнювача еластомерних композицій.

На основі комплексу досліджень вивчено процес термічної обробки рисового лушпиння (РЛ) в середовищі повітря з отриманням теплової енергії і силіцій(IV) оксиду в неізотермічних умовах. Запропоновано схему перебігу даного хімічного процесу. Розроблено математичну модель процесу термічної обробки РЛ в умовах постійної швидкості нагріву РЛ. Встановлено вплив технологічних параметрів на процес.

Трендом виготовлення сучасних «зелених» гумових виробів є зростаюча доля використання мінеральних наповнювачів у їх складах. Тому нами досліджено вплив силіцій(IV) оксиду та його продуктів з вуглецем, отриманих з РЛ, на властивості модельних еластомерних композицій. Встановлено, що на відміну від дії мінеральних наповнювачів, введення 20 мас.ч. досліджуваних інгредієнтів не впливає негативно на технологічні властивості гумових сумішей, а за посилюючою дією на формування фізико-механічних властивостей вулканізаторів їх слід віднести до напівпосилюючих наповнювачів.

Проведено дослідження продукту SiO_2 -РЛ у складах промислових еластомерних композицій для виготовлення протекторів шин, встановлена можливість зменшення на 50% вмісту імпортової кремнекислоти марки Ultrasil VN 2 GR на продукт SiO_2 -РЛ без погіршення основних технологічних та фізико-механічних характеристик гумових сумішей та гум. Позитивні результати використання продукту SiO_2 -РЛ отримані також в еластомерних композиціях для виготовлення підозв для взуття.

Тобто, силіцій(IV) оксид, отриманий за енергоекологічною технологією із відходів рисового виробництва, слід розглядати в якості перспективного наповнювача еластомерних композицій різного призначення.

**СПОСІБ ОТРИМАННЯ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНОГО
РІДКОГО МІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА НА ОСНОВІ ХЕЛАТІВ
МЕТАЛІВ З ДОДАВАННЯМ СОЛЕЙ ЦЕРІЮ(III)**

Парфьонова Л.А., Груздева О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

lubaparfyonova@gmail.com

В сучасних умовах для інтенсифікації сільськогосподарського виробництва широко використовують хелатні мікродобрива, які на 100% засвоюються рослинами та не мають негативних наслідків на навколишнє середовища після використання. Хелатна ж форма отримується шляхом поєднання макро-, мезо- та мікроелементів з молекулами органічних кислот (хелатів). До макроелементів відносяться азот, фосфор і калій, до мезоеlementів - сірка, кальцій, магній, до мікроелементів - бор, молібден, цинк, мідь, кобальт, марганець, барій, кремній, хлор, натрій, титан, срібло, ванадій, залізо, нікель, селен, літій, йод, алюміній. На даний момент цікаво вплив рідкоземельних елементів «в світлі проблем сільського господарства». З одного боку, відомо, що рідкісні землі часто входять як домішка до складу найважливіших для агрохімії мінералів - фосфоритів і апатитів. З іншого боку, виявлено рослини, які можуть слугувати біохімічними індикаторами лантану і його аналогів.

Внесення солей церію (рідкоземельний хімічний елемент, сімейства лантанодів) у ґрунт, додавання їх до кормів значно підвищує врожайність сільськогосподарських культур та приріст маси тварин. Зерна рослин, попередньо замочені у розчинах солей церію демонструють кращу схожість.

Також відомо, що наночастинки діоксиду церію (НДЦ) займають значне місце серед біологічно активних елементів, що надають сприятливий вплив на живі організми.

Було розроблено концентроване хелатне мінеральне добриво на основі оксиетилендифосфонової кислоти (ОЕДФ) з концентрацією елементів (г/л): $P_2O_5 = 60,66$; $K_2O = 94,8$; $Zn^{2+} = 6,75$; $Mn^{2+} = 7,98$; $Cu^{2+} = 25,2$; $B^{3+} = 5,02$; $Co^{2+} = 0,04$; $Ni^{2+} = 0,18$; $Mo^{2+} = 0,16$; $Ce^{3+} = 6,13$. Отримане добриво рідке, темно сине-зеленого кольору з рН = 8,1, стійке на протязі 3 місяців.

Для визначення енергоефективності отриманого добрива був проведений аналіз на енергію проростання та лабораторну схожість зерен озимої пшениці та дорівнює 48% та 92% відповідно. Визначено позитивний ефект у динаміці росту паростків у весь період вегетації. Так висота паростків, що замочувались у добриві з мікрокількістю церію на 21 день на 11% перевищує висоту паростків без додавання рідкоземельного елементу.

Ag-ВМІСНІ МЕТАЛ ОКСИГІДРОКСИДНІ СОРБЕНТИ

Сорочкіна К.О., Смотраєв Р.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

м. Дніпро, Україна

kateryna.sorochkina@gmail.com

На сьогоднішній день, питна вода є одним з найбільш дефіцитних ресурсів світу, а забезпечення її якості – глобальною проблемою всього суспільства. Одним із перспективних напрямків вирішення цієї проблеми є використання багатофункціональних сорбентів, що характеризуються високою ефективністю як для очищення так і для знезараження води.

Досліджено умови одержання композитних сорбентів на основі суміші оксигідроксидів металів (Zr, Al) з іммобілізованими на їх поверхні домішками Ag^0 . Сорбенти одержували золь-гель методом шляхом гідролізу водного розчину суміші солей Zr(IV) та Al(III) ($T_{гидр}=373$ К) в присутності карбаміду ($n_{Me} : n_k = 1:3$) з подальшим введенням в золь метал оксигідроксидів золю наночастинок срібла (мольна частка Ag^0 до суміші металів 0,125 мол.%). Гранулювання сорбенту проводили амонійним методом з подальшим відмивання та сушінням отриманих гель-сфер ($T_{суш}=343$ К).

Встановлено, що при введенні золю Ag^0 в золь Zr(IV) та Al(III) оксигідроксидів, на спектрограмах спостерігається поява вузького піку при $\lambda_{макс}=410$ нм ($A=0,7$), що обумовлено наявністю близьких за розміром частинок срібла з діаметром ~ 15 нм. Старіння золю протягом 2х годин веде до незначного змінення фізико-хімічних властивостей золів. Вільні Ag^+ -іони у процесі старіння не виявлені. Одержані золі є седиментаційно стійкими та характеризуються в'язкістю 28 мм/с² та рН=4,65.

Одержані золь-гель методом сферичні сорбенти характеризуються мезопоруватою структурою ($d_{пор}=3$ нм, $S_{уд}=310$ м²/г) та високою ефективністю очищення та знезараження води: від іонів Mn^{2+} на 93% ($C<0,005$ мг/л), As(III,V) – $\geq 97\%$ ($C<2$ мкг/л), зниження загальних коліформ – 100% (0 КУО/см³) та загального мікробного числа – $\geq 92\%$ (37 КУО/см³). Концентрація Ag^+ -іонів в очищеній воді 0,15 мкг/л (ГДК=50 мкг/л).

Застосування золь-гель методу та введення домішки в золь метал оксигідроксидів до гранулювання дозволяє досягти повного залучення модифікуючого агенту (Ag^0) та уникнути появи токсичних аргентум-вмісних стоків (максимальна концентрація в стоках 2 мкг/л). Використання одержаних модифікованих сорбентів дозволяє очистити воду, як від неорганічних, так і мікробіологічних домішок до рівня встановленого ВОЗ.

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ПРИМЕНЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ
ТРУБ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ УКРАИНЫ**

Сухомлин Д.А.¹, Проскуркин Е.В.², Большаков В.И.³

¹ГВУЗ «Украинский Государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, 49005, Днепр, Украина

²ГП «Научно-исследовательский трубный институт им. Я.Е. Осады», ул. Писаржевского, 1, 49600, Днепр, Украина

*³ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепр, Украина
Sukhomlyndmitrij@gmail.com; provi38@ukr.net; lab120@mail.pgasa.dp.ua*

Современная нефтегазодобыча характеризуется ужесточением режимов эксплуатации скважинного оборудования, коррозионно-эрозионное разрушение которого угрожает нормальной работе промыслов, приводит к повреждению трубопроводов, нарушению технологического процесса добычи нефти и газа, пожарам и взрывам, необратимому загрязнению окружающей среды нефтью и сточными водами. Трубы нефтяного сортамента и, в частности, насосно-компрессорные (НКТ) в процессе эксплуатации подвергаются воздействию механических нагрузок и агрессивных сред, приводящих к коррозионному и абразивному износу поверхности труб, их резьбовых участков, с потерей герметичности резьбового соединения. Наиболее распространенные причины аварий НКТ-коррозия, износ резьбы и усталостные разрушения.

Одним из эффективных путей повышения эксплуатационной надёжности НКТ является применение диффузионных цинковых покрытий, обладающих высокой твердостью, износостойкостью, степенью сцепления со стальной поверхностью трубы за счет диффузионной связи, не склонных к старению и менее подверженных механическим воздействиям.

Результаты исследования кинетики коррозионного разрушения образцов НКТ с диффузионным цинковым покрытием при промышленных испытаниях показали снижение скорости коррозии в 4-6 раз по сравнению с образцами НКТ без покрытия. Электрохимическими исследованиями идентифицированы продукты коррозии, показано торможение анодного процесса растворения покрытия и его солевая пассивация, прогрессирующая с увеличением продолжительности испытаний. Наблюдается эффект самозащиты – барьерный эффект продуктов коррозии, образующихся на данном виде покрытий. Диффузионно оцинкованные НКТ, изготовленные из низколегированных сталей по традиционным технологиям, являются экономически оправданной альтернативой НКТ, изготовленным из легированных сталей и могут использоваться в скважинах с агрессивными средами.

**ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ СОРБЕНТІВ ТИПУ
«СИЛІКАГЕЛЬ-КРИСТАЛОГІДРАТ»**

Сухий К.М., Коломієць О.В., Сухий М.П., Сергієнко Я.О., Беляновська О.А.
*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
Дніпро, Україна
lenysik_kol@i.ua*

Актуальність системи акумулювання енергії на основі сорбційних явищ, полягає в їх високій енергетичній густині та їх незначній втраті тепла і повторюваності операцій акумулювання, а також в тому, що при адсорбційному перетворенні тепла (АПТ) використовуються екологічно безпечні робочі рідини і є великий потенціал до економії викопного палива. Однак, наявні технології в області АПТ, не можна вважати задовільними через низьку ефективність адсорбентів. Покращити властивості традиційних адсорбентів можна, як показано в ряді робіт закордонних та вітчизняних авторів, шляхом просочення силікагелю, γ -оксиду алюмінію, вермікуліту, сибуніту та вуглецевої тканини хлоридами кальцію, стронцію і барію. Отримані композити характеризуються високою сорбційною ємністю та теплоакумулюючою здатністю, але мають температуру регенерації вище 100°C , що робить неможливим проведення процесу регенерації лише за рахунок низькопотенційних та альтернативних джерел енергії.

Метою роботи є синтез композитних сорбентів з температурою регенерації нижче 100°C , зі збереженням сорбційної ємності та теплоакумулюючої здатності на рівні з зарубіжними аналогами.

Синтез композитів «силікагель- Na_2SO_4 » та «силікагель- CH_3COONa » включає наступні стадії: приготування 20%-ного водного розчину силікатного скла та 5%-ного полімерної амонієвої четвертинної солі; утворення зародків силікатної фази; утворення кремній-кисневої матриці; фракціонування сорбенту; сушка при 60°C .

Синтезовані композитні сорбенти характеризуються високими показниками сорбції води на рівні 0,50-0,65 г/г, що значно перевищує такі показники для механічної суміші силікагелю та відповідного кристалогідрату, тобто, сорбційні властивості композитних сорбентів "силікагель-кристалогідрат" не є лінійною комбінацією властивостей силікагеля і масивної солі, а швидкість процесу сорбції води втричі вища. Процес гідратації переходить з кінетичного режиму, характерного для масивної солі в дифузійний режим, в якому лімітуючою стадією є транспорт води к солі по системі пор кремнійкисневої матриці. При сорбції 1г води сорбентом "силікагель-кристалогідрат" виділяється 2,0-2,6 кДж теплової енергії, в залежності від складу сорбенту. Температура регенерації 60°C у композиту «силікагель- CH_3COONa », а у «силікагель- Na_2SO_4 » - 100°C .

A		Eränen K.	158
Alves W.A.	124		
Anachenko B.	125	F	
Andrash V.	92	Fonari M.S.	42
Antraptseva N.M.	90	Fritsky I.O.	16
		Frolova L.	164
B		G	
Balinska A.	89	Gladyshevskii R.	101
Bantigneis J.-L.	125	Gorobets M.I.	19
Barakov R. Yu.	158	Grin Yu.	101
Baskevich A.	125	Gumienna-Kontecka E.	16, 76
Belan B.	215		
Belaya I.G.	163	H	
Bersenina O.	159	Henn F.	125
Blazhynska M.M.	127,160		
Bogatyrenko V.A.	166	I	
Bugaenko M.G.	163	Ivanenko I.M.	173,199
Bulavin V.I.	161		
Burkhardt U.	101	J	
Burkov A.	125	Jianguo Tang	204
C		K	
Cheranovskii V.O.	162	Kalibabchuk V.A.	16
Chorna N.	92	Kalinichenko V.N.	163
Chornenka N.V.	76,163	Kalinin I.V.	166
Ciesielski W.	89	Kalugin O.N.	124,127,160
Coropceanu E.B.	42	Kirillov S.A.	19
		Kordan V.	92
D		Korsun O.M.	124
Deabate S.	125	Kotok V.	125
Dedov A.G.	163	Koval L.B.	90
Demchyna M.	215	Kovalenko V.	125
Derimova A.	164	Kovalska V.	76
Dmytriv G.	93	Kowalczyk G.	89
Dzyazko Yu.S.	117	Kozhura O.	164
		Kravtseva A.V.	162
E		Kravtsov V.Ch.	42
Ehrenberg H.	93		

Kulawik D.	89	Shtemenko N.I.	30,159
Kuperman M.	76	Skiba M.	151
Kyrychenko A.V.	127,160	Slavgorodska M.V.	127
Kytova D.	159	Slavin V.V.	162
		Sykchin A.	125
L		V	
Lavrynenko O.M.	172	V'yunyuk I.M.	161
Lesik S.M.	173	Vakarov S.	76
Lozovan V.N.	42	Volfkovich Yu.M.	117
		Voloshin Y.Z.	76,163
M		Voronova A.S.	199
Makarova A.	151		
Mäki-Arvela P.	158	Y	
Matselko O.	101	Yaremov P.S	158
Mchedlov-Petrossyan N.O.	128		
Mehdi A.	125	Z	
Minakov V.A.	161	Zelinska O.	92
Murzin D.Yu.	158	Zelinskiy A.	92
		Zmievskii Yu.G.	117
P		A	
Pavlyuk N.	89	Аблятіпова А.М.	54
Pavlyuk V.	89,92,93	Абрамова Н.М.	212
Perecos A.O.	173	Азімов Ф.А.	183,184
Perlova O.V.	117	Аксельруд Л.	102
Pivovarov A.	151,164	Амірханов В.М.	67,72
Pogrebetsky J.L.	16	Анисимов В.Ю.	17
Ponomaryova L.M.	117	Антоненко Т.С.	156
		Антрапцева Н.М.	213
R		Асаула В.М.	134
Romanenko Y.M.	199		
		Б	
S		Бабіжецький В.С.	94
Sandzhieva D.A.	163	Баранець С.О.	77
Schegolkov A.	125	Барахтій Д.Д.	13
Serkiz R.	92	Барчій І.Є.	79
Shcherban N.D.	158	Баскевич О.С.	197
Shchukin Yu.S.	172		
Shtemenko A.V.	30		

Батрак А.С.	115	Ващенко А.В.	23
Белан Б.Д.	214,216	Ведь В.В.	186
Бережницька О.С.	14,33,60	Ведь В.Є.	205,206
Берзеніна О.В.	209	Ведь М.В.	142,177
Беруашвілі Т.Г.	54	Величко О.В.	52
Беякова Л.О.	180	Вербовицький Ю.В.	103
Беяновська О.А.	225	Верещак В.Г.	133,197
Беянська О.Р.	211	Вітушкіна С.В.	53
Бібік Ю.С.	23,116	Власенко В.Г.	62,69
Біла Г.М.	213	Вовк М.В.	15
Білоус А.Г.	9,83,84,110,112,220	Войтенко Л.В.	114
Білюк А.А.	15	Войтенко Т.А.	82
Білявина Н.М.	109	Волочнюк Д.М.	134
Біляєва О.О.	139	Волошин Я.З.	36,57
Близнюк О.М.	175	Воробйова В.К.	198
Бойко Ю.С.	135,136		
Болгар Д.М.	209	Г	
Большаков В.И.	224	Гавриленко К.С.	134
Борисенко О.Н.	88	Гагор А.	214
Борисова К.В.	137	Гарманчук Л.В.	15
Боровик П.В.	15	Гельмбольдт В.О.	17,78
Борщевич А.О.	55	Гетьман Е.И.	96
Борщевич Л.В.	55	Гіюк В.М.	20
Бражник Д.В.	184	Гладишевський Р.Є.	102,104,214,216
Брик О.Б.	156	Гладь Р.І.	192
Бродніковський Є.М.	220	Глоба Н.І.	188,189
Букриньов О.С.	53	Голіченко О.А.	18,43,52
Буссексу А.	116	Головенко В.О.	208
		Голуб О.А.	20,119,135,136,139
В		Голубчик Х.О.	140
В'юнов О.І.	112,220	Горбачова Т.Є.	80
Вакаров С.В.	57	Горбик П.П.	170
Вакулюк П.В.	135,136,139	Гордієнко О.А.	46,47
Валеев Д.В.	133	Гордійчук О.Р.	31
Валяев А.М.	196,201	Горинь А.М.	108
Варгалюк В.Ф.	55	Горскій А.В.	56
Варзацкий О.А.	36	Горяча М.	97
Варзацький О.А.	57	Грабовська О.І.	59
Варич А.Г.	207		

Гриппа О.Ю.	80	Дуднік О.В.	195
Грідяєв В.В.	212	Дудченко Н.О.	156
Груздева О.В.	222	Дьяконенко В.В.	25,73
Губіна К.Е.	54		
Гулай Н.Л.	111	Е	
Гулида А.В.	49	Еннан А.А.-А.	212
Гулида О.В.	153	Еремін О.Г.	86
Гуменчук О.А.	46	Ефимов Н.Н.	62
Гумінілович Р.Р.	192	Ефимов П.В.	139
Гунтосова В.	83		
Гура Д.В.	221	Є	
Гуральський І.О.	13,20,116,126	Євсєєва М.В.	47,68
Гуцул Х.Р.	193	Єсипенко О.А.	135
Д		Ж	
Давиденко Н.В.	112	Железна Л.І.	74
Данильцев Б.І.	146	Жиляк І.Д.	114
Дашкевич М.	111		
Дегтярьов В.Л.	35	З	
Денисенко І.Н.	36	Завалій І.Ю.	103
Деримова А.В.	165	Загородній В.В.	126
Дерімова А.В.	168	Зажигалов В.О.	183,184
Джига А.М.	121	Заремба В.	97,113
Джига Г.М.	143	Заремба Н.	113
Дзевенко М.В.	94,100	Захарченко Б.В.	32
Дзюба В.І.	219	Зборовський Ю.Л.	15
Дзюбінська Н.С.	98	Зеленько М.А.	82
Дзязько М.О.	180	Зелінська О.Я.	167
Дзязько О.Г.	82	Зибайло С.М.	186
Дзязько Ю.С.	138	Зинченко В.Ф.	86
Діденко Н.О.	47	Зинченко О.Ю.	51,70
Діюк О.А.	183	Зінченко В.Ф.	85
Длубовський Р.М.	212	Зозуля В.О.	72
Довбій Я.М.	56	Зонтов А.В.	123,201
Дога П.Г.	58	Зонтова Л.В.	123,201
Домасевич К.В.	44	Зубака О.В.	107
Дорощук Р.О.	23,31,48	Зубков С.В.	78
Дударко О.А.	190	Зульфiгаров О.С.	217

И		Коваленко І.Л.	202,203
Игнатова Л.Б.	96	Коваленко Л.Л.	112,220
І		Коваль Л.Б.	213
Іваненко І.М.	181,182,193	Коваль Л.І.	73,219
Іваненко О.П.	120,141,148	Ковальська В.Б.	56
Іваніцька В.Г.	98	Когутич А.А.	95
Іванова Г.В.	32	Кожура О.В.	168
Іванцова Е.С.	38	Козачкова О.М.	24,41,136
Іваха Н.Б.	60	Козін Л.Х.	146
Ізюмський М.С.	200	Козьма А.А.	179
Ільницька О.Л.	219	Кокозей В.М.	75
К		Кокшарова Т.В.	40
Кажева О.Н.	87	Колбасов Г.Я.	122
Каздобін К.О.	217	Коломієць О.В.	225
Казюк В.О.	51,70	Колосовський Я.В.	210
Каличак Я.М.	94,111	Колотілов С.В.	134
Калібабчук В.О.	13	Коник М.Б.	99
Калініченко О.О.	208	Коновалова О.С.	63
Калугин О.Н.	21,115,139	Кононенко М.М.	203
Кальченко В.І.	135	Копілевич В.А.	114
Канюков Є.Ю.	187,194	Кордан В.М.	167,176
Каракуркчі Г.В.	142	Коробко С.В.	56
Карпинський Д.В.	187	Коровин А.Ю.	49
Качоровская О.П.	61	Коровин В.Ю.	123,196,201
Качоровський Д.	111	Коровін О.Ю.	153
Кикавець Н.В.	193	Кравцов В.Х.	17
Киосе Т.А.	121	Кравченко А.В.	81
Кириллов С.О.	10,188,189	Кримець Г.В.	181
Китова Д.Є.	35,132	Крупко О.В.	149
Киященко Д.В.	218	Крюков Л.О.	169
Кінжибало В.В.	216	Кублановский В.С.	145
Киосе Т.О.	140,143	Куделко К.О.	144
Кірічук Н.Ю.	100	Кусяк А.П.	170
Кобзин В.Г.	88	Кусяк Н.В.	170
Кобилянська С.Д.	110	Куций А.В.	146
Коваленко І.Л.	218	Кучерів О.І.	126
		Кущевська Н.Ф.	178

Л		Милян П.М.	179
Лавренюк О.І.	171	Минин В.В.	62
Лампека Р.Д.	23,32,48	Мирная Т.А.	155
Ларук М.М.	191	Миронов А.М.	205
Лаунець В.Л.	126	Миськів М.Г.	31,37
Левицкий А.П.	17	Михалёва Е.А.	129,137
Ленкавська Л.	83	Михалічко Б.М.	171
Лисенко І.В.	64	Мищенко А.М.	66
Литовченко О.В.	174	Мілашюс В.Е.	176
Логвинков С.М.	88	Міліянчук Х.	105
Ломницька Я.Ф.	100	Мозгова О.В.	85
Лосицький М.Ю.	56	Мольнар Г.	116
Лупацій М.В.	140	Мотря С.Ф.	179
Любацька О.М.	140	Мурланова Т.В.	136,139
Лютый П.Я.	103	Мусатов А.	83
		Муць Н.	102
М		Н	
Магунов І.Р.	85	Нагаєвська А.В.	154
Мазепа О.В.	78	Наумова Д.Д.	82
Максін В.І.	10,174	Негеля А.О.	15
Малаховська Т.О.	95	Неділько С.А.	82
Малиновская А.А.	138	Нечипоренко А.В.	86
Малишев В.В.	169,178,187,194	Нешта В.В.	139
Малоок М.В.	65	Никитенко В.Н.	145
Мандзий Т.В.	40	Ничипорук Г.	97,113
Манілевич Ф.Д.	146		
Маняко М.Б.	214,216	О	
Марійчак О.Ю.	26	Овчаренко А.О.	43
Марков О.О.	154	Овчаренко О.О.	177
Мартиняк Р.-І.	102	Овчаров В.І.	221
Марцинко Е.Э.	34	Овчинніков В.А.	72
Марцинко О.Е.	25	Огенко В.М.	130,144
Масалітіна Н.Ю.	175	Огурцов О.М.	175
Масановец Г.Н.	62	Олишевець І.П.	67
Матросов О.С.	64,65	Олійник В.В.	126
Мельник І.В.	190	Омельчук А.О.	120,141,147,148
Мельник С.Г.	200	Оприск В.О.	103
Мешкова С.Б.	58		

Оранский Д.А.	36	Пойманова О.Ю.	131
Орисик В.В.	15	Пономаренко Г.В.	206
Орисик С.І.	15,27	Пономаренко Т.В.	150,207
Остапенко И.А.	88	Попенко Г.С.	88
П		Потапенко Г.В.	188
П'ясецкі М.	79	Поторій М.В.	179
Павленко Т.В.	74,141,147,148	Поточняк І.	53
Павлищук В.В.	129,137	Походьло Н.Т.	58
Павлюк В.	105,113	Прокопчук Н.М.	114
Павлюк В.В.	106,167,176	Проскуріна В.О.	177
Пальчик А.В.	138	Проскуркин Е.В.	224
Пальчиковська Л.Г.	15	Пукас С.Я.	104,216
Пантелеєва О.С.	44	Пуля А.В.	69
Панченко Т.І.	68	Пустовойченко М.М.	94
Панчишин Т.М.	210	Пшеничний Р.М.	147
Парійська О.О.	134	Пьоттген Р.	97
Парфьонова Л.А.	222	Р	
Перепелиця О.П.	10	Радио С.В.	96
Переш Є.Ю.	107	Радіо С.В.	26,38,131
Перлова О.В.	138	Ракитская Т.Л.	121
Першина К.Д.	217	Ракитська Т.Л.	140,143,154
Песарогло А.Г.	34	Ранський А.П.	46,47,68
Петрановська А.Л.	170	Раскола Л.А.	121
Петриченко О.М.	178	Распертова І.В.	23,32,48
Петрусенко С.Р.	75	Ребров О.Л.	150,207
Петюх В.М.	185	Реброва Н.В.	80
Пехньо В.І.	15,24,27,41,73,136,219	Реброва Т.П.	150,207
Пилипенко А.О.	82	Репіч Г.Г.	15
Пилипко В.Г.	149	Решитько Б.А.	112
Пильчик В.В.	201	Рінило Н.	97
Пирожок О.В.	34	Роговцов О.О.	33
Письменный Б.В.	201	Родік Р.В.	135
Пілецька К.О.	39,45	Роєнко К.В.	208
Пірський Ю.К.	146,210	Рождественська Л.М.	144
Погодін А.І.	95	Розанцев Г.М.	26,38,131
Погорелов Ю.Н.	123,196	Роїк Н.В.	180
Погоренко Ю.В.	147,148	Ромака В.	105

Ромака В.В.	99	Сліпкань А.В.	132
Ромака Л.	105	Слободяник М.С.	109
Ромака Л.П.	99,108	Слюсарчук Л.І.	74
Романів І.	105	Смола С.С.	28,67,118,152,153
Ротару А.	13,20,116,126	Смотраєв Р.В.	223
Руда А.О.	181	Сніжко Л.О.	208
Руденко В.Г.	182	Снурникова О.В.	28
Русакова М.Ю.	29	Снурнікова О.В.	153
Русакова Н.В.	28,29,118,152	Соболь В.П.	85
Русанов Е.Б.	15	Созанський М.А.	191,192
Рябухін С.В.	134	Соколова Л.О.	221
		Солопан С.А.	83
С		Солопан С.О.	9,84
Сабов М.Ю.	95	Сорочкіна К.О.	133,223
Саватеев А.С.	66	Стадник Ю.В.	99,108
Савенков А.С.	175,198	Стаднік В.Є.	191,192
Савченко Д.А.	114	Стандритчук О.З.	174
Савченко І.О.	33	Старова В.С.	32
Сальмон Л.	116	Стародуб В.А.	11,81
Самойленко О.Ю.	165	Стародуб Т.Н.	11
Санжак О.В.	183,184	Стельмахович Б.Я.	100
Сахненко М.Д.	142,177	Стецюк О.М.	75
Сачук О.В.	183,184	Сторчак І.С.	193
Сейфуллина И.И.	34,51,62,69,70	Стоцький В.Є.	104
Сейфулліна І.Й.	25,71	Стрижак П.Є.	12
Селін Р.О.	57	Суботін В.В.	77
Семенишин Н.Н.	28,29,49	Сухий К.М.	225
Семенова О.Л.	185	Сухий М.П.	225
Сергиенко И.Д.	218	Сухомлин Д.А.	224
Сергієнко Я.О.	225		
Синиця В.М.	75	Т	
Сідей В.І.	107	Терещенко О.Я.	169,178
Сіпосова К.	83	Тертишний О.О.	221
Сірош В.А.	188,189	Тиванчук Ю.Б.	111
Скороход Л.С.	62,69	Тищенко Я.С.	195
Слесаренко В.В.	190	Тітов Т.С.	46
Слива Т.Ю.	67,72	Тітов Ю.О.	109
Сливка Ю.І.	31,37	Ткачук О.О.	182

Товажнянський Л.Л.	205,206	Харькова Л.Б.	77
Товт В.О.	79	Хитрич Н.В.	62
Томазенко Л.В.	109	Хлопицький О.О.	198
Томашик В.М.	91	Хмарська Л.О.	209
Томашик З.Ф.	91	Ходикіна М.О.	217
Торчинюк П.В.	110	Хома Р.Є.	22,212
Трачевський В.В.	61	Хоменко Д.М.	23,32,48
Третьякова І.М.	56	Хоменко О.Є.	203
Тригуб А.Л.	62,69		
Труба А.С.	154	Ц	
Трунова Е.К.	66	Царик Н.В.	24,41,136
Трунова О.К.	14,60,217		
Труш В.О.	67	Ч	
Тюльченко В.В.	194	Чайка М.В.	91
		Чебаненко Е.А.	34
У		Чебаненко О.А.	25
Уголкова Е.А.	62	Чергинець В.Л.	80,150,207
Ускова Н.М.	169	Черній В.Я.	56,57
		Черній С.В.	56
Ф		Чжан Тяньсян	208
Фадеев Е.Н.	28,118	Чудак Д.М.	81,87
Фадєєв Є.М.	152		
Федоров Я.В.	33	Ш	
Федорчук А.А.	37	Шамелашвілі К.Л.	50,59
Федорчук А.О.	79	Шаповал П.Й.	191,192
Федорчук О.П.	9	Шаповалов Д.О.	186
Фёлкель А.	66	Шатрава Ю.О.	72
Фесич І.В.	82	Шатульський А.В.	187
Филина А.М.	139	Швед О.М.	38
Філеп М.Й.	95	Шестак Ю.Г.	196
Фомічов О.С.	185	Шийка О.Я.	58
Фонарь М.С.	17	Шишкин І.О.	17
Фрицький І.О.	13,20,116,126	Шишкіна С.В.	25,72
Фролова Л.А.	165,168	Шлапа Ю.Ю.	9,83,84
Фуртат І.М.	139	Шляпкина Ю.В.	87
		Шматкова Н.В.	51,70
Х		Шматок Ю.В.	188,189
Харлова М.І.	39	Шова С.	13,20

Шпирка З.М.	106
Штеменко Н.І.	50,59,63
Штеменко О.В.	18,35,39,43,44,45
Штеменко О.В.	52,132,200
Штендер В.В.	103
Штоквиш О.О.	73
Шумило К.П.	211

Щ

Щепілов Ю.	113
Щербак Л.П.	149

Ю

Юрченко О.І.	150
--------------	-----

Я

Якимчук Д.В.	194
Яловський Г.В.	71
Янжула К.А.	198
Янко О.Г.	77
Янчевський О.З.	220
Яремчук Г.Г.	155
Ятчишин Й.Й.	191,192

Наукове видання

XX Українська конференція з неорганічної хімії
до 100-річчя заснування Національної академії наук України
за участю закордонних учених

Тези доповідей

Друкується за рішенням вченої ради ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», протокол №5 від 22 червня 2018 р.

Редактори: Пехньо В.І., Штеменко О.В.

Матеріали подаються у 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 26.06.2018 р.
Формат 60x84 1/16. Папір офсетний .
Друк офсетний. Ум.-друк. арк. 13,72
Наклад 166 пр. Зам. № 161.

Видавництво і друкарня ПП «Ліра ЛТД»
49107, м. Дніпро, вул. Наукова, 5.
Свідоцтво про внесення до Держреєстру
ДК № 6042 від 26.02.2018.

ISBN 978-966-981-038-0