

# РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ: ВІД 30-Х рр. XX СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 1)

Л. Б. Коваль, О. К. Трунова\*, В. І. Пехньо

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ 03142,  
просп. Акад. Палладіна, 32/34

\*e-mail: trelkon@gmail.com

В огляді розглянуто основні етапи розвитку хімії координаційних сполук в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України з нагоди 90-річчя його заснування. Представлено огляд комплексних сполук *p*, *d*, *f*- металів із різними класами лігандів (неорганічних та органічних), особливості їхнього синтезу, дослідження будови та властивостей отриманих сполук, міститься актуальний матеріал про використання синтезованих комплексів для створення функціональних матеріалів різного призначення.

**Ключові слова:** координаційні сполуки, рідкоземельні елементи, *d*-метали, платинові метали, ліганди.

Хімія комплексних сполук є одним з основних напрямків сучасної неорганічної хімії. На її основі розвиваються теоретичні уявлення про природу хімічного зв'язку, будову неорганічних сполук, можливості синтезу нових сполук із заданими або специфічними властивостями, способи розділення близьких за властивостями рідкісних, рідкоземельних елементів, вирішення багатьох технологічних завдань одержання особливо чистих речовин, з'ясування та керування біохімічними процесами тощо, розширюється використання координаційних сполук у хімічному аналізі, різних сферах народного господарства, техніці, біології, медицині тощо.

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України був і залишається основним центром систематичних досліджень із хімії комплексних сполук в Україні. Дослідження саме комплексних сполук та їхніх фізико-хімічних властивостей було розпочато в Інституті ще за часів його заснування провідними ученими, а їхні роботи займали вагомe місце в тематиці всіх підрозділів Інституту. Спочатку ці роботи було присвячено вивченню процесів комплексоутворення у неводних та розтоплених середовищах (В. О. Плотніков, В. О. Ізбеков, Я. А. Фіалков, І. А. Шека), в тому числі взаємодії галогенідів алюмінію з аміаком, бромом,

сірковуглецем, бромистим етилом та іншими органічними розчинниками. Академік В. О. Плотніков використовує одним із перших метод електропровідності, фізико-хімічного аналізу, застосовує маловідому тоді координаційну теорію Вернера для пояснення одержаних результатів, розвиває уявлення про природу хімічного зв'язку у комплексах. Серед робіт того періоду слід відзначити визначення дипольних моментів та діелектричних властивостей неводних розчинів, синтез і дослідження властивостей координаційних сполук із неметалічним центральним атомом із лігандами різної природи (органічними та неорганічними), Поступово розширювалися дослідження комплексоутворення у водних розчинах; з'являлися роботи, присвячені загальній теорії гомогенних рівноваг (А. К. Бабко, К. Б. Яцимирський), розробленню теорії будови комплексних сполук (С. В. Волков), методам дослідження та закономірностям комплексоутворення (Н. А. Костроміна).

На підставі робіт академіка В. О. Плотнікова та його колег і учнів (В. О. Ізбеков, С. Й. Якубсон, О. Т. Нижник, І. А. Шека, З. А. Янкелевич, Ю. К. Делімарський) щодо електрохімії неводних розчинів було виявлено існування тісного зв'язку між електролітичною дисоціацією і комплексоутворенням у розчинах, експериментально підтверджено хімічну теорію розчинів Д. І. Менделєєва. В. О. Плотнікову належать численні дослідження комплексних сполук галогенідів алюмінію, сурми, миш'яку та їхніх солей, що значно збагатило розвиток хімії у цьому напрямі. В. О. Плотніков ніколи не був «чистим теоретиком». Навіть його перші роботи над комплексни-

ми сполуками  $\text{AlCl}_3$  та  $\text{AlBr}_3$  були пов'язані з їхнім практичним використанням як катализаторів. Він уперше виділив методом електролізу за кімнатної температури алюміній з розчину бромиду алюмінію у бромистому етилі. Згодом процесам виділення металів (лужні метали, алюміній, талій, миш'як, срібло, мідь та інші) при електролізі розплавів і неводних розчинів було присвячено значну кількість робіт Плотнікова з учнями [1].

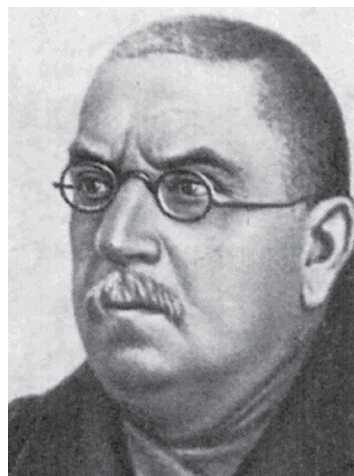


Фото 1. Академік АН УРСР  
В. О. Плотніков (1873–1947)

При дослідженні розчинів комплексних сполук галогенідів алюмінію тоді ще молодий і вельми талановитий науковець І. А. Шека самостійно розробив та застосовував нову фізико-хімічну методику вимірювання діелектричних сталих цих розчинів – діелькометрію, яка давала змогу за змінами полярних властивостей сполук у розчинах (неводних середовищах) виявляти утворення між ними координаційних зв'язків. З її допомогою І. А. Шека визначив дипольні моменти не тільки сполук алюмінію, а й галію, індію, талію, встановив залежність

параметрів комплексних сполук від суми дипольних моментів окремих складових сполук та позицій центрального атому в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Ці висновки було підтверджено новими рефрактометричними дослідженнями розчинів броміду алюмінію з галогенідами лужних металів, в яких було доведено, що комплексоутворення супроводжується зменшенням рефракції, а визначені І. А. Шекою параметри включені у міжнародне видання "Physicalisch-chemische-Tabellen" (Landolt-Bornsteins). За дослідження дипольних моментів та молекулярний стан комплексних сполук галогенідів алюмінію Іван Арсенович отримав першу премію Президії Академії наук УРСР. Водночас разом із В. А. Плотніковим та З. А. Янкелевич Іван Арсенович систематизував та узагальнив дані по електролітичному вилученню металів із неводних розчинів. Монографія [2] й досі не втратила своєї цінності для працівників у цій галузі. На основі розгорнутих досліджень діелектричних властивостей неводних розчинів комплексних сполук та дипольних моментів молекул комплексних сполук у 40-х рр. було розроблено новий метод фізико-хімічного аналізу розчинів, а також метод визначення констант стійкості комплексних сполук (І. А. Шека). Дослідження, виконані у передвоєнні роки, склали основу дисертації на ступінь доктора хімічних наук, яку І. А. Шека захистив після війни (1952 р.), незабаром отримав звання професора (1954 р.) та очолив відділ хімії комплексних сполук рідкісних елементів Інституту.

Наукові інтереси і експериментальні дослідження тоді ще доктора хімічних наук А. К. Бабка (керівника відділу аналітичної

хімії Інституту з 1941 і до 1968 року, академіка АН УРСР із 1957 р.) упродовж багатьох років охоплювали широкий спектр питань і проблем хімії координаційних сполук, аналітичної хімії, теорії і практики хімічного аналізу, але головним напрямом досліджень А. К. Бабка було вивчення комплексних сполук та їхнє застосування в аналітичній хімії.



Фото 2. Академік АН УРСР  
А. К. Бабко (1905–1968)

Він теоретично обґрунтував та експериментально розробив фізико-хімічний метод дослідження рівноваг комплексоутворення у розчинах, розробив низку нових високочутливих люмінесцентних, колориметричних та каталітичних методів аналізу, які широко використовували пізніше: (титриметричний метод визначення кремнієвої кислоти у силікатах, вапняковий метод визначення лужних металів у силікатах та гірських породах, фотометричний метод визначення церію тощо). А. К. Бабко довів, що стійкість та дисоціація утворених комплексних сполук залежать від кислотності розчину. Утворення комплексних сполук

різної стійкості в той час ще недостатньо використовували для аналізу складних об'єктів.

У післявоєнні роки після повернення Інституту з евакуації дослідження з проблеми комплексних сполук розвивали за кількома напрямками і проводили в основному під керівництвом академіка А. К. Бабка, членів-кореспондентів Я. А. Фіалкова та І. А. Шеки.

А. К. Бабко з колегами продовжували проводити систематичні дослідження з розроблення фізико-хімічного методу аналізу розчинів щодо вивчення комплексів кольорових та рідкісних металів із різноманітними лігандами. Ними вивчено галогенідні й роданідні комплекси заліза (III), кобальту (II), нікелю (II), міді (II), ртуті, сурми, молібдену, вольфраму тощо, комплекси тих самих металів з оксикислотами. Для цих комплексів є характерною легка рухливість компонентів, помітна дисоціація, іноді складні умови рівноважного існування в розчині, наприклад, необхідність певного рН для утворення різних комплексів оксикислот. У результаті проведених численних дослідів було показано, що важливою характеристикою стану рівноваги в розчинах є константа нестійкості комплексів; обґрунтовано також загальне положення про ступінчасту (ступеневу) дисоціацію та іонні компоненти системи; розроблено оригінальні оптичні методи визначення складу, стійкості та умов утворення комплексів та нові методи кількісного визначення різних елементів із використанням їхніх забарвлених комплексів. Вивчено такі, що вже були відомими, та розроблено нові методи визначення складу й міцності комплексів безпосередньо у розчинах [3]. Як приклад

можна навести дослідження А. К. Бабка разом із Г. І. Гридчиною та Б. Й. Набиванцем, де було отримано важливі результати при вивченні стану високовалентних іонів у водних розчинах, що дозволило проводити розрахунки рівноваг і визначати оптимальні умови розділення деяких близьких за властивостями металів, наприклад, ніобію і танталу, або нові дані про стан іонів титану та цирконію у розчинах; дослідження Т. Т. Мітюрьової щодо взаємодії відновлення селенистої кислоти сірчистою та фосфорноватистою кислотами з кінцевою метою виділення селену з виробничих розчинів, впливу селенистої кислоти, яка присутня в різних відходах кольорової металургії, на виділення деяких рідкісних металів із цих відходів, а також вивчення умов виділення селенітів галію (зроблено вперше), індію і талію (III) та визначення деяких їхніх властивостей. На підставі одержаних даних було розраховано добутки розчинності за методом А. К. Бабка, запропонованому для осадів, розчинних у кислотах [4–6].

Значну кількість наукових робіт було присвячено використанню органічних реагентів у неорганічному аналізі, застосуванню комплексних сполук у фотометрії, люмінесценції, хемілюмінесценції, хроматографії, екстракції тощо. Йому належать систематичні дослідження рівноваги забарвлених комплексних сполук у розчинах. За допомогою фізико-хімічного аналізу А. К. Бабко обґрунтував загальні положення ступінчастої дисоціації в розчинах і методи визначення складу розчинених комплексів. Серед них метод «ізомолярних серій», тобто серій розчинів із постійною сумою концентрацій металу і ліганду, став дуже поширеним методом визначення складу

комплексів у розчині. Важливе теоретичне і практичне значення мають роботи А. К. Бабка в області потрійних (різнолігандних) комплексів, утворених у системі іон металу – аденд – органічна основа, дослідження стану та реакційної здатності високовалентних іонів у розчині, комплексних гетерополікислот, а також вивчення каталітичних реакцій.

А. К. Бабко зі співробітниками розробили цілу низку методів аналітичного аналізу хімічних елементів і сполук, зокрема, колориметричні методи визначення магнію, алюмінію, кобальту, фосфору, кремнію, фтору. Здійснили систематичне вивчення гетерополісполук (уперше), які мають у своєму складі два центральні атоми. Результати цих досліджень лягли в основу розроблення високочутливих методів визначення неметалів (фосфору, кремнію тощо). Дослідження процесів комплексоутворення в розчинах, виконані за безпосередньої участі А. К. Бабка, стосуються не лише аналітичної, а й неорганічної і фізичної хімії. Розроблені ним методи аналізу комплексних сполук на основі вивчення оптичної густини розчинів та інших властивостей лягли в основу нового напрямку – фізико-хімічного аналізу комплексних іонних сполук. Чимало з цих методів широко використовували пізніше в хімічній практиці, було впроваджено в навчальні програми і курси для студентів-хіміків. Він розвивав фотометричні, люмінесцентні, хемілюмінесцентні, екстракційні методи аналізу, співосадження та розчинність осадів. В останній період своєї наукової діяльності А. К. Бабко з колегами – співробітниками та учнями – приділяв значну увагу аналізу особливо чистих речовин. Засто-

совуючи нові методи дослідження каталітичних процесів, ними було визначено мікродомішки сірки, міді, кобальту, ванадію, цирконію та інших елементів у матеріалах високої чистоти. Академік НАН України А. К. Бабко створив, напевно, найбільшу в Україні і відому за кордоном наукову школу хіміків-аналітиків, яка у своїх дослідженнях охопила найважливіші напрямки і розділи аналітичної хімії. Академік І. В. Тананаєв високо цинив наукові здобутки А. К. Бабка і так писав про вченого: «Важко сказати, з ким можна порівняти Бабка в класі колег світового значення». А. К. Бабко є автором та співавтором понад 450 наукових праць, серед яких 9 монографій і підручників з аналітичної хімії для вищої школи. Його наукові роботи отримали міжнародне визнання; особливо – підручники з кількісного, фотометричного та колориметричного аналізу, їх неодноразово перевидавали і перекладали на іноземні мови. Серед співавторів його книг, підручників та наукових праць – учні та колеги-співробітники не тільки з ІЗНХ НАН України, але й з Київського національного університету імені Тараса Шевченка, де А. К. Бабко був завідувачем кафедри аналітичної хімії, та Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України, куди згодом у 1975 році було переведено відділ аналітичної хімії Інституту: академік АН УРСР А. Т. Пилипенко, доктори і кандидати хімічних наук І. В. П'ятницький, А. М. Голуб, М. М. Тананайко, В. С. Коденська, К. Ю. Клейнер, О. І. Волкова, І. О. Калиниченко, П. Б. Міхельсон, М. І. Штокало, О. П. Рябушко, Ф. Г. Жаровський, Л. М. Євтушенко, Л. І. Дубовенко, Т. Т. Мітюрьова, Ю. Ф. Шкаравський, Л. В. Маркова, Б. Й. Набиванець, Н. М. Луковська, В. В. Лукачина,



Н. В. Улько, Г. І. Гридчина, Г. В. Терлецька, М. У. Приходько, Г. С. Лисецька, Є. А. Мазуренко, В. Ф. Горлач і багато інших. Наукова спадщина А. К. Бабка не втратила своєї вагомості і значення й на сьогодні. Його роботи продовжують активно цитувати в електронних базах даних наукових публікацій. Дотепер сотні студентів-хіміків вищої школи нашої країни і зарубіжжя продовжують навчатися, користуючись його підручниками і науковими статтями [7].

Ще у довоєнний період, а особливо у 1946–1958 рр., дослідження з хімії комплексних сполук проводили в Інституті також під керівництвом члена-кореспондента АН УРСР Я. А. Фіалкова – талановитого вченого, який зробив значний внесок у розвиток неорганічної хімії, зокрема в хімію комплексних сполук алюмінію; було доведено існування в розчинах великого числа нових комплексних сполук галогенідів алюмінію, вивчені їхні електрохімічні й інші фізико-хімічні властивості, поведінку у розчинах тощо. Ці роботи підтвердили неправильність думки про малу комплексоутворюючу здатність алюмінію.



Фото 3. Член-кореспондент АН УРСР  
Я. А. Фіалков (1895–1958)

Суттєвий вклад у дослідження внесли співробітники відділу хімії комплексних сполук і аспіранти – майбутні доктори і кандидати хімічних наук І. А. Шека, В. П. Чалий, І. Л. Абарбарчук, К. Я. Каганська, А. А. Кузьменко, О. І. Шор, М. С. Фортунатов, Ю. П. Назаренко, Н. К. Давиденко, Н. А. Костроміна, З. А. Фокіна, С. Й. Якубсон, З. А. Шека, К. Ю. Клейнер, С. Д. Шаргородський, М. В. Аксельруд, Є. Ю. Крісс, І. Д. Музика, Ф. Д. Шевченко і багато інших. Систематично досліджували продукти приєднання молекул галогенідів йоду ( $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{ICl}_3$ ) до галогенів металів і металоїдів, ступінь стійкості одержаних комплексних сполук, було з'ясовано механізм їхнього утворення, природу хімічного зв'язку, стан і поведінку у розчинах. На підставі великого експериментального матеріалу з одержання і вивчення систем, які мали у своєму складі галогени, галогеніди, полігалогеніди, міжгалоїдні сполуки, галогенідні комплекси з неметалічним центральним атомом (фосфор, сірка), органічні аміни або амідні кислот у системах із галогенами або галогенідами йоду, вони встановили основні закономірності утворення і стійкості комплексних сполук залежно від їхнього складу та природи розчинника. Враховуючи свої та літературні дані, Я. А. Фіалков із колегами розробили теорію про своєрідну амфотерність у реакціях комплексоутворення, яка проявлялася у здібності цього компонента давати залежно від природи компонента-партнера два типи комплексів, утворюючи катіон або входячи до складу аніону; систематизували різні типи комплексних сполук, одним із компонентів яких були галогени або галогеніди йоду, об'єднавши їх у групу комплексів типу катіон-

них та аніонних полісполук. Висновки було зроблено, виходячи з уявлень того часу про механізм утворення всіх подібних сполук, природи координаційного зв'язку в них, їхніх фізико-хімічних властивостей і будови. Отримані результати робіт являють собою цінний вклад у хімію фосфору і галогенів, їх узагальнено у книжкових виданнях «Дослідження в галузі комплексних сполук галогенідів алюмінію і полігалогенідів» і «Дослідження в галузі комплексних сполук галогенів і галогенідів йоду»; останню роботу було відзначено Президією Академії наук СРСР премією імені Д. І. Менделєєва. [8, 9].

Під керівництвом Я. А. Фіалкова було розроблено нові методи досліджень комплексних сполук: криоскопічний (разом із І. Д. Музикою), метод, заснований на вимірі діелектричної сталої і поляризації (І. А. Шека), про який вже згадували вище, інші електрохімічні методи (С. Й. Якубсон, З. А. Шека).

Я. А. Фіалков був серед науковців одним із перших, хто почав використовувати метод радіоактивних ізотопів для вивчення будови, властивостей і перетворень комплексних сполук. Він разом із співробітниками І. Л. Аббарбарчуком, І. Д. Музикою, Ю. П. Назаренком досліджував комплексні сполуки деяких рідкісних та рідкоземельних металів, сполук сурми, хрому, заліза, кобальту та інших металів, розширивши тим самим уявлення і знання з комплексних сполук цих металів. І саме для вивчення властивостей, будови, перетворень і механізму утворення комплексних сполук ними вперше в колишньому СРСР було запропоновано радіоактивні ізотопи [10–11].

Особливо цікавими виявились дослідження кінетики та механізму реакцій

комплексоутворення хрому із застосуванням радіоактивних ізотопів, виконані разом із Ю. П. Назаренком. При дослідженні кінетики ізотопного обміну сульфатних іонів та іонів бромиду серед зовнішньою і внутрішньою координаційними сферами цих сполук було встановлено механізм утворення зеленої модифікації хрому та вплив зовнішньосферних іонів на процес обміну [12].

У низці робіт Я. А. Фіалкова зі співробітниками вивчено склад і будову комплексів d- і f-металів з органічними лігандами (оксикислотами та комплексонами) у водних, неводних розчинах та твердому стані. Одержано дані про стійкість комплексів та встановлено закономірності зміни стійкості в ряду рідкоземельних елементів, зокрема, отримано важливі нові результати при дослідженні комплексних сполук лантанідів та ряду перехідних металів із органічними лігандами (З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Н. А. Костроміна, Є. Ю. Крісс) [13–16].

Із 1961 року в Інституті у відділі хімії комплексних сполук під керівництвом академіка АН УРСР К. Б. Яцимирського широкі розвідки набули теоретичні дослідження в галузі хімії комплексних сполук рідкісноземельних та інших елементів.

Основні напрямки досліджень – вивчення термодинамічних характеристик комплексних сполук і використання отриманих даних для виявлення основних факторів, які є визначальними щодо сталості комплексних сполук, і розроблення нових аналітичних методів із застосуванням таких комплексів. Ім'я Костянтина Борисовича широко відоме науковій спільноті в Україні і за її межами як видатного вченого, фахівця в галузі фізико-неорганічної, координаційної та біонеорганічної хімії.



Фото 4. Академік НАН України  
К. Б. Яцимирський (1916–2005)

У початковий період його діяльності в Інституті як керівника відділу були продовжені розпочаті раніше Я. А. Фіалковим зі співробітниками дослідження з хімії комплексних сполук галогенідів алюмінію, сурми, хрому, лантанідів, а також координаційних сполук із неметалевим центральним атомом (йод, фосфор) і органічними та неорганічними лігандами. К. Б. Яцимирський зі співробітниками відділу Л. І. Бударіним, Н. В. Пархоменко та іншими вивчив комплексоутворення вольфраму (VI), хрому, торію з деякими органічними двоосновними кислотами, вивчено термохімію реакцій комплексоутворення лантанідів з етилендіамінтетраацетатом; розроблено новий спосіб розрахування констант стійкості при ступеневому комплексоутворенні і низку кінетичних методів визначення малих кількостей хрому, торію, осмію, молібдену, вольфраму, ванадію та інших елементів. Дослідження, які стосувалися кінетичних методів аналізу, було узагальнено у монографії [17].

Було розроблено також нові фізико-хімічні методи вивчення комплексоутво-

рення у неводних розчинах, гідроксокомплексів та ксантогенатів деяких кольорових і рідкісних елементів, у результаті чого запропоновано методи очищення цинкових розчинів від кобальту та методи перероблення калійних солей вітчизняних родовищ. У подальшому К. Б. Яцимирський і співробітники відділу Н. К. Давиденко, З. А. Шека, Н. А. Костроміна та інші цілеспрямовано вивчають закономірності комплексоутворення 3d- і 4f-елементів у розчинах, взаємозв'язок між електронною будовою металу і властивостями комплексів, досліджують спектри та їхнє використання з метою визначення будови одержаних сполук і впливу електронної структури на стійкість, характер зв'язку і будову комплексів, а також використання для їхньої характеристики квантово-механічних уявлень, зокрема теорії кристалічного поля [18].

За ініціативи К. Б. Яцимирського вперше в нашій країні було проведено систематичні дослідження кінетики і механізму швидких реакцій, зокрема процесів утворення і дисоціації комплексів рідкісноземельних елементів, цирконію та гафнію з полідентатними лігандами (Л. І. Бударін, О. П. Філіпов, Н. А. Костроміна, Т. В. Тернова), одержано важливі результати зі встановлення взаємозв'язку між спектральними параметрами, термодинамічними характеристиками і будовою комплексів. Розроблення методів визначення швидкості протікання надшвидких реакцій, дослідження комплексоутворення з біологічно активними лігандами, зокрема з дезоксирибонуклеїною кислотою (К. Б. Яцимирський, Є. Ю. Крісс) дали можливість пояснити механізм дії біополімерів [19, 20].



У 1966 році К. Б. Яцимирський, Н. А. Костроміна, Т. В. Тернова та інші запропонували новий високочутливий спектروграфічний метод визначення констант стійкості комплексів рідкісноземельних елементів, який базується на фіксації в спектрі смуг, які належать окремим формам комплексів [21], розпочато цикл робіт із використанням лантаноїдних здвигаючих реагентів (Н. К. Давиденко) за допомогою методу ЯМР-спектроскопії. Разом із С. В. Волковим (тоді – кандидатом хімічних наук) досліджено закономірності будови і властивостей комплексних сполук перехідних металів та лантанідів у водних і неводних розчинах. Виявлено та обґрунтовано неаправлений взаємний вплив лігандів у комплексних сполуках. Результати цих досліджень увійшли у низку монографій [22–25]. Згодом у 1976 році за цикл досліджень «Сpektри і будова координаційних сполук» К. Б. Яцимирський, Н. К. Давиденко і С. В. Волков були удостоєні премії АН СРСР імені Л. О. Чугаєва.

Одним із перших в Інституті було організовано Відділ хімії комплексних сполук рідкісних елементів. Керівники і назва відділу неодноразово змінювалися. Спочатку це була лабораторія рідкісних елементів, керівником якої був член-кореспондент АН УРСР В. О. Ізбеков (1944–1954), далі – лабораторія хімії і технології рідкісних металів (1955–1967) і нарешті – Відділ хімії комплексних сполук рідкісних елементів, який очолював до 1987 року член-кореспондент АН УРСР І. А. Шека. З 1987 по 2001 рр. відділом керував доктор хімічних наук Ю. А. Малетін, а з 2002 року відділ очолює член-кореспондент НАН України В. І. Пехньо.

У різні часи у відділі працювали і працюють: академік НАН України С. В. Волков (тоді інженер, 1959 р.), члени-кореспонденти АН УССР В. А. Ізбеков, Я. А. Фіалков, І. А. Шека, В. І. Пехньо; доктори хімічних або технічних наук: М. С. Фортунатов, Н. А. Костроміна, Л. Х. Козін, З. А. Фокіна, Ю. А. Малетін, О. А. Варзацький, В. Я. Черній, С. І. Орісик; кандидати хімічних наук: О. Т. Нижник, О. А. Шокол, В. А. Циммергакл, А. А. Ласточкіна, Ц. В. Певзнер, С. А. Качерова, А. Д. Пахомова, Р. В. Войцеховський, Б. А. Войтович, К. Ф. Карлишева, І. С. Чаус, Т. Т. Мітюрьова, Г. Є. Кислинська, Л. П. Барчук, Л. О. Малинко, Г. В. Лаврова, Т. В. Тернова, Н. М. Тананаєва, С. Й. Стельмах, Л. Б. Коваль, М. І. Білошицький, Н. М. Козачек, В. Х. Козін, Н. М. Компаніченко, А. В. Кошель, Т. І. Денісова, Н. Г. Стрижак, В. Ю. Ізотов, А. А. Миронова, Ю. Ю. Жук, К. Ю. Ткаченко, О. М. Козачкова, Н. В. Царик, Л. І. Коваль та багато інших [26].



Фото 5. Член-кореспондент НАН України  
І. А. Шека (1907–1999)

Роботи науковців Інституту з хімії рідкісних елементів, серед яких значне місце

посідають дослідження І. А. Шеки і співробітників його відділу, було спрямовано на вивчення реакцій комплексоутворення більшістю з метою розроблення нових технологій одержання, розділення, концентрування та вилучення рідкісних елементів, в основному першої (літію, рубідію, цезію), другої (берилію), третьої (галію, індію, талію), четвертої (германію, титану, цирконію, гафнію) та п'ятої (ванадію, сурми, ніобію, танталу) груп періодичної системи Д. І. Менделєєва [27].

Ю. К. Делімарський і співробітники (Б. Ф. Марков, І. М. Шейко, А. А. Колотій та інші) виконали широкі теоретичні дослідження з електрохімії розплавлених солей рідкоземельних металів і берилію, визначили потенціали розкладу хлористого берилію в системі  $\text{BeCl}_2\text{-NaCl}$ , потенціали розкладу розплавлених систем  $\text{LiCl-KCl}$ ,  $\text{LiCl-BaCl}_2$  та інших, розробили електролітичні методи одержання низки металів (зокрема, берилію, цирконію) із іонних розплавів; розробили нові способи синтезу іонообмінних алюмосилікатів, водорозчинних фтортитанатів, подвійних фторидів титану і лужних металів, телуридів важких металів, дисиліциду титану. На підставі даних фізико-хімічного аналізу і фізико-хімічних властивостей авторами встановлено комплексоутворення в іонних розплавах вивчених систем і закладено основи координаційної хімії іонних розплавів [24, 28].

Інтенсивні дослідження в галузі хімії сольових розплавів і високотемпературної неорганічної хімії в 60–70-ті роки призвело до формування в ІЗНХ АН України нового для того часу наукового напрямку – високотемпературної координаційної хімії. Основний внесок у становлення і розвиток

цього напрямку був зроблений академіком НАН України С. В. Волковим (фото 6) зі співробітниками (Н. І. Буряк, О. Б. Бабушкіна, В. А. Бандур та ін.).



Фото 6. Академік НАН України  
С. В. Волков (1935–2016)

У Відділі високотемпературної неорганічної хімії, який в Інституті було створено у 1975 р. під керівництвом С. В. Волкова, проводили роботи з хімії КС в іонних розплавах, високотемпературної хімії координаційних сполук у газовій фазі, хімії КС у висококиплячих молекулярних розплавах і неводних розчинниках тощо. За короткий час відділ став визнаним в країні і за кордоном центром унікальних досліджень із високотемпературної спектроскопії розплавів і парів для вивчення їхньої будови, а також будови комплексних сполук, що знаходяться в екстремальних умовах. У 1987 р. академік АН СРСР В. І. Спіцин писав: «Можна стверджувати, що в Радянському Союзі сформовано пріоритетний, який отримав загальне визнання, науковий напрямок неорганічної хімії – високотемпературна координаційна хімія».

Дослідження комплексів у розплавах, висококиплячих рідинах і газах включає, крім високотемпературного синтезу, їхнє вивчення за високих температур у різних фазових станах водночас у комплексі сучасних методів: електронної, ІЧ-, КР-, ЕПР-, ЯМР-спектроскопії, газорідинною хроматографією, хромато-масспектрометрією, голографічними та іншими високотемпературними методиками. У системах із комплексоутворенням у високотемпературних конденсованих середовищах (у кристалах і в розплавах) основна особливість полягає у відсутності загальноприйнятих розчинників, через що фонові середовища (зазвичай катіони) є зовнішньосферними і не відокремлені від комплексів (зазвичай в аніонній формі) сольватними оболонками. Через це вони, перебуваючи безпосередньо в другій координаційній сфері комплексу, вступають із ним в частково ковалентну взаємодію, що призводить до утворення квазікластерних угруповань як центрально-гетероядерних (різноцентрових), так і центрально-гомоатомних (одноцентрових): перших – у бінарних, потрійних і т. п. системах, других – у розплавах власне солі металу-комплексоутворювача. Таке квазікластерне наближення в хімії координаційних конденсованих систем дозволило С. В. Волкову з колегами обговорити проблему будови комплексів у розплавах та кристалах, їхню термодинаміку і кінетику взаємодії і запропонувати низку теоретичних підходів і моделей. Вперше у відділі С. В. Волкова методом КР-спектроскопії було досліджено забарвлені координаційні сполуки в розплавах, виявлено частоти довгохвильових коливань зв'язків метал – ліганди, розроблено методики ідентифіка-

ції спектральних смуг у розплавах за температурними залежностями (з урахуванням спин-орбітальної взаємодії, ефекту Яна – Теллера, полів низької симетрії); показано специфічність і високу чутливість диференціальних температурних характеристик спектрів для встановлення типу симетрії і електронної будови комплексів.

Результати, отримані за допомогою високотемпературної спектроскопії, дозволили розкрити унікальну картину електронної будови і геометричної структури вельми складних частинок, що існують в розплавах і парах, і вони були підсумовані С. В. Волковим і К. Б. Яцимирським у першій в світі монографії з цього питання «Спектроскопія розплавлених солей» [23].

У монографії С. В. Волкова, В. Ф. Грищенко і Ю. К. Делімарського «Координаційна хімія сольових розплавів» також вперше в світовій літературі було зроблено повний аналіз термодинамічних та кінетичних характеристик координаційних сполук у розплавах, розкрито їхню електронну і геометричну будову і показано їхнє застосування у нових галузях техніки. С. В. Волкову зі співробітниками вдалося чітко сформулювати поняття дискретної координаційної сполуки в розплавлених солях (особливо складне в разі утворення сольватоккомплексів), що характеризується трьома ознаками: фіксованим постійним координаційним числом (к. ч.), незбігом формального ступеня окиснення металу та його координаційним числом, а також часом життя, що перевищує час контакту незв'язаних іонів [24].

У відділі С. В. Волкова було створено так звану *комплексно-кластерну модель* будови розплавлених сольових систем із

комплексоутворення. У рамках цієї моделі розглянуто область існування дискретного комплексного іона з максимальною координаційною насиченістю і високою симетрією в сферичному полі зовнішньосферних катіонів із подальшим переходом в область перекручених асиметричним зовнішньосферним оточенням більш крупних кластерних угруповань низької симетрії з містковим характером взаємодії [29].

Водночас С. В. Волков запропонував універсальну модель дифузії іонів у комплексоутворюючих системах розплавлених солей, що включає в якості домінуючих дифундуючих частинок у розплавах із сильним комплексоутворенням і зовнішньосферними слабко поляризуючими катіонами  $\text{Cs}^+$  і  $\text{Rb}^+$  – комплекс, побудований з атомів, а в розплавах зі слабким комплексоутворенням і за присутності зовнішньосферних сильно поляризуючих катіонів  $\text{Li}^+$  і  $\text{Na}^+$  – індивідуальні іони або парні асоціати.

У результаті систематичних досліджень С. В. Волков з учнями виявив нові типи (невідомі раніше для розплавів) координаційних сполук: кластерні, гетероядерні, оксигенировані металокомплексні та інші, що відкрило нові можливості управління реакційною здатністю розплавів. Вперше у розплавах за високих температур зафіксовано існування оксигенованих поліфосфатних металокомплексів 3d-металів. У рамках теорії МО запропоновано загальний підхід до пояснення їхнього формування і прояви ними специфічної реакційної здатності в каталітичних реакціях метало-комплексного одностадійного парціального окиснення такої хімічно інертної молекули, як метан, безпосередньо у формальдегід та у метанол із рекордними виходами (до 30% за стадію).

Таким чином, у лабораторії С. В. Волкова було відкрито металокомплексний каталіз у розплавах за високих температур.

Накопичений С. В. Волковим зі співробітниками власний експериментальний і літературний матеріал по хімічним реакціям у розплавах дозволив запропонувати єдину класифікацію всіх хімічних реакцій, що реалізуються в розплавлених сольових системах, і дати їм дефініції. Ця класифікація включила як основні типи: кислотно-основні (з окремими випадками обміну, комплексоутворення), окиснювально-відновні (з окремим випадком – диспропорціювання, або самоокиснення – самовідновлення) і реакції сольватації (окремий випадок – асоціації, або самосольватації) [30].

У повоєнні роки дослідники одеських лабораторій Інституту М. С. Полукетов, І. В. Вінаров, І. М. Целік, А. І. Перфільєв та інші розробили і впровадили у виробництво нові ефективні способи одержання солей і методи аналізу рідкоземельних елементів, літію, цезію, рубідію, ванадію, сполук германію тощо, а також розробили й впровадили у виробництво екстракційні та іонообмінні способи розділення цирконію і гафнію [31, 32].

Ще у 30-х роках минулого століття в Україні було виконано розвідувальні роботи родовища поліметалевої сульфідної руди Нагольного кряжу та пусьєр заводу «Укрцинк», де було відкрито присутність у них елементів підгрупи галію, а саме – індію і талію (Ю. К. Делімарський, В. О. Кікець та інші). Цей факт став поштовхом досліджень хімії цих елементів в Інституті. Надалі В. О. Ізбеков, А. К. Бабко, Я. А. Фіалков, О. Т. Нижник виконали низку досліджень стосовно хімії, технології одержання



і розроблення методів аналізу індію, завдяки чому у 1941 році на заводі «Укрцинк» було одержано перший в Радянському Союзі кілограм металевого індію. Водночас О. А. Шокол, Л. Х. Козін і А. Д. Пахомова розробляли способи концентрування і одержання металевого високочистого талію, які згодом також було впроваджено на підприємствах з виробництва кадмію. А передували цим розробкам теоретичні фізико-хімічні дослідження. Вивчали електрохімічні потенціали амальгам індію, талію, визначали в системах коефіцієнти активності галію, індію чи талію; досліджували фазові рівноваги металевих систем із цими елементами та ртуттю.

Розроблені О. Т. Нижник, Л. Х. Козіним і В. А. Циммергаклом способи вилучення індію з напівпродуктів кольорової металургії та одержання індію високої чистоти методами амальгамним та заснованим на реакції диспропорціювання дозволяли одержувати чистий метал із вельми бідної сировини і відокремлювати індію від кадмію йодно-гліцериновим розчином. Було розроблено також варіанти аналізу та розділення близьких за властивостями елементів, методи одержання нових сполук високої чистоти, виходячи з конкретної сировини, відповідного концентрату чи особливостей і складу скідних розчинів (Л. Х. Козін, О. Т. Нижник, В. А. Циммергакл). Впровадження розроблених методів у 1956–1958 рр. на Челябінському електролітному цинковому заводі і на заводі «Електроцинк» дало початок сталому виробництву індію в нашій країні. Групою науковців у складі І. А. Шеки, О. Т. Нижник, В. А. Трихліба та В. Х. Козіна пізніше було розроблено бромідно-амальгамний

метод одержання особливо чистого індію та спосіб очищення індієвих електролітів від металевих домішок за допомогою сполуки однохлористого індію. Дещо пізніше Л. Х. Козін, О. А. Шокол та інші запропонували і провели заводські випробування більш простого амальгамного методу одержання талію, згідно якомго пульпа біхромату талію із сірчаною кислотою піддається фазовому обміну з амальгамою цинку, а наступною стадією є витягнення із одержаної амальгами талію шляхом електролізу саме металу високого ступеня чистоти [33, 34].

У період 1950–60 рр. в Інституті було виконано численні фундаментальні дослідження комплексоутворення галію, індію, цирконію, гафнію, ніобію, танталу, титану та інших елементів з органічними лігандами. Так, М. С. Фортунатов, З. А. Фокіна вивчали процеси комплексоутворення хлоридів галію з напівхлористою сіркою; група співробітників І. А. Шека, В. Х. Козін, Т. Т. Мітюрьова, С. Й. Стельмах, К. І. Арсенін, І. С. Чаус, Л. П. Барчук, Б. І. Данильцев дослідили взаємодію іонів галію та індію з мишьяковою, селенистою, телуристою кислотами, а також карбоновими, окси- та амінокислотами, піро- і поліфосфатами. Вчені синтезували, або встановили існування у розчинах великої кількості комплексних сполук, визначили їхню будову і константи нестійкості. Було вивчено реакції взаємодії інтерметалевих сполук арсеніду та стибіду індію з металевим індієм у розтопах галогенідів лужних металів або цинку; розроблено варіанти отримання індію високої чистоти з технологічних відходів відповідного виробництва.

Результати досліджень з хімії галію, в тому числі одержаних нових сполук (селенітів

галію), які було виконано в нашому Інституті та опубліковано у науковій літературі іншими науковцями, були узагальнені у науковому виданні «Галлий», автори якого є І. А. Шека, І. С. Чаус, Т. Т. Мітюрова. Книгу було опубліковано також у Нідерландах під назвою “The Chemistry of Gallium” (1963 рік). Цю книгу було відзначено премією Українського республіканського правління ВХТ ім. Д. І. Менделєєва. Пізніше авторами І. А. Шекою та З. А. Шекою було написано монографію, присвячену хімії галогенідів індію та їхнім координаційним сполукам [35, 36].

Одним із основних напрямків роботи відділу хімії комплексних сполук рідкісних елементів у 60-х та 70-х роках були дослідження з синтезу та вивчення властивостей комплексних сполук рідкісних та рідкоземельних елементів, хімії та технології рідкісних елементів, хімії координаційних сполук 3d- та 4f-металів, одержання та дослідження матеріалів для нової техніки. Основні виконавці – І. А. Шека, О. Т. Нижник, О. А. Шокол, В. А. Циммергакл, К. Ф. Карлишева, А. А. Ласточкіна, Н. А. Костроміна, І. С. Чаус, Л. О. Малинко, Г. В. Лаврова та багато інших співробітників.

Чимало досліджень у відділі, присвячених вивченню хімії таких елементів, як цирконій та гафній, зумовлено тим, що саме метали та сполуки цих елементів широко використовують у різних галузях промисловості – металургії, виробництві кераміки, надтвердих сплавів. Використання Zr та Hf у ядерній енергетиці примусило вирішувати завдання розділення цих близьких за хімічними властивостями елементів, що, своєю чергою, призвело до глибокого вивчення кінетики і механізму реакції вза-

ємодії за участю іонів цирконію та гафнію з різними неорганічними та органічними лігандами, визначення закономірностей та розбіжностей в їхній поведінці за певних умов. Особливої уваги удостоєно встановлення складу і будови сполуки цирконію та гафнію з ароматичними оксикислотами саме тому, що сполуки цих елементів з оксикислотами застосовують у технології їхнього розділення (наприклад, методом іонного обміну), очищення їх від домішок інших елементів та кількісного визначення. Групою співробітників відділу у складі І. А. Шеки, К. Ф. Карлишевої, Л. О. Малинко, А. В. Кошеля та ін. було досліджено процеси комплексоутворення цирконію та гафнію з купференом, саліциловою, сульфосаліциловою, гліколевою, мигдалевою, пара-броммигдалевою кислотами у розчинах та твердому стані; визначено склад комплексів, хімізм реакцій їхнього утворення, константи рівноваги та стійкості комплексів. Знайдено умови використання сульфосаліцилової кислоти для кількісного визначення цирконію і гафнію і очищення їх від Fe(III) і Ti(IV) у кислих розчинах. Розроблено метод визначення суми цирконію та гафнію та одного металу у присутності іншого у розчинах за допомогою ксиленолового оранжевого та мигдальної кислоти [37–40].

Різнобічні дослідження з координаційної хімії цирконію та гафнію дали основу для розроблення спектрофотометричного методу визначення цих елементів, нових способів розділення цирконію і гафнію, відділення гафнію від титану та кремнію. І. А. Шека, К. Ф. Карлишева, А. А. Ласточкіна, Л. О. Малинко виконали значну кількість досліджень зі встановлення закономі-

мірностей реакцій комплексоутворення сульфатних, карбонатних та фторидних сполук цирконію та гафнію, а також з удосконалення технологічних методів одержання особливо чистого диоксиду цирконію  $ZrO_2$  та очищення порошків металевого цирконію від фтору, що було запроваджено у промисловість у шістдесятих роках. Синтезовано і виділено у кристалічному вигляді основні фторцирконати і фторгафнати літію, рубідію і цезію, подвійні сульфати цирконію і гафнію із цими металами, досліджено їхні оптичні, кристалооптичні і термічні властивості, встановлено параметри кристалічної ґратки. Знайдено, що вплив катіону лужного металу (від літію до цезію) проявляється у підвищенні температури плавлення комплексів та їхній стійкості до гідролізу. Ці та інші дослідження склали основу монографії авторів І. А. Шеки та К. Ф. Карлишевої «Хімія гафнію», надрукованої у 1972 році [41, 42].

Дослідження з хімії ніобію і танталу, у тому числі й вивчення їхніх реакцій комплексоутворення з різними лігандами у розчинах, було розпочато в Інституті у 60-х роках минулого віку роботами Б. Й. Набиванця (доктора хімічних наук із 1968 року), який під керуванням А. К. Бабка досліджував стан іонів високовалентних елементів IV і VI груп періодичної системи (цирконію, гафнію, титану, молібдену, вольфраму, ніобію і танталу) в розчинах мінеральних кислот за присутності фторидів, оксалатів, тартратів та інших лігандів-комплексоутворювачів. У підсумку було визначено форми знаходження комплексів у розчинах, ступені полімеризації, хіміко-аналітичні властивості, величини заряду і стійкості комплексів, які утворювалися у розчинах.

Запропоновано методи дослідження комплексів у розчинах, окремі методи визначення або концентрування. Наприклад, разом із Є. А. Мазуренком було вивчено механізм екстракції сульфатних та оксалатних комплексів ніобію, танталу і титану розчинами високомолекулярних амінів в органічних розчинниках, знайдено умови одержання малорозчинної пероксидної сполуки ніобію та розроблено титриметричні методи визначення ніобію і танталу у вигляді різних, у тому числі потрібних комплексів [43].

Хімією титану, ніобію і танталу 60-х рр. і пізніше займався Я. Г. Горощенко, доктор хімічних наук з 1966 року, завідувач лабораторії фізико-хімічного аналізу і технології неорганічних солей (інша назва відділу у 70-х рр. – Відділ хімії і технології титану). Ще до початку роботи в ІЗНХ АН України (1962 рік) Я. Г. Горощенко працював у Кольському філіалі Академії наук СРСР (м. Кіровськ, тепер Російська Федерація), де під його керівництвом було розроблено технології перероблення корисних копалин Кольського півострова і комплексного перероблення титано-ніобієвих руд. В Інституті він також проводив наукові дослідження з неорганічної хімії та хімічної технології кольорових і рідкісних металів, вивчав системи, які склалися з оксидів ніобію або танталу і титану з сульфатами за підвищених температур. Методом рентгеноструктурного аналізу було визначено симетрію і параметри елементарної комірки утворюваних сульфатів ніобію і танталу. Також доведено, що  $Nb(V)$  і  $Ti(IV)$  у сірчаноокислих розчинах реагують між собою, утворюючи стійку хімічну сполуку. Багато уваги він приділяв питанню

одержання технічного та особливо чистого  $\text{TiO}_2$  [44, 45].

І. А. Шека, Б. Ф. Марков, Б. А. Войтович виконали цикл досліджень зі взаємодії хлоридів ванадію, цирконію, гафнію, ніобію, танталу, титану з хлороксидом фосфору, встановили склад сполук, які утворювалися при ректифікаційному розділенні вищезазначених елементів [46].

У працях з одержання галію та сполук ванадію з алюмінатних розчинів глиноземного виробництва, які було виконано співробітниками Б. А. Войтовичем, В. А. Циммергаклом, Г. В. Лавровою, С. Й. Стельмах, встановлено можливість електрохімічного концентрування галію на рідкому металічному катоді з безперервно поновлюючою поверхнею та одночасним одержанням концентрату оксиду  $\text{V(III)}$ . Співробітники відділу Ц. В. Певзнер, Т. Т. Мітюрова, Б. І. Данильцев вивчили особливості комплексоутворення, гідролізу та полімеризації сполук танталу і ніобію у водних розчинах, було розроблено та впроваджено у виробництво декілька технологічних методів очищення ніобію від фтору, а також удосконалено технологію одержання металевого ніобію у вигляді порошку натрій-термічним відновленням. Виконано цикл досліджень зі співосадження галію, індію, германію, ренію з сульфідами деяких металів, на підставі чого розроблено методи вилучення ренію зі скидних розчинів підприємств кольорової металургії, очищення лугів від ртуті та електролітів – від германію та молібдену (І. С. Чаус, Г. Є. Кислинська, Л. Б. Коваль, Н. М. Компаніченко) [26, 27].

Підсумки результатів численних досліджень простих та координаційних сполук рідкісних елементів III–VII груп періодич-

ної системи свідчать про те, що виконані І. А. Шекою зі співробітниками роботи відділу з послідовним застосуванням фізико-хімічного аналізу дали можливість розв'язати широке коло теоретичних та практичних питань і впровадити багато розробок у виробництво. Одержано безліч нових, раніше невідомих сполук, визначено їхні фізико-хімічні властивості та закономірності поведінки у розчинах залежно від середовища. Розроблено аналітичні методи їхнього виявлення, технологічні методи одержання та відокремлення, екстракційні способи розділення тощо. У виробництво впроваджено: концентрування галію на рідкому металевому катоді; використання інтерметалевих сполук галію як рідинний катод; концентрування германію, молібдену та їхнє вилучення з різних відходів; одержання індію високої чистоти різними методами; глибоке очищення індієвих електролітів від металів-домішок; відокремлення гафнію від титану та кремнію; екстракційне розділення цирконію і гафнію; удосконалення технології отримання діоксиду цирконію зі зниженням його собівартості; одержання високодисперсного, особливо чистого діоксиду цирконію для металокераміки; визначення оптимальних умов промислового одержання гідроксиду та металевого порошку ніобію, а також екстракційне вилучення з цирконпірохлорових концентратів та розділення цих елементів [26, 27].

Дослідження координаційних сполук, хімії та технології рідкісних елементів, індію, талію та розроблення методів їхнього вилучення з природної сировини та відходів виробництва продовжували в Інституті упродовж багатьох років. Поряд із тради-



ційними фізико-хімічними методами широко застосовували вже поширені на той час фізичні методи: ІЧ- та ЯМР-спектроскопію, ЯМ-релаксацію, рентгенографію та квантово-хімічні розрахунки.

У 70–80-х рр. під керівництвом доктора хімічних наук Н. А. Костроміної, провідного фахівця в галузі координаційної хімії, керівника відділу аналізу неорганічних матеріалів Інституту, було вивчено закономірності комплексоутворення f- і d-металів із комплексонами, оксикислотами і  $\beta$ -дикетонами в розчинах, розроблено і застосовано фізичні методи дослідження і аналізу складних багатокомпонентних, в тому числі і біологічних систем.



Фото 7. Н. А. Костроміна, доктор хім. наук, професор

У дослідженнях таких систем вчена використовувала оригінальний підхід: дослідження з кожного металу, кожного ліганду і розчинника із застосуванням методів ЯМР, ЕПР, ІЧ-спектроскопії, ЯМ-релаксації, ПМР із високою роздільною здатністю. Розроблений спектрографічний метод для вивчення комплексів РЗЕ, який дозволяє безпосередньо визначати число комплексів

у розчині і константи їхньої стійкості, отримав свій подальший розвиток у напрямку дослідження систем, які містили до 11 рідкоземельних елементів без їхнього поділу, по смугах, що не перетинаються в різних областях спектру з високою роздільною здатністю. Цей метод дослідження РЗЕ має низку переваг перед спектрофотометричним, його визнано і використовують у наукових центрах країни і за кордоном. Методом ПМР вперше було визначено локальні константи при комплексоутворенні з фрагментами ліганду. Розроблено метод визначення числа молекул розчинника у комплексі з ЯМР-релаксації розчинника. На підставі цих методів нею разом із Т. В. Терновою, Н. М. Тананаєвою та іншими співробітниками відділу розроблено нові методики, що дають прямі відомості про стан іонів у розчинах. За результатами великої кількості виконаних робіт зроблено значні узагальнення у галузі координаційної хімії РЗЕ, встановлено залежність між термодинамічними характеристиками, електронною структурою і будовою комплексів, знайдено шляхи спрямованого синтезу нових сполук. Метод спектрографічного дослідження комплексів рідкісноземельних елементів, який дозволяє визначати число комплексів у розчині та константи їхньої стійкості, було визнано у багатьох наукових центрах. Комплекси кобальту, нікелю, міді та деяких рідкоземельних елементів із  $\beta$ -дикетонами і комплексонами виявилися ефективними антикорозійними присадками до мастил, а комплекси заліза й цинку з етилендіаміндіантарною кислотою – перспективними як антихлорозні препарати для сільського господарства (Н. М. Тананаєва, М. В. Білошицький) [47–49].

Із 80-х рр. в Інституті розпочато роботи з вивчення кінетики та механізму окисно-відновних перетворень комплексних сполук 3d-металів в органічних розчинниках, із синтезу та дослідження окисно-відновних реакцій поліядерних комплексів із метою одержання речовин, які мають цінні каталітичні та електрофізичні характеристики. Дослідження проводили із застосуванням сучасних методів вивчення кінетики швидких реакцій (зупиненого струменя, імпульсного фотолізу, ЯМР-релаксації та циклічної вольтамперометрії з використанням ультрамікроелектродів та швидкої розгортки потенціалу (до  $10^5$  В/сек). Доктор хімічних наук Ю. А. Малетін зі співробітниками Н. Г. Стрижаквою, В. Ю. Ізотовим, Ю. Ю. Жук, О. А. Варзацьким, С. Г. Козачковим розгорнули вивчення кінетики і механізмів окисно-відновних реакцій хелатних і клатрохелатних комплексів марганцю, заліза, рутенію, кобальту та міді у неводних розчинах, синтезували та дослідили поліядерні  $\mu_3$ -оксоцентровані карбоксилатні комплекси низки металів, вивчили кінетичні особливості реакцій дисоціативного переносу електрона за участю 3d-металів у розчинниках різної полярності та в'язкості. Ю. А. Малетіним розроблено теоретична модель для опису реакцій дисоціативного переносу електрона, яка доповнює відому теорію Маркуса та описує кінетичні особливості процесів, в ході яких перенос електрона супроводжується зміною структури комплексу. Одержані результати склали основу його докторської дисертації «Дисоціативний перенос електрона у внутрішній координаційній сфері комплексних сполук» [49].



Фото 8. Ю. А. Малетін,  
доктор хім. наук, професор,  
член-кореспондент НАН України (2021)

Ю. Ю. Жук, Н. Г. Стрижакова за участі інших науковців синтезували бі-, три- та гетероядерні клатрохелатні і  $\mu_3$ -оксоцентровані комплекси заліза, хрому та марганцю з різними лігандами. Було встановлено закономірності електронного переносу у внутрішній координаційній сфері поліядерних комплексів перехідних металів, вплив гетерозаміщення на селективність процесів комплексоутворення та швидкість реакцій переносу електрона. Розроблено методи синтезу комплексів із функціонально заміщеними карбоксилатними лігандами. Вперше отримано поліядерні редокс-активні системи на основі фероценвмісних карбоксилатних комплексів хрому. Для низки гомо- і гетероядерних комплексів встановлено неадитивність зміни спектральних та окисно-відновних параметрів при гетерозаміщенні. Синтезовано 9 нових клатрохелатних комплексів Ru(II) та Co(II) з метою співставлення їхніх окиснювально-відновних властивостей з такими самими комплексами Fe(II), які було синтезовано раніше. Виявлено, що потенціали напівхвиль окиснення Ru(II) та Fe(II) прак-

тично збігаються, тоді як окиснення Co(II) до Co(III) в його клатрохелатах відбувається за більш низьких (на 0,4–0,5 В) потенціалів, що можна пояснити відповідністю розміру порожнини в об'ємному ліганді та розміру іона Co<sup>3+</sup> [50–53].



**Автори статті висловлюють велику подяку співробітникам Інституту д. х. н. Орисик С. І., д. х. н. Чернію В. Я., к. х. н. Коваль Л. І., к. х. н. Козачковій О. М. за надані матеріали їхніх особистих досліджень.**

**DEVELOPMENT OF RESEARCH OF CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS IN V.I. VERNADSKY INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY NAS OF UKRAINE: FROM THE 30'S TWENTIETH CENTURY (part 1)**

**Koval L.B., Trunova O.K.\*, Pekhnyo V.I.**

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine*

*\* e-mail: trelkon@gmail.com*

The review considers the main stages of development of the chemistry of coordination compounds at the Institute of General and Inorganic Chemistry. VI Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine on the occasion of the 90th anniversary of its founding. An overview of complex compounds of p, d,

f-metals with different classes of ligands (inorganic and organic), features of their synthesis, study of the structure and properties of the obtained compounds, contains current material on the use of synthesized complexes to create functional materials for different purposes. Methods of synthesis have been developed, dozens of new coordination compounds with derivatives of hydrazones, amines, azomethanes, and thiosemicarbazones have been synthesized and isolated in the individual state. Their composition, structure and physicochemical properties are determined. The general regularities that take place in the process of complexation of metals with ligands, as well as factors influencing the composition, structure and physicochemical properties of the obtained coordination compounds are established.

For the long history of the Institute has accumulated a huge amount of material on the problems of modern coordination chemistry. Significant research in this area belongs to Ukrainian scientists who have worked long and fruitfully at the Institute: A.K. Babko, K.B. Yatsimirsky, Ya.A. Fialkov, I.A. Sheka, S.V. Volkov, N.A. Kostromina, and who created scientific schools, known not only in Ukraine but also abroad. To date, the attention of scientists of the Institute has shifted from classical monomeric to bigeteronuclear, polynuclear, multiligand complexes, which is primarily due to intensive research of new functional materials: optical and magnetic, biologically active substances, as well as effective adsorbents, chemical sensors, catalysts, catalysts, catalysts and biochemical processes.

**Key words:** coordination compounds, rare earth elements, d-metals, platinum metals, ligands.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Избеков В. О., Кацнельсон І. Л. Академік Володимир Олександрович Плотніков. Збірник, присвячений 35-літтю наукової діяльності В.О. Плотнікова. – К.: Вид-во АН УРСР, 1936. – 288 с.
2. Електролітичне вилучення металів з неводних розчинів. – К.: Вид-во АН УРСР, 1936. – 152 с.
3. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. – К.: Изд-во АН УССР, Институт общей и неорг. химии, 1955. – 325 с.
4. Бабко А. К., Митюрева Т. Т. Изучение восстановления селенистой кислоты сернистой кислотой // Укр. хим. журн. – 1957. – 23: 253.
5. Бабко А. К., Митюрева Т. Т. Изучение хлоридных и бромидных комплексов селена в растворе // Журнал неорганической химии. – 1961. – 6: 421.
6. Бабко А. К., Гридчина Г. И., Набиванец Б. И. Изучение состояния титана (IV) в солянокислых растворах методами диализа и ионной хроматографии // Журнал неорганической химии. – 1962. – (7). 132.
7. Анатолій Кирилович Бабко (до 110-річчя від дня народження); 2-ге допов. вид-ня: збірник за заг. ред. проф. О. А. Запорожець. – К.: КНУ, 2015. – 151 с.
8. Фиалков Я. А. Исследования в области комплексных соединений галогенидов алюминия и полигалогенидов (Обзор). – К.: Вид-во АН УРСР, 1947. – 79 с.
9. Шека И. А. Яков Анатольевич Фиалков (к 60-летию со дня рождения) // Укр. хим. журн. – 1956. – 22 (2): 266.
10. Фиалков Я. А., Аббарбарчук І. Л., Физико-химическое изучение систем галогениды сурьмы – галогениды йода // Укр. хим. журн. – 1949. – 22 (2): 266.
11. Фиалков Я. А., Назаренко Ю. П. Изучение реакций изотопного обмена иода в системах с неорганическими йодидами // Укр. хим. журн. – 1953. – 22 (2): 266.
12. Фиалков Я. А., Назаренко Ю. П. Изучение реакций изотопного обмена в растворах зеленых модификаций солей хрома // Журнал неорганической химии. – 1956. – 22 (2): 266.
13. Фиалков Я. А., Давиденко Н. К. О комплексных соединениях лантана с триоксиглutarовой кислотой // Журнал неорганической химии. – 1957. – 2: 2562.
14. Фиалков Я. А. Межгаллоидные соединения. – К.: Изд-во АН УССР, 1958. – 394 с.
15. Крисс Е. Е., Шека З. А. Взаимодействие некоторых редкоземельных элементов с дибутилфосфатом и их экстракционное разделение // Докл. АН СССР. – 1961, 138 (4): 846.
16. Шека З. А., Крисс Е. Е. Экстракция редкоземельных элементов и процессы комплексобразования, происходящие при этом. // Химия растворов РЗЭ. – 1962. – С. 29–96.
17. Кинетические методы анализа. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1967. – 199 с.
18. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. – К.: Наукова думка, 1996. – 498 с.
19. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И. Изучение быстрых реакций взаимодействия комплексов, образованных некоторыми редкоземельными элементами и ксиленоловым оранжевым, с трилоном Б. // Докл. АН СССР. – 1966. – 2: 2562.
20. Яцимирский К. Б., Крисс Е. Е., Ахrameева Т. И. Изучение комплексообразования ионов меди с дезоксирибонуклеиновой кислотой. // Доклад АН СССР. – 1966. – 168 (4): 840.
21. Костромина Н. А. Терновaя Т. В., Романенко Э. Д. и др. Спектрографический метод определения констант устойчивости комплексов редкоземельных элементов. // Теорет. и эксперим. химия, 1966. – 2 (5): 673.
22. Малькова Т. В., Фатеева Н. А., Яцимир-



- ский К. Б. Спектрофотометрический метод определения констант равновесия в системах с близкими по стабильности комплексами // Журн. неорг. химии. – 1967.
23. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей. – К.: Наукова думка, 1977. – 224 с.
24. Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимарский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов. – К.: Наукова думка, 1977. – 330 с.
25. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1976. – 268 с.
26. Институт общей и неорганической химии. – К.: Наукова думка, 1980. – 118 с.
27. Атрощенко В. И. Развитие неорганической химии на Украине / В. И. Атрощенко, А. С. Бережной, Л. А. Боярская и др.; отв. ред. А. В. Городынский. – К.: Наукова думка, 1987. – 224 с.
28. Делимарский Ю. К., Шейко И. Н. Исследование потенциалов разложения системы  $\text{BeCl}_2\text{-NfCl}$  в зависимости от соотношения компонентов в расплаве // Укр. хим. журн. – 1957. – 23 (6): 713.
29. Volkov S. V. Spectroscopic investigations of molten salt systems. Theory and experiment. // Pure and Applied Chem. – 1987. – 59 (9): 1151.
30. Volkov S. V. Chemical reactions in molten salt and their classifications // Chem. Soc. Rev. – 1990. – 19: 21.
31. Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Полуэктова Е. Н. и др. Аналитическая химия лития. – М.: Наука, 1975. – 202 с.
32. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
33. Нижник А. Т. Амальгамный метод получения редких рассеянных металлов // Докл. АН СССР. – 1961. – 137(2): 366.
34. Козин Л. Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1961. – 358 с.
35. Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т. Галлий. – К.: Гостехиздат УССР, 1963. – 296 с.
36. Шека И. А., Шека З. А. Галогениды индия и их координационные соединения. – К.: Наук. думка, 1981. – 300 с.
37. Карлышева К. Ф., Малинко Л. А., Шека И. А. Взаимодействие циркония и гафния с сульфосалициловой кислотой // Журн. неорг. хим. – 1967. – 12(8): 2045.
38. Малинко Л. А., Карлышева К. Ф., Шека И. А. Салицилаты и сульфосалицилаты циркония и гафния // Журн. неорг. хим. – 1969. – 14 (2): 413.
39. Кошель А. В., Карлышева К. Ф., Малинко Л. А., Шека И. А. Взаимодействие циркония с производными салициловой и гликолевой кислот // Журн. неорг. хим. – 1970. – 15 (7): 1825.
40. Кошель А. В., Карлышева К. Ф., Малинко Л. А., Вашунь Л. Ф. Спектрофотометрическое определение циркония и гафния с помощью ксиленолового оранжевого // Укр. хим. журн. 1972. – 38 (5): 491.
41. Ласточкина А. А., Шека И. А., Малинко Л. А. Основные комплексные фториды элементов подгруппы титана с литием, калием, рубидием, цезием // Редкие щелочные элементы. – Пермь: Перм. политехн. инст-т, 1969. – С. 87–92.
42. Шека И. А., Карлышева К. Ф. Химия гафния. – К.: Наук. думка, 1972. – 456 с.
43. Набиванец Б. И. Состояние в растворах и реакции соединений некоторых элементов IV и VI групп периодической системы: автор. диссерт., предст. на соискание уч. степ. д-ра хим. н. – К., 1968.
44. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. – К.: Наукова думка, 1965. – 482 с.
45. Горощенко Я. Г. Химия титана. – К.: Наук. думка, 1970. – Ч. 1. – 416 с.; 1972. – Ч. 2. – 288 с.
46. Войтович Б. А., Барабанова А. С. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титан-содержащих материалов. – К.: Наук. думка, 1969. – 150 с.

47. Костромина Н. А. Комплексоны редкоземельных элементов. – М.: Наука. 1980. – 219 с.
48. Костромина Н. А. Спектральные исследования комплексонов редкоземельных элементов // Укр. хим. журн. – 1981. – 47 (11): 1148.
49. Малетин Ю. А., Кеннон Р. Д. Реакции диссоциативного переноса электрона // ТЭХ. – 1998. – 34 (2): 67.
50. Voloshin Y. Z., Varzatskii O. A., Palchik A.V., Polshin E.V., Maletin Y.A., Strizhakova N.G. Synthesis, spectral and electrochemical characteristics of asymmetrical iron(II) tri-dioximates. // Polyhedron. – 1999. – 17: 4315.
51. Жук Ю. Ю., Стрижакова Н. Г., Козачков С. Г., Малетин Ю. А. Синтез и свойства трехъядерных,  $\mu$ 3-оксоцентрированных ацетатных комплексов марганца // Укр. хим. журн. – 2000. – 66 (6): 72.
52. Жук Ю. Ю., Стрижакова Н. Г., Малетин Ю. А. Влияние гетерозамещения на свойства трехъядерных  $\mu$ 3-оксоцентрированных карбоксилатных комплексов хрома железа и марганца // Укр. хим. журн. – 2000. – 66 (8): 76.
53. Малетин Ю. А., Стрижакова Н. Г., Миროнова А. А., Козачков С. Г. Лабильность или жесткость координационной сферы при изменении степени окисления центрального иона в комплексах 3d-металлов // Укр. хим. журн. – 2001. – 67 (7–8): 32.
- USSR Academy of Sciences, 1936) [in Ukrainian].
3. Babko A.K. *Physicochemical analysis of complex compounds in solutions* (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1955) [in Russian].
4. Babko A.K., Mityureva T.T. Study of the reduction of selenous acid by sulfurous acid. *Ukr. Chem. J.* 1957. 23: 253.
5. Babko A.K., Mityureva T.T. Study of chloride and bromide complexes of selenium in solution. *Russian J. Inorg. Chem.* 1961. 6: 421.
6. Babko A.K., Gridchina G.I., Nabivanets B.I. Study of the state of titanium (IV) in hydrochloric acid solutions by dialysis and ion chromatography *Russian J. Inorg. Chem.* 1962. 7: 132.
7. *Anatoliy Kyrylovych Babko (to the 110th anniversary of his birth)*. (Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2015) [in Ukrainian].
8. Fialkov Ya.A. *Research in the field of complex compounds of aluminum halides and polyhalides (Review)*. (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1947) [in Russian].
9. Sheka I.A. Yakov Anatolyevich Fialkov (on the occasion of his 60th birthday). *Ukr. Chem. J.* 1956. 22 (2): 266.
10. Fialkov Ya.A., Abarbarchuk I.L. Physicochemical study of antimony halide - iodine halide systems. *Ukr. Chem. J.* 1949. – 15: 176, 194, 372.
11. Fialkov Ya.A., Nazarenko Yu.P. Study of iodine isotope exchange reactions in systems with inorganic iodides. *Ukr. Chem. J.* 1953. 19 (4): 356.
12. Fialkov Ya.A., Nazarenko Yu.P. Study of isotope exchange reactions in solutions of green modifications of chromium salts. *Russian J. Inorg. Chem.* 1956. 1: 565.
13. Fialkov Ya.A., Davidenko N.K. About complex compounds of lanthanum with trioxoglutaric acid. *Russian J. Inorg. Chem.* 1957. 2: 2562.

## REFERENCES

1. Izbekov V.O., Katnelson I.L. *Academician Vladimir Olexandrovich Plotnikov*. Collection dedicated to the 35th anniversary of scientific activity of V.O. Carpenter. (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1936) [In Ukrainian].
2. *Electrolytic extraction of metals from non-aqueous solutions*. – (Kyiv: Publishing House of the

14. Fialkov Ya.A. *Interhalogen compounds*. – (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1958) [in Russian].
15. Criss E.E., Sheka Z.A. Interaction of some rare earth elements with dibutyl phosphate and their extraction separation. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1961, **138** (4): 846.
16. Sheka Z.A., Kriss E.E. *Extraction of rare earth elements and complexation processes occurring in this case. // Chemistry of REE solutions*. (Kyev:Naukova dumka, 1962.: 29.)
17. Yatsimirsky K.B. *Kinetic methods of analysis*. (Moscow: Chemistry, 1967). [in Russian].
18. Yatsimirsky K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A. *Chemistry of complex compounds of rare earth elements*. (Kyev:Naukova dumka, 1966) [in Russian].
19. Yatsimirsky K.B., Budarin L.I. The study of the rapid reactions of the interaction of complexes formed by some rare earth elements and xylene orange with Trilon B. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1966. **170** (5): 1107.
20. Yatsimirsky K.B., Kriss E.E., Akhrameeva T.I. Study of the complexation of copper ions with deoxyribonucleic acid. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1966. **168** (4): 840.
21. Kostromina N.A. Ternovaya T.V., Romanenko E.D. et al. Spectrographic method for determining the stability constants of complexes of rare earth elements. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1966. – **2** (5): 673.
22. Malkova T.V., Fateeva N.A., Yatsimirsky K. B. Spectrophotometric method for determining equilibrium constants in systems with complexes with similar stability. *Russian J. Inorg. Chem.* 1967. **12** (4): 915.
23. Volkov S.V., Yatsimirsky K. B. *Spectroscopy of molten salts*. (Kyev:Naukova dumka, 1977) [in Russian].
24. Volkov S.V., Grishchenko V.F., Delimarskiy Yu. K. *Coordination chemistry of salt melts*. (Kyev:Naukova dumka, 1977) [in Russian].
25. Marov I.N., Kostromina N.A. *EPR and NMR in the chemistry of coordination compounds*. (Moscow: Nauka, 1979) [in Russian].
26. *Institute of General and Inorganic Chemistry*. (Kyev:Naukova dumka, 1980). [in Russian].
27. Atroshchenko V.I., Berezhnoy A.S., Boyarskaya L.A. *Development of inorganic chemistry in Ukraine* (Kyev: Naukova dumka, 1987) [in Russian].
28. Delimarskiy Yu.K., Sheiko I.N. Investigation of the decomposition potentials of the  $\text{BeCl}_2$ -Gf-Cl system depending on the ratio of components in the melt. *Ukr. Chem. J.* 1957. – **23** (6): 713.
29. Volkov S. V. Spectroscopic investigations of molten salt systems. Theory and experiment. *Pure and Applied Chem.* 1987. **59** (9): 1151.
30. Volkov S.V. Chemical reactions in molten salt and their classifications. *Chem. Soc. Rev.* 1990. **19**: 21.
31. Poluektov N.S., Meshkova S.B., Poluektova E.N. *Analytical chemistry of lithium*. (Moscow:Nauka, 1975) [in Russian].
32. Nazarenko V.A. *Analytical chemistry of germanium*. (Moscow: Nauka, 1973) [in Russian].
33. Nizhnik A.T. Amalgam method for obtaining rare trace metals. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1961. **137** (2): 366.
34. Kozin L.F. *Physical and chemical foundations of amalgam metallurgy*. (Alma-Ata: Nauka, 1961) [in Russian].
35. Sheka I.A., Chaus I.S., Mityureva T.T. *Gallium*. (Kyev: Gostekhizdat of the Ukrainian SSR, 1963) [in Russian].
36. Sheka I.A., Sheka Z.A. *Indium halides and their coordination compounds*. (Kyev: Naukova dumka, 1981) [in Russian].
37. Karlysheva K.F., Malinko L.A., Sheka I.A. Interaction of zirconium and hafnium with sulfosalicylic acid. *Russian J. Inorg. Chem.* 1967. **12** (8): 2045.
38. Malinko L.A., Karlysheva K.F., Sheka I.A. Zirconium salicylates and sulfosalicylates and hafnium. *Russian J. Inorg. Chem.* 1969. **14** (2): 413.
39. Koshel A.V., Karlysheva K.F., Malinko L.A.,

- Sheka I.A. Interaction of zirconium with derivatives of salicylic and glycolic acids. *Russian J. Inorg. Chem.* 1970. **15** (7): 1825.
40. Koshel AV, Karlisheva K.F, Malinko L.A., Vashun L.F. Spectrophotometric determination of zirconium and hafnium using xylenol orange. *Ukr. Chem. J.* 1972. **38** (5): 491.
41. Lastochkina A.A., Sheka I.A., Malinko L.A. *Basic complex fluorides of elements of the titanium subgroup with lithium, potassium, rubidium, cesium // Rare alkaline elements.* (Perm: Perm. Polytechnic in-t, 1969) [in Russian].
42. Sheka I.A., Karlysheva K.F. *Chemistry hafnium.* (Kyev: Naukova dumka, 1972) [in Russian].
43. Nabivanets B.I. State in solutions and reactions of compounds of some elements of groups IV and VI of the periodic table: Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 1968) [in Russian].
44. Goroshchenko Ya.G. *Chemistry of niobium and tantalum.* (Kyev: Naukova dumka, 1965). [in Russian].
45. Goroshchenko Ya.G. *Titanium chemistry.* (Kyev: Naukova dumka, 1970, 1972) [in Russian].
46. Voitovich B.A., Barabanova A.S. *Physico-chemical bases of separation of chlorination products of titanium-containing materials.* (Kyev: Naukova dumka, 1969). [in Russian].
47. Kostromina N.A. *Complexonates of rare earth elements.* – (Moscow: Nauka, 1980). [in Russian].
48. Kostromina N.A. Spectral studies of complexonates of rare earth elements. *Ukr. Chem. J.* 1981. **47** (11): 1148.
49. Maletin Yu.A., Kennon R.D. Dissociative electron transfer reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 1998. **34** (2): 67.
50. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V., Polshin E.V., Maletin Y.A., Strizhakova N.G. Synthesis, spectral and electrochemical characteristics of asymmetrical iron(II) tris-dioximates. *Polyhedron.* 1999. **17**: 4315.
51. Zhuk Yu.Yu., Strizhakova N.G., Kozachkov S.G., Maletin Yu.A. Synthesis and properties of trinuclear,  $\mu_3$ -oxo-centered manganese acetate complexes. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (6): 72.
52. Zhuk Yu.Yu., Strizhakova N.G., Maletin Yu.A. Effect of heterosubstitution on the properties of trinuclear  $\mu_3$ -oxo-centered carboxylate complexes of iron and manganese chromium. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (8): 76.
53. Maletin Yu.A., Strizhakova N.G., Mironova A.A., Kozachkov S.G. Lability or rigidity of the coordination sphere upon a change in the oxidation state of the central ion in 3d-metal complexes. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67** (7–8). 32.

Закінчення огляду в № 12 за 2021 рік.

Стаття надійшла 7.12.2021.