

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 82
ноябрь
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ТРУНОВА О.К., ШОВКОВА Г.В. Деякі аспекти координаційної хімії амінокарбоксифосфонових комплексонів 3
- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В. Синтез та провідні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln — La, Ce, Nd, Sm, Gd) 33
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., СНИГУР Д.В., БАРБАЛАТ Д.О., МИХАЙЛОВА А.С. Комплексоутворення Mo(VI) та W(VI) з деякими похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах 44
- ЗИНЧЕНКО В.Ф., НЕЧИПОРЕНКО Г.В., МАГУНОВ І.Р., СТОЯНОВА І.В., САДКОВСЬКА Л.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М. Дослідження взаємодії в системі $SiO-GeO_2$ спектроскопічними методами 52

Фізична хімія

- КОСИЛОВ В.В., ПОТАПЕНКО Г.В., КИРИЛЛОВ С.О. Особливості електрохімічного надлітнювання $LiMn_2O_4$ 59
- НОВОСЕЛОВА І.А., КУЛЕШОВ С.В., ФЕДОРИШЕНА О.М., КАРПУШИН М.А., БИКОВ В.М. Електрохімічний синтез карбідів вольфраму в сольових розплавах для електрокаталізу 67

Содержание

Неорганическая химия

- ТРУНОВА Е.К., ШОВКОВАЯ А.В. Некоторые аспекты координационной химии аминокарбоксифосфоновых комплексонів 3
- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В. Синтез и проводящие свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln — La, Ce, Nd, Sm, Gd) 33
- ЧЕБОТАРЕВ А.Н., СНИГУР Д.В., БАРБАЛАТ Д.А., МИХАЙЛОВА А.С. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах 44
- ЗИНЧЕНКО В.Ф., НЕЧИПОРЕНКО А.В., МАГУНОВ И.Р., СТОЯНОВА И.В., САДКОВСКАЯ Л.В., ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н. Исследование взаимодействия в системе $SiO-GeO_2$ спектроскопическими методами 52

Физическая химия

- КОСИЛОВ В.В., ПОТАПЕНКО А.В., КИРИЛЛОВ С.А. Особенности электрохимического сверхлитирования $LiMn_2O_4$ 64
- НОВОСЕЛОВА И.А., КУЛЕШОВ С.В., ФЕДОРИШЕНА Е.М., КАРПУШИН Н.А., БЫКОВ В.М. Электрохимический синтез карбидов вольфрама в солевых расплавах для электрокатализа 67

Contents

Inorganic Chemistry

TRUNOVA E.K., SHOVKOVA A.V. Some aspects of coordination chemistry aminocarboxyphosphonic complexons	3
POGORENKO Yu.V., PSHENICHNYI R.M., OMEL'CHUK A.O., TRACHEVSKII V.V. Synthesis and conductivity properties of solid solutions $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln - La, Ce, Nd, Sm, Gd$)	33
CHEBOTARYOV A.N., SNIGUR D.V., BARBALAT D.O., MYKHAILOVA A.S. Complexation of Mo(VI) and W(VI) with some derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chloride in solution	44
ZINCHENKO V.F., NECHYPORENKO G.V., MAGUNOV I.R., STOIANOVA I.V., SADKOVSKA L.V., PSHENYCHNYY R.M. Research of interaction in the system $SiO-GeO_2$ by spectroscopic methods	52

Physical Chemistry

KOSILOV V.V., POTAPENKO A.V., KIRILLOV S.A. Peculiarities of electrochemical overli-thiation of $LiMn_2O_4$	59
NOVOSELOVA I.A., KULESHOV S.V., FEDORYSHENA O.M., KARPUSHIN M.A., BYKOV V.M. Electrochemical synthesis of tungsten carbides in molten salts for electrocatalysis	67

УДК 541.49: 546.7 + 546.56 + 546.65–54-386

Е.К.Трунова*, А.В.Шовковая**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ
АМИНОКАРБОКСИФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ***Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина*** e-mail: trunova@ionc.kiev.ua*

Обзор посвящен новому классу комплексонов — аминокарбоксифосфоновым кислотам и металлокомплексам на их основе. Интерес к подобным соединениям обусловлен специфичностью строения их молекул, содержащих разнотипные функциональные ацидогруппы (карбоксильные и фосфоновые), что обеспечивает широкий набор координационных возможностей лигандов, наиболее полно удовлетворяющих пространственным требованиям иона-комплексобразователя. Обобщены литературные данные, полученные разными авторами при исследовании строения и свойств лигандов и комплексов в растворах и кристаллах, отмечены особенности образования аминокарбоксифосфонатов по сравнению с лигандами аминокарбонового ряда. Особое внимание уделено структурным особенностям гомо- и гетерометаллических комплексов 3d-металлов.

Ключевые слова: комплексные соединения, комплексоны, аминокарбоксифосфонаты, 3d-металлы, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ. Создание соединений заданного состава с набором определенных полезных свойств — важная задача современной координационной химии. С этой точки зрения перспективными являются соединения с комплексоном — многоосновными хелатирующими органическими кислотами, содержащими в молекуле основные и кислотные центры, взаимное расположение которых обуславливает образование устойчивых хелатных циклов при координации с ионами металлов. Полидентатный характер лигандов-комплексонов позволяет получать в водных растворах с большинством металлов Периодической системы огромное количество высокоустойчивых комплексов разнообразных как по составу, так и по форме циклических структур. Первыми и наиболее изученными представителями комплексонов являются полиаминополикарбоновые кислоты, в которых иминодиацетатные фрагменты (NHCH_2COOH) связаны с алифатическими и ароматическими радикалами: иминодиуксусная, метилиминодиуксус-

ная, нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная, этилендиаминдиантарная кислоты. Помимо классических полиаминокарбоксилатов синтезированы и широко изучаются так называемые "модифицированные" комплексоны, содержащие вместо ацетатных другие кислотные группы (карбоксиалкильные, алкилфосфоновые, алкилсульфоновые, алкиларсоновые) или другие основные гетероатомы (S, P, Se, N, O) в углеводородной цепи (диэтилентриаминпентауксусная, иминодиметилфосфоновая, оксиэтилендиаминдиметилфосфоновая, нитрилотриметилфосфоновая, этилендиаминдиметилфосфоновая, тиоди(2аминоэтил)-тетрауксусная, меркаптоэтил-амин-S,N,N-триуксусная кислоты), что приводит к повышению кислотности комплексонов и увеличению их потенциальной дентатности [1–7]. Главная специфика комплексонов как лигандов, обеспечивающая действенность при связывании катионов, заключается в сочетании гибкости и определенных геометрических ограничений в координировании, разных в зависимости от со-

© Е.К.Трунова, А.В.Шовковая, 2016

става комплексона. Прочность образуемых ими комплексов определяется, с одной стороны, высокой ковалентностью связей с металлом (природой активных центров комплексона в сочетании с электронной структурой металла), а с другой стороны, комплементарностью лигандного контура комплексона соответствующему катиону, то есть чисто геометрическим фактором. Характерной особенностью комплексонов как лигандов является их мультидентатность за счет наличия в молекуле нескольких функциональных электронодонорных групп, часть из которых имеет кислотную, а часть — основную природу, что обуславливает большой диапазон комплексообразующих свойств и избирательность разного типа комплексонов к координированию катионов различной природы, проявляющим сродство к донорным атомам лигандов.

Общая характеристика аминокарбокси-фосфоновых комплексонов

Одним из путей целенаправленной модификации молекул классических аминокарбоксильных комплексонов алифатического ряда является включение в их молекулу второй кислотной группы — фосфоновой, структурно-химические свойства которой существенно отличаются от аналогичных характеристик карбоксильной группы, что приводит к изменению строения и свойств как самих комплексонов, так и комплексов на их основе. Из таких модифицированных комплексонов первое место по своей значимости занимают аминокарбоксифосфоновые кислоты (АКФК), которые объединяют свойства аминокарбоновых и аминокислот, образуют большее количество более устойчивых протонированных комплексов по сравнению с их карбоксил- или фосфорсодержащими аналогами за счет образования дополнительных хелатных циклов [1, 8–11]. Специфичность строения ами-

нокарбоксифосфоновых кислот обусловлена наличием в их молекуле у донорного атома азота двух различных типов ацидогрупп (карбоксильной COOH и фосфоновой PO_3H_2), которые отличаются основностью, зарядом, электронодонорной способностью, стереохимией и размером, что позволяет получать большой набор металлокомплексов в растворах и полиядерные структуры необычного строения в твердом состоянии.

Основными представителями аминокарбоксифосфоновых комплексонов являются производные глицина (табл. 1): фосфометилглицин (глипосат, H_3PMG), фосфометилиминодиуксусная кислота (H_4PMIDA), бисфосфометилглицин (H_5BPMG), фосфометиламиноянтарная (H_4PMAS), бис(фосфометил)аминоянтарная (H_6BPMAS) кислоты [11–22].

Аминокарбоксифосфоновые комплексоны — слабые полиосновные кислоты, молекулы которых как в растворах (в сильнокислой среде при $\text{pH} \leq 2$), так и в твердом состоянии, находятся в виде биполярных ионов: протон фосфоновой группы отщепляется и лока-

Т а б л и ц а 1

Состав и структурные формулы аминокарбоксифосфоновых комплексонов

Кислота	Условное обозначение	Структурная формула	Литература
Фосфометилглицин (глипосат)	H_3PMG	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	[7] [12]
Фосфометилиминодиуксусная кислота	H_4PMIDA	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	[12] [25]
Бисфосфометилглицин	H_5BPMG	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	[15] [16]
Фосфометиламиноянтарная кислота	H_4PMAS	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	[11]
Бисфосфометиламиноянтарная кислота	H_6BPMAS	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	[17]

Таблица 2

Константы кислотной диссоциации аминокарбоксифосфоновых кислот (25 °C, $\mu = 0.1$)

Кислота	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	Литература
H ₃ PMG	2.88	5.66	9.96			[18]
	2.22	5.46	10.14			[19]
	2.13	5.37	10.03			[20]
	2.27	5.58	10.25			[21]
	1.77	5.08	9.76			[22]
	2.53	5.68	10.25			[23]
	1.88	5.37	10.03			[24]
	2.20	5.39	10.02			[25]
H ₄ PMIDA	2.23	5.46	10.14			[26]
	≈1.40	2.33	5.52	10.52		[25]
	1.48	2.30	5.55	10.11		[27]
	1.88	2.29	5.56	10.60		[28]
	1.70	2.31	5.62	10.74		[29]
H ₄ PMAS	2.82	3.89	5.58	10.24		[11]
H ₅ BPMG	1.70	2.00	5.10	6.45	10.98	[16]
	1.73	2.00	5.01	6.37	10.80	[15]
	≈1	2.09	4.96	6.38	11.44	[25]
	1.86	2.17	4.95	6.32	10.91	[28]
	1.10	2.07	5.02	6.41	11.80	[29]
	1.70	2.00	5.10	6.45	10.98	[30]
	1.63	1.95	5.06	6.41	10.82	[31]
H ₆ BPMAS	0.70	2.05	5.70	5.70	11.10	[32]
	1.46	2.42	3.47	5.17	6.58*	[17]

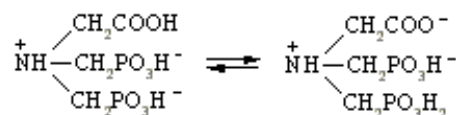
* pK₆ = 10.48.

лизуется на аминогруппе. Значения логарифмов констант диссоциации аминокарбоксифосфонатов (табл. 2), определенные различными методами и различными авторами, удовлетворительно согласуются между собой. При диссоциации аминокарбоксифосфонатов первой депротонируется фосфоновая группа, что подтверждено методами РСА, ЯМР, ИК-спектроскопией [7, 16, 22, 26, 33–39].

Например, диссоциация простейшего представителя АКФК фосфометилглицина происходит по схеме 1.

Более сложные по строению комплексоны, такие как фосфометиламиноянтарная кислота, с повышением pH депротонируются аналогично с образованием разнопротонированных форм — H₃PMAS[−] (pH 1–6), H₂PMAS^{2−} (pH 2.5–7.5) и HPMAS^{3−} (pH 3.5–12) [11, 40] (схема 2).

Лишь в работе [16] при исследовании механизма кислотной диссоциации бис(фосфометил)глицина высказано предположение об одновременной диссоциации карбоксильной и фосфоновой групп с равновесием двух форм:



Однако данный вывод не получил подтверждения в работах других авторов с применением иных методов исследования.

Установлено, что диссоциация аминокарбоксифосфоновых кислот влияет на поглощение их растворов в УФ-области (200–300 нм) [41, 42]. Так, для растворов H₃PMG и H₄PMAS показано bathochromное смещение максимума поглощения и увеличение молярного коэффициента экстинкции (ϵ_{max}) при повышении pH вследствие того, что дополнительная незанятая пара электронов в аминокарбоксифосфоновом фрагменте АКФК выступает как ауксохромная группа, степень протонирования которой влияет на возможность $n \rightarrow \pi^*$ перехода.

В целом же функциональные группы, входящие в состав смешанных комплексонов, можно расположить в ряд, отвечающий снижению склонности к депротонированию в условиях конкуренции кислотных групп: CH₂PO₃H₂ > CH₂COOH > CH₂CH₂COOH > CH₂CH₂OH. Необходи-

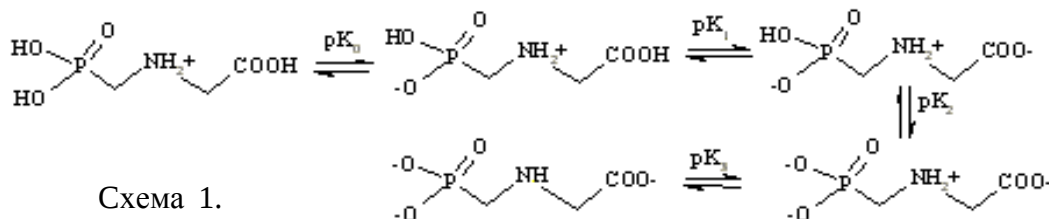
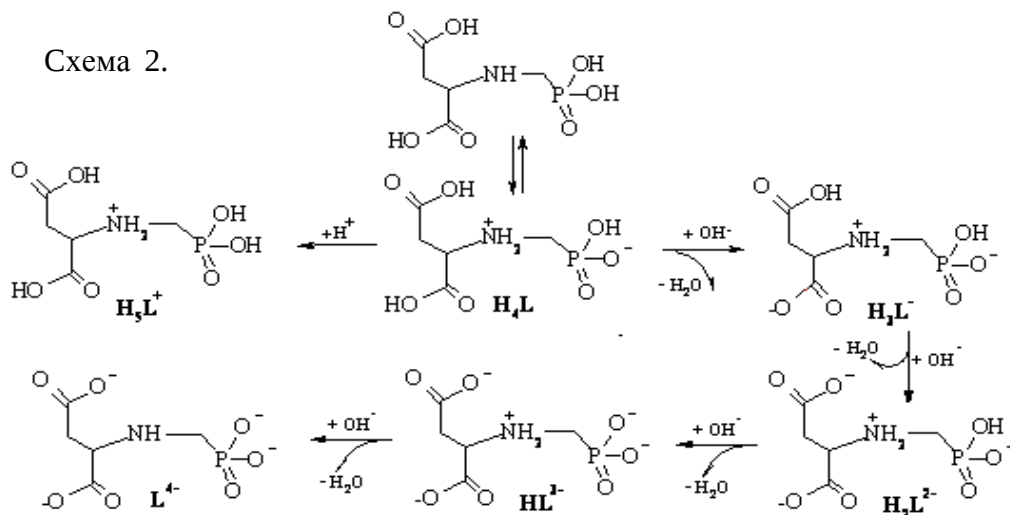
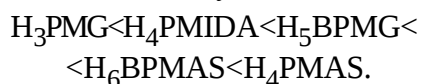


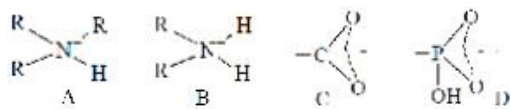
Схема 2.



мо отметить, что с увеличением основности кислот и изменением характера кислотных групп прочность связи NH^+ увеличивается в ряду:

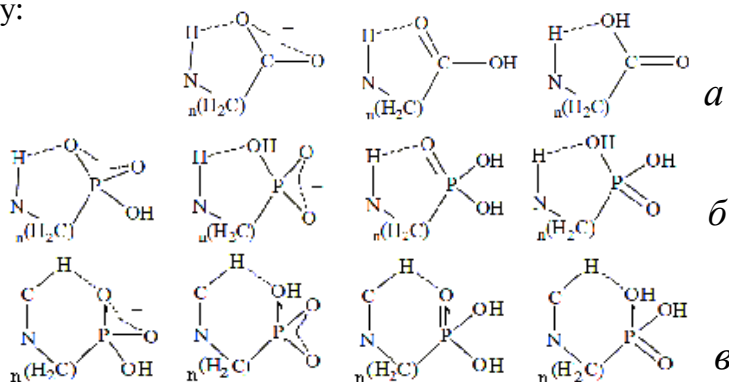


Имеющиеся данные ИК-, ЯМР- (^1H , ^{31}P , ^{13}C) спектроскопических и рентгеноструктурных исследований показывают, что для всех аминокарбоксифосфоновых кислот общим является существование их молекул в растворах и твердом состоянии в виде цвиттер-иона с положительным зарядом на аммонийных узлах (положительно заряженные центры А или В на кватернизованном атоме азота) и отрицательным зарядом на одной из депротонированной кислотной (карбоксилатной или фосфонатной) группе (отрицательные кислотные центры С или D) [1, 7, 35]:

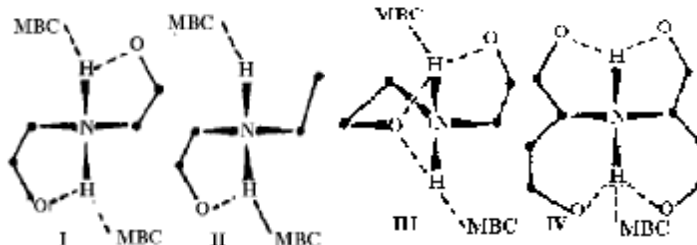


Присутствие кватернизованного атома азота и отрицательно заряженных кислородных атомов ацидогрупп в АКФК повышает их склонность к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей (ВВС и МВС соответственно) типа $\text{NH}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, за счет которых образуются мононитрило-Н-циклы следующих типов [5, 43–47]: нитрилокарбоксильные (а), ами-

ноалкилфосфоновые (б) и циклы со слабой водородной связью $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (в):



Наиболее устойчивыми являются аминокарбоксифосфоновые Н-циклы с участием атомов кислорода фосфоновых групп в качестве акцепторов протонов, в которых каждый атом водорода образует по одному Н-циклу и по одной МВС (I, II). Появление в молекулах комплексонов дополнительных протонированных пропионатных групп дает возможность замыкания еще одного или двух нитрилокарбоксильных Н-циклов (III, IV):



При этом ВВС более слабые, чем в аминокарбоксилатных комплексах, поскольку ВВС типа $N-H\cdots O-P$ существенно слабее, чем ВВС $N\cdots O-C$, то есть образование Н-циклов на основе внутримолекулярных взаимодействий $N-H\cdots O$ с карбоксильными атомами кислорода носит вторичный характер. По этой же причине в смешанных комплексах МВС значительно прочнее вследствие увеличения атомов водорода при атоме азота и понижении их способности к воздействию на атомы кислорода, что усиливает конкурентоспособность МВС [33, 48, 49]. Именно слабость ВВС приводит к разнообразию стехиометрии молекул класса смешанных комплексов. Молекулы обладают конформационной нежесткостью и легко меняют конформацию под влиянием МВС. Нитрилокарбоксилатные Н-циклы представляют собой потенциальные матрицы, которые программируют места координации катиона металла в хелате при комплексообразовании и формирование соответствующей структуры комплексов.

Однако при исследовании комплексов методом РСА показано, что фосфоновые группы, в отличие от карбоксильных, менее склонны к формированию внутримолекулярных водородных связей, при этом образование аминокарбоксифосфоновых Н-циклов можно принять только условно, вследствие увеличения расстояния $N-H\cdots O-P$ до 2.48–2.92 Å (например, в H_3PMG — 2.77 Å) [7, 45]. Поэтому авторы работы [35] считают, что, вероятно, не следует ожидать близкой аналогии между строением аминокарбоксифосфонового комплекса и комплексата металла на его основе.

Конформационное поведение комплексов определяется, прежде всего, рН растворов, значения которых кардинально изменяют полярность функциональных групп в ходе ступенчатой диссоциации. При этом необходимо учитывать как взаимное отталкивание ионизированных ацидогрупп, так и кулоновское уп-

рочение водородных связей, образованных диссоциированными кислотными группами. Так, для растворов фосфометилглицина при изучении зависимости изменения величин химических сдвигов (δ) от кислотности среды показано, что с повышением рН происходит смена экранирования ядер ^{31}P , ^{13}C и 1H при последовательной диссоциации функциональных групп H_2PMG и слабopольное смещение сигналов ^{31}P и ^{13}C вследствие изменения углов $C-P-O$, $C-N-C$, $C-C-O$ (рис. 1). При низких рН наблюдается дезэкранирование ядер фосфора, протонов соседней CH_2 -группы и экранирование ядер углерода в фрагменте $N-CH_2-P$, что свидетельствует о существовании формы H_4PMG^+ . Соответствующие эффекты дезэкранирования атомов углерода в группах $COOH$ и CH_2COOH , а также экранирование ядер ^{31}P наблюдаются при депротонировании $COOH$ (рD~2) и PO_3H -группы (рD~5.5). Последним диссоциирует протон кватернизованного атома азота N^+H_2 (смещение сигналов δ_C , δ_P в слабое, а δ_H — в сильное поле). Таким образом, для фосфометилглицина возможно существование низкоэнергетических стабильных конформеров, в кото-

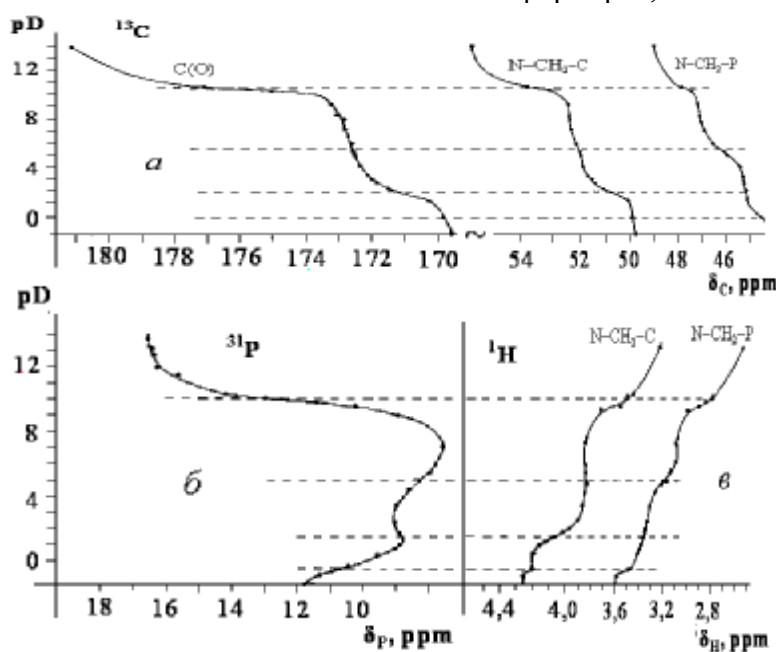


Рис. 1. Зависимость δ_C (а), δ_P (б), δ_H (в) от рD для растворов фосфометилглицина в D_2O [37].

рых образуются внутримолекулярные Н-связи. В сильноокислых ($\text{pH} \sim 0$) средах существуют линейные конформации H_3PMG , а в сильнощелочных ($\text{pH} > 11.5$) преобладает “свернутая” конформация с образованием Н-связи между атомами кислорода карбоксильной, фосфоновой и NH-групп комплекса [26, 50].

Для фосфометиламиноянтарной кислоты в работах [51–53] рассмотрено строение конформеров в проекциях Ньюмена с учетом максимального удаления отрицательно заряженных кислотных групп. Так, при изменении угла кручения поворота вокруг связи C–C аспарагинового фрагмента H_4PMAS возникают три заторможенные конформации молекулы комплекса, соответствующие минимуму энергии (рис. 2). В сильноокислой среде ацидогруппы

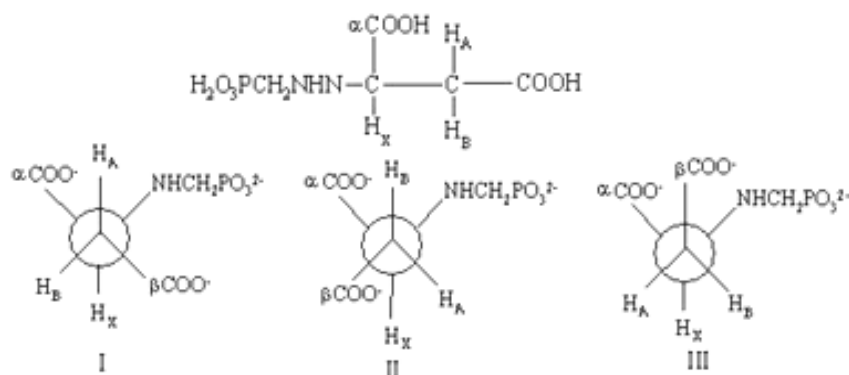
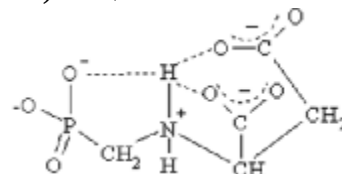


Рис. 2. Проекция Ньюмена для трех заторможенных конформеров H_4PMAS .

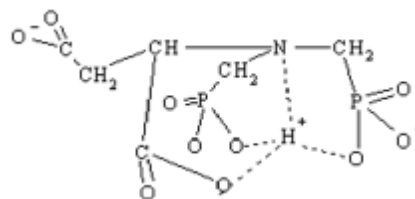
пытаются занять наиболее отдаленную друг от друга позицию, где их взаимное влияние минимально, поэтому реализуется конформация I с транс-положением $\alpha\text{-COOH}$ и $\beta\text{-COOH}$. При повышении pH более стабильной становится конформация II, в которой создаются благоприятные пространственные условия для обмена протона между α - и β -карбоксильными группами (H_3L^- -анион). При изменении угла OOC-CH-CH_2 происходит сближение функциональных групп H_4PMAS , что приводит к образованию конформера III. Несмотря на близость всех отрицательно заряженных кислотных групп, стабилизация конформеров комплекса происходит за счет быстрого обмена протона между всеми функциональными груп-

пами (NH- , $-\text{PO}_3^{2-}$, α - и $\beta\text{-COO-}$ группами) с формированием двух 5-членных (аминофосфонового, глицинового) и одного 6-членного (β -аланинового) Н-циклов:



Такая структура соответствует “свернутой” конформации молекулы H_4PMAS , в которой донорные атомы объединены делокализованным между ними протоном и готовы для координации ионами металлов [11, 52].

С увеличением числа фосфоновых групп возрастает как стабильность уже образованных хелатных Н-циклов, так и их количество. В молекуле бисфосфометиламиноянтарной кислоты наличие дополнительной фосфоновой группы приводит к увеличению ее конформационной лабильности, обусловленной образованием дополнительных внутри- и межмолекулярных водородных связей, и для монопротонированного аниона $\text{H}_2\text{BPMAS}^{5-}$ предпочтительным становится конформер поданного типа, в котором протон удерживает 4 донорные группы, образуя компактную координационно-активную область:



Кислотные группы, которые не принимают участия в ВВС, образуют МВС с соседними молекулами BPMAS или растворителя (H_2O). Следует отметить, что для всех аминокарбоксифосфоновых комплексов наиболее устойчивым является фосфоглициновый цикл, который разрушается только в кислой среде.

Координационные соединения на основе аминокарбоксифосфоновых кислот

Данные о строении комплексонов позволяют прогнозировать строение их комплексонатов. Однако, поскольку энергетические барьеры, связанные с перераспределением внутримолекулярных Н-связей или изменением взаимной ориентации Н-циклов, небольшие, вполне возможна перестройка таких блоков при комплексообразовании данного лиганда с различными металлами. На основе конформационного анализа молекул аминокарбоксифосфоновых кислот можно предложить способы их координации при комплексообразовании с металлами при различных значениях pH: в сильнокислых растворах происходит монодентатная координация или образование одного хелатного цикла (глициновый, β -аланиновый или аминокарбоксифосфоновый); в области pH 2–5 вероятно замыкание двух сопряженных по азоту металлоциклов; при pH > 6 происходит тридентатно-циклическая координация ионов металлов с образованием β -аланиннатных циклов.

Комплексонаты металлов, как правило, имеют в своей структуре несколько хелатных циклов, образованных в результате присоединения катиона к двум или более донорным атомам, принадлежащих одной молекуле комплексона. Следует отметить, что в комплексонатах могут образовываться циклы, включающие одновременно координационные связи металл–лиганд и водородные связи (не более двух независимых). При этом могут возникать внутри- или межмолекулярные водородные связи, включающие в качестве донора протона любой протонированный атом, обладающий протон-донорными свойствами, например атом Н гидроксигрупп, а в качестве акцептора — любой атом, обладающий акцепторными свойствами, например атом О координированной функциональной группы. Структура таких внутримолекулярных (I, II) и межмолекулярных (III) водородных металлоциклов (или М, Н-циклов) приведена на схеме 3.

Координационные соединения на основе модифицированных комплексонов по сравнению с аминокарбоксильными комплексонатами характеризуются большей устойчивостью и стереохимическим разнообразием за счет допол-

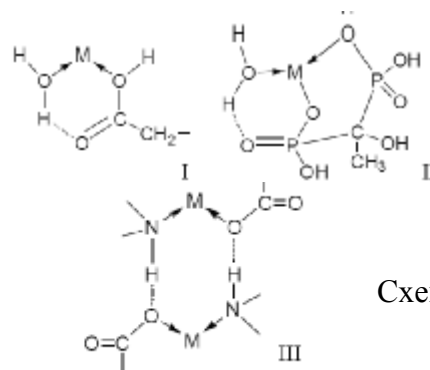
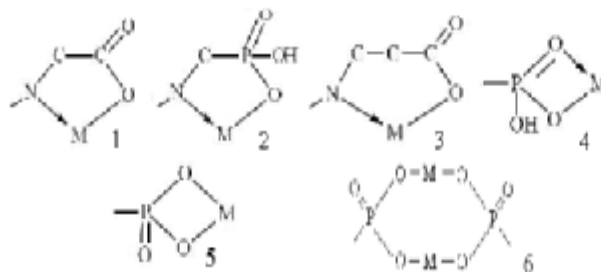


Схема 3.

нительных хелатных циклов с фосфоновой группировкой, которая обладает большим количеством протонированных форм (PO_3^{2-} , PO_3H^- , PO_3H_2), имеет повышенную дентатность и отличается стерическими особенностями (искаженный тетраэдр с осью симметрии третьего порядка) по сравнению с плоским карбоксилат-ионом. При взаимодействии АКФК с катионами могут образовываться различные по составу и структуре комплексы, в которых лиганд координируется к металлу моно- (COO^- или PO_3^{2-}), би- (COO^- и PO_3^{2-}) или тридентатно (COO^- , PO_3^{2-} и NH) с формированием хелатных металлоциклов [7, 35]:



Наиболее устойчивыми являются 5-членные циклы — глициновый (1) и аминокетилфосфоновый (2), менее устойчивым — 6-членный аланиновый цикл (3) и еще менее — 4-членные циклы (4, 5). Последние образуются в кристаллах и не зафиксированы в водных растворах. В полиядерных комплексах возможно образование или 8-членного цикла, в котором по крайней мере два иона металла координированы четырьмя атомами кислорода двух фосфоновых групп (6), или сетчатого полимера с разветвленной системой водородных связей за счет мостиковой функции PO_3H_2 -группы. Увеличение дентатности комплексона приводит к возрастанию чис-

ла образующихся циклов, приходящихся на один катион металла, что и увеличивает устойчивость образуемых хелатов вплоть до реализации максимальной координационной емкости катиона.

Комплексы 3d-металлов с аминокарбоксифосфонатами в водных растворах. Аминокарбоксифосфоновые комплексы как в растворах, так и в кристаллах наиболее изучены для 3d-металлов. Причем количество работ по исследованию комплексов в растворах весьма ограничено [17, 19, 27, 29, 31, 46, 51, 54–56]. В табл. 3 приведены состав и устойчивость эквимольных комплексов с АКФК. При соотношении концентраций металл : лиганд = 1:1 в зависимости от значения pH в водных растворах могут быть получены протонированные MH_nL , нормальные ML или гидроксокомплексы $M(OH)L$. Если в сильнокислой среде аминокарбоксифосфоновые комплексоны не проявляют хелатообразующих свойств, то с повышением pH образуются устойчивые протонированные металлокомплексы, которые существуют в достаточно широком кислотном диапазоне (pH 2–6), что не характерно для карбоксилсодержащих аналогов. Следует отметить, что устойчивость протонированных смешанных комплексов в некоторых случаях близка к таковой для нормальных аминокарбоксилатов. Практически для всех комплексонов устойчивость аминокарбоксифосфонатов возрастает с увеличением порядкового номера центрального атома и согласуется с рядом Ирвинга–Уильямса: $Cu^{2+} > Zn^{2+} \geq Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ [8, 19, 27], при этом устойчивость комплексов возрастает с увеличением числа фосфоновых групп [19, 29, 31, 47, 57]. Максимальную устойчивость среди двухзарядных ионов переходных 3d-металлов имеют комп-

лексы меди (II). Очевидно, по мере формирования внешней 3d-оболочки координационные связи M–N упрочняются и достигают максимума по завершении этой структуры.

Устойчивость нормальных комплексов на 4–5 порядков превышает таковую для монопротонированных, что обусловлено образованием связи катиона одновременно с атомами кислорода и азота аминокарбоксифосфоновых лигандов и появлением дополнительных хелатных циклов.

С увеличением числа фосфоновых групп комплексообразующие свойства АКФК прогнозируемо растут. В работе [10] на основе анализа величин констант образования (β) наглядно

Т а б л и ц а 3

Состав и константы устойчивости комплексов 3d-металлов с аминокарбоксифосфоновыми комплексонами (25 °C, $\mu = 0.1$)

Комплексоны	Состав комплекса	Ион 3d-металла/ $\lg K_{уст}$						Литература
		Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	
H ₃ PMG	MHL	5.47	6.87	7.23	8.10	11.93	7.99	[19]
	ML	12.30	12.79	12.59	13.36	15.85	8.74	
	ML ₂	7.80	11.18	11.12	12.25	16.02	11.69	
H ₄ PMIDA	MH ₂ L	4.60	3.60	2.90	2.40	2.20	2.10	[29]
	MHL	5.89	5.45	5.24	5.46	4.72	4.78	
	ML	9.80	11.60	11.90	13.20	15.30	12.36	
		8.12	9.86	10.82	11.36	14.08	11.55	
H ₄ PMAS	M(OH)L	2.70	—	2.50	3.00	3.90	3.30	[29]
	MH ₂ L	3.72	—	7.15	7.93	10.57	8.24	
	MHL	9.15	—	12.47	12.72	15.67	13.09	
	ML	16.59	—	17.67	18.96	21.60	19.32	
	M(OH)L	—	—	17.45	18.12	21.12	—	
H ₅ BPMG	MH ₄ L					3.18		[31]
	MH ₃ L	3.10				2.80	2.70	
	MH ₂ L	4.77	4.56	4.49	4.88	3.78	4.22	[29]
	MHL	6.73	6.14	5.52	6.45	5.47	5.25	
		4.75		6.60	7.04	8.56	8.18	[29]
	ML	9.90	11.90	13.00	12.60	16.50	14.46	
		8.49		12.48	11.69	15.75	13.48	[31]
H ₆ BPMAS	M(OH)L	2.60	4.10	2.70	3.00	3.10	2.60	
	MH ₄ L	—		2.09	2.13	2.20	—	[17]
	MH ₃ L	—		4.49	4.71	5.46	—	
	MH ₂ L	—		12.49	12.75	13.63	—	
	MHL	—		15.66	15.24	16.09	—	
	ML	—		19.90	19.08	20.44	—	
	ML(OH)	—		18.04	17.95	19.08	—	

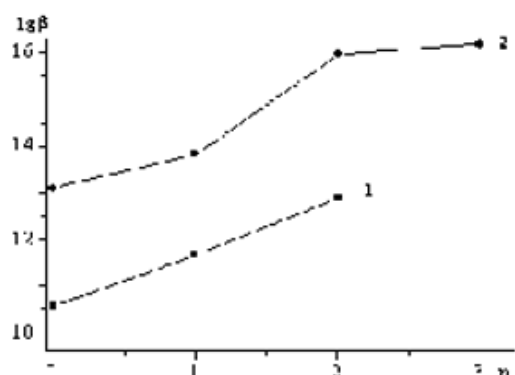
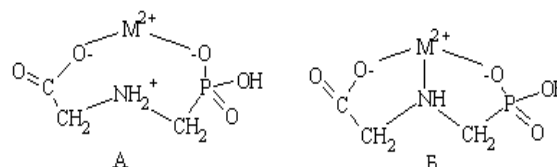


Рис. 3. Значения $\lg\beta$ нормальных комплексов Cu(II) в зависимости от числа фосфоновых групп (n): производные иминодиуксусной $\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_n(\text{CH}_2\text{COOH})_{2-n}$ (1) и нитрилотриуксусной $\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_n(\text{CH}_2\text{COOH})_{3-n}$ (2) кислот.

показано влияние числа фосфоновых групп лиганда на устойчивость комплексов для депротонированных комплексонов меди (рис. 3). Фактически прямолинейный рост значений $\lg\beta$ обусловлен насыщением координационной сферы ц.а. и стерическими особенностями фосфоновой группы (исключая металлокомплексы с H_5BPMG и H_6NTP , которые имеют близкие значения констант образования). Следует отметить, что возрастание устойчивости соединений несколько меньше ожидаемого роста основности донорных кислотных групп, поскольку замена COO^- на PO_3^{2-} приводит к увеличению электростатических и стерических препятствий при комплексообразовании. В результате фосфоновые комплексоны, по сравнению с их карбоксильными аналогами, образуют металлокомплексы с сильно деформированной октаэдрической геометрией центрального атома, что показано на примере аминокарбоксилатов меди [24]. Образование более устойчивых комплексов вследствие увеличения дентатности лиганда при замене карбоксильной группы на фосфоновую характерно для комплексов Fe(III) и Cu(II) [10, 16, 58].

При комплексообразовании в кислой среде в молекулах АКФК возникает конкуренция кислотных групп (фосфоновой и карбоксильной), следствием чего могут быть разнообразные изомеры комплексов, в которых лиганд взаимодействует с катионами моно- (COO^- или PO_3^{2-})

или бидентатно (COO^- и PO_3^{2-}), образуя в последнем случае 8-членный хелатный цикл (А). С увеличением pH NH-группа депротонируется и в нормальных комплексонатах происходит перестройка комплекса с реализацией сопряженной системы двух 5-членных хелатных циклов (Б) [44]:



Катионы, имеющие малое сродство к азоту, могут не образовывать связь M-N , координация происходит только через карбоксильную и фосфоновую группы, а аминогруппа остается протонированной (например, эквимольный фосфометилглицинат Fe(III)) [22, 59]. Однако для ионов металлов, имеющих высокое сродство к азоту, возможно образование связи металл-азот уже в протонированных комплексах, в которых протон остается на фосфоновой группе. Например, эквимольные фосфометилглицинаты меди и никеля состава M(HPMG) и M(PMG)^- ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$) имеют одинаковое строение координационного узла с разницей в протонировании фосфоновой группы [29].

Наибольшее разнообразие комплексных форм зафиксировано для аминокарбокси-фосфононатов меди. В многочисленных работах ([20, 24, 31, 39, 44, 46, 60]) показано, что в системе Cu^{2+} — H_3PMG ($2.5 \leq \text{pH} \leq 10.5$) образуются достаточно устойчивые, по-разному протонированные комплексы состава $\text{Cu(H}_2\text{PMG)}^+$, Cu(HPMG) , $\text{Cu(HPMG)(PMG)}^{3-}$, Cu(PMG)^- , $\text{Cu}_2(\text{PMG})^+$, Cu(HPMG)_2^{2-} , $\text{Cu(H}_2\text{PMG)(HPMG)}^-$, Cu(PMG)_2^{4-} , Cu(PMG)(OH)^{2-} . По данным ЭСП для эквимольных фосфометилглицинатов меди определено ближайшее окружение Cu^{2+} в экваториальной плоскости координационного полиэдра и предположено образование тридентатно координированного комплекса (*fac*-изомер Cu(PMG)^-) с аксиальной координацией фосфоновой группы [44, 61, 62] (схема (4)).

Что касается строения бискомплекса Cu(PMG)_2^{4-} , то в литературе существуют определен-

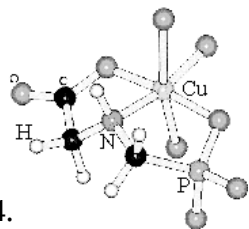


Схема 4.

ные разногласия о включении в координацию атома азота второй молекулы PMG и расположения донорных групп в аксиальных и экваториальных позициях октаэдра [24, 39, 44, 58, 60]. В работе [58] на основании анализа данных ЭПР-, ИК- и EXAFS-спектроскопии показано наличие двух аминных атомов азота и двух атомов кислорода карбоксильных групп в экваториальной плоскости октаэдра. Высказана гипотеза [39] об образовании в системе $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_3\text{PMG}$ изомерной смеси комплексов, имеющих различное расположение донорных атомов в координационном полиэдре (аналогично данным [63] при изучении бискомплексов Co(III) с фосфонометилглицином). А вот для комплексов Ni(HPMG) и Ni(PMG)^- в силу невысоких значений λ_{max} установить гипотетическое строение внутренней координационной сферы не удалось, однако близость значений λ_{max} (~ 650 нм) позволяет предположить, что эти комплексы имеют аналогичную структуру, отличающуюся от структуры Ni(PMG)_2^{4-} ($\lambda_{\text{max}} = 610$ нм) за счет изменения в последнем ближнего окружения Ni^{2+} донорными группами фосфонометилглицина [62].

Мнения большинства исследователей относительно строения аминокарбоксифосфонатов в растворах совпадают — в хелатах реализуются два (H_3PMG) или три (H_4PMIDA , H_5BPMG) 5-членных цикла. Противоречия возникают относительно геометрических позиций фосфоновой и карбоксильной группы в комплексах. Так, по мнению авторов [27] в фосфометилглицилате Ni(II) фосфоновая группа находится в экваториальной плоскости октаэдра (рис. 4, *a*), тогда как для аминокарбоксифосфонатов с большим числом H_2PO_3 -групп более вероятно расположение фосфонатной группы в аксиальных позициях координационного полиэдра (рис. 4, *б, в*). Однако исследователи считают [29], что большая устойчивость

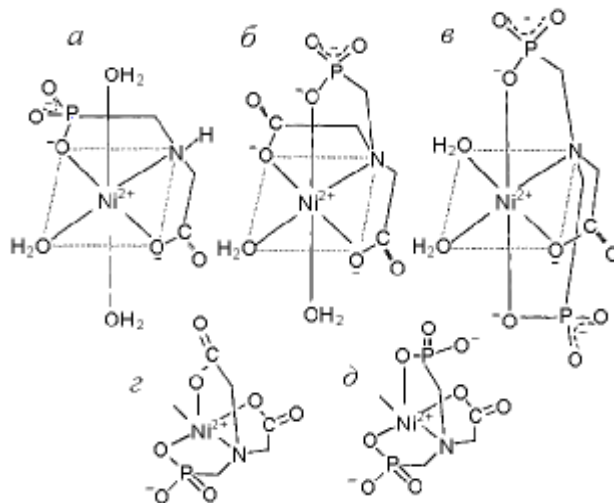


Рис. 4. Вероятное строение нормальных комплексов Ni^{2+} с H_2PMG (а), H_4PMIDA (б, в), H_2BPMG (г, д).

комплексов Ni(II) с H₄PMIDA по сравнению с H₅BPMG связана именно с аксиально расположенной карбоксильной группой (рис. 4, з, д).

По всей видимости, подобные противоречия относительно строения комплексов обусловлены ограниченностью методов исследования в растворе и выводы о структуре аминокарбоксифосфонатов можно считать вероятными, но не доказанными.

При исследовании комплексобразования $3d$ -металлов с фосфонометиламинаойнтарной кислотой в растворах установлено, что в зависимости от pH, концентрации и соотношения $M : H_4PMAS$ (1:1, 1:2, 2:1) образуются комплексы разного лигандного и/или металлического состава $M_n(H_mPMAS)_q(OH)_p$ ($n = 1, 2$; $m = 3-0$; $q = 1, 2$; $p = 0-2$), отличающиеся степенью протонирования H_4PMAS [11, 54–56]. По мере депротонирования H_4PMAS происходит переход от бидентатного связывания лиганда к тетраденатной координации с образованием устойчивых хелатных металлоциклов: трех — в эквимоллярных комплексах (глицинового (1), аминокислотного (3) и β -аланинового (2), рис. 5, а) и четырех — в бискомплексах (двух 5-членных аминокислотных (2, 3) и двух 5-членных глициновых (1, 4), рис. 5, б). В последнем случае координации ионов металлов через α -карбоксылную группу H_4PMAS совпадает со строением бискомплексов $3d$ -металлов с эти-

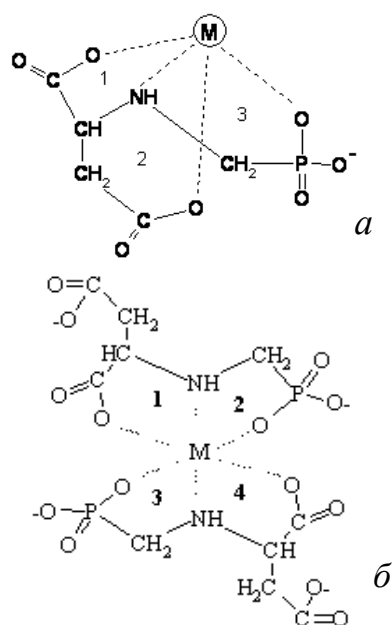


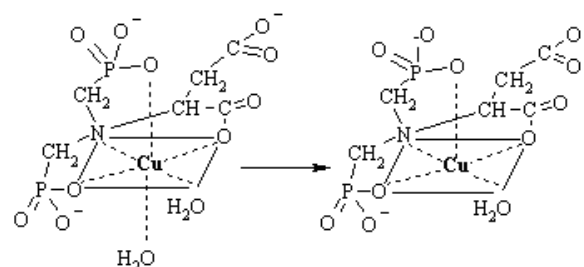
Рис. 5. Строение эквимольного (а) и бискомплекса (б) 3d-металлов с фосфометиласпаргиновой кислотой в растворах.

лендиаминдиантарной кислотой, в которых катион координируется аспарагиновыми фрагментами двух молекул лиганда [64].

Если сравнить $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов переходных металлов с H_4PMAS и ее изомерным аналогом фосфометилиминоуксусной кислотой, то оказывается, что фосфометиламиносукцинаты существенно устойчивее, особенно в случае моно- и депротонированных соединений (табл. 3), что, скорее всего, связано со строением лигандов. Асимметричность молекулы H_4PMAS обеспечивает более широкий набор координационных возможностей, наиболее полно удовлетворяющих пространственным требованиям иона-комплексобразователя. Вероятно, что в монопротонированных и нормальных комплексах с H_4PMAS в экваториальной позиции координационного узла будут находиться атом азота NH-группы и атомы кислорода α -карбоксильной и фосфоновой групп, а в комплексах с H_4PMIDA атом азота координирован только в случае среднего комплекса, а фосфоновый атом кислорода, в силу жесткости связи $\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$, находится в аксиальной позиции [29, 54].

Комплексы переходных металлов с H_6BPMAS исследованы мало и, в основном, в раст-

воре в зависимости от pH [17]. Для ионов Cu (II), Co (II), Ni (II) установлено образование соединений общей формулы $[\text{M}(\text{H}_n\text{BPMAS})(\text{OH})_m]$ ($n = 4-0$, $m = 1-0$), в которых катионы находятся в искаженном октаэдрическом окружении. Детальный анализ ЕСП для системы Cu (II)— H_6BPMAS позволил предположить, что с повышением pH (≥ 6) происходит существенное искривление геометрии координационного окружения, что не исключает возможности перестройки координационного полиэдра и образования пятикоординированных комплексов:



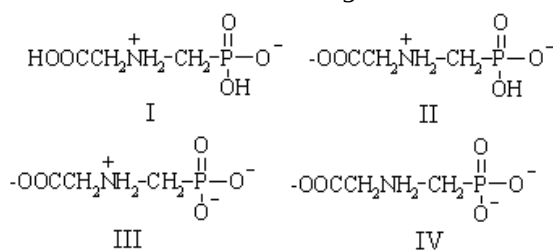
Аналогичная картина наблюдалась и для аминокарбокси-фосфонатов меди с H_5BPMG и $\text{H}_4\text{P-MIDA}$, координационный узел в которых при высоких pH имел форму искаженной квадратной пирамиды за счет экранирования шестого координационного места донорными группами лигандов в результате сильного отталкивания негативно заряженных ацидогрупп [20, 24].

Аминокарбокси-фосфонаты 3d-металлов в твердом состоянии. Несмотря на большое разнообразие форм комплексов, находящихся в растворе, в момент кристаллизации в твердую фазу может переходить только одна из них, претерпевая при этом искажения своей геометрии в соответствии с требованиями оптимальной упаковки в кристаллической решетке. Поэтому не менее важной является задача определения свойств и структуры комплексонатов в твердом виде.

Методами СДО, термогравиметрии и ИК-спектроскопии достаточно подробно исследованы аминокарбокси-фосфонаты 3d-металлов в твердом состоянии для H_3PMG [65, 66], $\text{H}_4\text{P-MAS}$ [67] и лишь незначительное количество — для H_4PMIDA и H_5BPMG [23, 68]. В общем систематических исследований твердых комплексонатов проведено мало, большинство из используемых методов рассматриваются как

дополнительные при рентгеноструктурных исследованиях комплексов.

Впервые твердые комплексы эквимольного состава $[\text{Cu}(\text{HPMG}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CuO}$, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{PMG})]$, $[\text{Fe}(\text{PMG})]$ синтезированы и исследованы Субрамани и Хоггардом методами РФА и ИК-спектроскопии [65]. Детальное изучение разнопротонированных фосфонометилглицинов натрия в твердом состоянии проведено методом ИК-спектроскопии [69, 70], которое хорошо согласуется с данными, полученными для растворов [22]. Установлены особенности поглощения ИК-спектров по-разному протонированных форм H_3PMG :



Необходимо отметить, что для формы $\text{H}_4\text{P-MG}^+$ (I) колебания связи $\text{C}=\text{O}$ зарегистрированы только для недиссоциированной COOH -группы (1732 см^{-1}), которые исчезают в спектре H_2PMG^- (II) ($\text{pH } 3.5\text{--}5$). Колебания фосфоновой группы в спектрах всех соединений наблюдаются при 1192 и 1080 см^{-1} , которые вследствие многочисленных межмолекулярных водородных связей имеют меньшее разрешение, чем для формы I. Образование монопротонированной формы фосфонометилглицина ($\text{pH } 5.5\text{--}6$) приводит к уменьшению числа H -связей. Переход от ионной $-\text{PO}_3^{2-}$ к $-\text{PO}_3\text{H}_2$ -группы сопровождается меньшей разницей частот $\Delta\nu(\text{PO})$, чем в случае частот $\Delta\nu(\text{CO})$ при переходе от COO^- до COOH , что вызывает определенные трудности и ошибки в отнесении колебаний фосфоновой группы. Так, вследствие резонанса между $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{OH}$ -формами кислоты, в работе [71] неверно отнесены асимметричные и симметричные колебания связи $\text{P}-\text{O}$ при 1190 и 1094 см^{-1} . В спектре H_3PMG при $\text{pH } 8$ (форма IV) полностью исчезает полоса с максимумом при 1192 см^{-1} , тогда как интенсивность полосы поглощения при 1096 см^{-1} увеличивается. Таким образом, полоса погло-

щения при $\sim 1190 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой уменьшается с увеличением pH , соответствует валентному колебанию $\text{P}-\text{OH}$, а полоса при $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$ обусловлена колебанием связи $\text{P}-\text{O}^-$.

Характеристические полосы поглощения функциональных групп некоторых фосфонометиламиноглицинов приведены в табл. 4.

В отличие от ИК-спектра свободной $\text{H}_3\text{P-MG}$, полосы поглощения, отвечающие колебаниям PO_3^{2-} -группы в комплексах, становятся более широкими и расщепляются на большее число компонент, что вызывает определенные трудности в установлении моно- или бидентатной координации PO_3 -групп.

Показано, что для групп $\text{HN}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ характерны полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в области $1720\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$, для $\text{HN}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ — $1400\text{--}1420 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_s(\text{COO})$] и $1600\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{COO})$], а также $3000\text{--}3030 \text{ см}^{-1}$ [$\nu(\text{C}-\text{H})$] [18, 43, 72]. В работах [73–75] в ИК-спектрах аминометилфосфоновых кислот отнесены полосы колебания для групп: $\text{HN}^+\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$ — $1070\text{--}1090 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_s(\text{PO}_2)$], $1170\text{--}1190 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{PO}_2)$], $2990\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$ [$\nu(\text{C}-\text{H})$]; для $\text{HN}^+\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$ — $970\text{--}990 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_s(\text{PO}_3)$] и $1080\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{PO}_3)$], $2990\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$ [$\nu(\text{C}-\text{H})$]; для $\text{NC-H}_2\text{PO}_3^{2-}$ — $960\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_s(\text{PO}_3)$] и $1050\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{PO}_3)$]. Интенсивные полосы $\nu(\text{P}=\text{O})$ присутствуют при $1150\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$, протонированных фосфоновых групп — при $910\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$), $970\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{P}(\text{OH})_2$), $920\text{--}940 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_s(\text{P}-\text{OH})$).

В целом в комплексонатах АКФК вследствие комплексообразования колебания практически всех функциональных групп лиганда смещены в длинноволновую область спектра. При этом в ИК-спектрах комплексов, как правило, отсутствуют полосы валентных колебаний свободных COOH -групп ($1730\text{--}1715 \text{ см}^{-1}$), а полосы $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$, отвечающие монодентатно координированным карбоксильным группам, существенно интенсивнее и расщеплены. Высокое значение $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ свидетельствует о значительной степени ковалентности связи металла с карбоксилатными атомами кислорода [72]. Исчезновение в ИК-спектрах систем, содержащих аминокарбоксифосфоновые комплексоны, полосы $\nu(\text{P}=\text{O})$ и сме-

Таблица 4

Основные характеристические полосы поглощения (см^{-1}) некоторых комплексов 3d-металлов с фосфометилглицином (H_3L)

Соединение	Группа						Литература
	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	$\nu_s(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	$\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$	$\nu_s(\text{PO}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	
H_3L	1732	—	—	1558	1094		[23]
	1730			1560	1090, 1170	916	[59]
	1734			1563	1094, 1159	981	[65]
$[\text{CuL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1605	1371, 1575		1044, 1131		[66]
ZnHL	—	1618	1408	1560	1099, 1009		[23]
$\text{Na}[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1600		—	1129	975	[65]
$[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$	—	1621			1136	994	[65]
$[\text{FeOH}(\text{HL})] \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$	—	1632	1385	1563	1120, 1055	980	[59]
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{L})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	—	1622	1380	1596	1051, 1125	968	[59]

щение полос поглощения, характерных для координированных PO_3H и PO_3^{2-} групп (табл. 4), указывает на их участие в комплексообразовании с металлом. Следует отметить, что, например, для комплексов Na_2CoPMAS и Na_2NiPMAS интенсивность колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ и $\nu_s(\text{PO}_2)$ фосфоновой группы приблизительно одинаковая, тогда как в комплексе Na_2CuPMAS $\nu_s(\text{PO}_2)$ проявляется в виде “плеча”. Это может свидетельствовать о разной длине связи $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ в медном комплексонате, обусловленное, скорее всего, димерным строением данного комплекса, в котором фосфоновая группа играет роль мостика [67].

В ИК-спектрах комплексов в низкочастотной области наблюдаются полосы, отвечающие валентным колебаниям связей $\text{M}-\text{O}$ ($650-500 \text{ см}^{-1}$) и $\text{M}-\text{N}$ ($420-445 \text{ см}^{-1}$). Подтверждением образования координационной связи $\text{M}-\text{N}$ в комплексонатах могут служить валентные колебания связи $\text{C}-\text{N}$ в области около 3000 см^{-1} , соответствующие бетаиновому строению комплексонатов. Смещение $\nu(\text{CH})$ при координации лиганда на $20-50 \text{ см}^{-1}$ происходит в результате индукционного эффекта $\text{R} \rightarrow \text{C}-\text{NM}$. Поэтому на основании ИК-спектров можно однозначно

идентифицировать метилфосфоновые и ацетатные группы, связанные с протонированным или непротонированным атомом азота [1, 43, 72].

Таким образом, в отсутствие прямого рентгеноструктурного анализа применение ИК-спектроскопии позволяет получить достоверные данные о форме и способе координации функциональных групп аминокарбоксифосфонатов в металлокомплексах сравнительным анализом ИК-спектров комплексонатов и комплексонатов.

В отличие от аминокарбоксилатов, аминокарбоксифосфоновые кислоты достаточно трудно образуют монокристаллы, что, вероятно, связано с изменением растворимости комплексонатов при комплексообразовании. Для кристаллических аминокарбоксифосфонатов образование многочисленных внутримолекулярных циклов с водородными связями менее типично или они значительно слабее, чем для аминокарбоновых соединений. Аминокарбоксифосфонаты металлов, как правило, имеют в структурах несколько хелатных циклов, а участие функциональных групп лиганда в межмолекулярных донорно-акцепторных или водородных связях часто приводит к образованию одно-, двух- или трехмерных полимеров. Синтез таких соединений является перспективным для создания различных функциональных материалов. В целом структурные данные о кристаллических комплексонатах более обширны, чем для самих комплексонатов. Следует отметить, что большинство кристаллических структур описано для фосфометиламинодиацетатов, значительно меньше — для комплексов с H_3PMG , H_4PMAS и H_5BPMG [63, 76–80].

Впервые среди аминокарбоксифосфонатов методом РСА расшифровано строение поли-

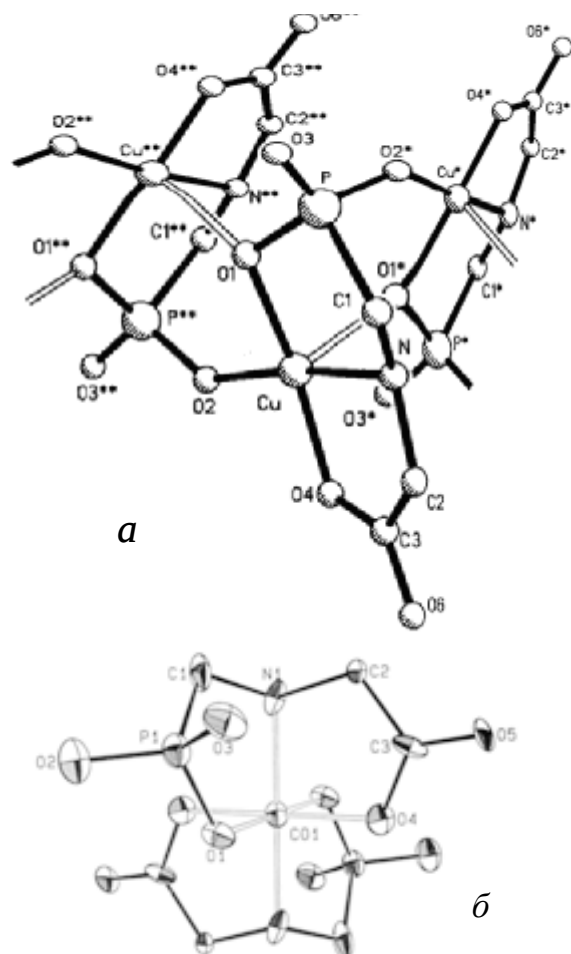
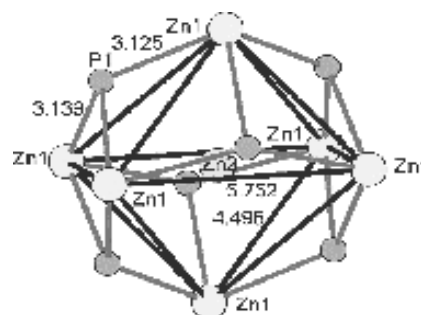


Рис. 6. Структура полимерного комплекса $\{Na[CuPMG] \cdot 3.5H_2O\}_n$ (а) и комплексного аниона $[Co^{III}(PMG)_2]^{3-}$ (б).

мерного комплекса $\{Na[CuPMG] \cdot 3.5H_2O\}_n$ [81], в котором лиганд координирует ион $Cu(II)$ тридентатно с образованием искаженной квадратной пирамиды (рис. 6, а). Для бискомплексов $Co(III)$ и $Ni(II)$ с фосфометилглицином $Na_3[Co^{III}(PMG)_2] \cdot 11H_2O$ [63], $[Ni^{II}(HPMG)_2] \cdot [Ni(H_2O)_6] \cdot 3.3H_2O$ [82] установлено образование соединений, в которых все координационные места октаэдра заняты только донорными атомами лиганда. Например, в кристаллической структуре комплекса $Na_3[Co^{III}(PMG)_2] \cdot 11H_2O$ содержатся две идентичные молекулы PMG в асимметричной ячейке, каждая из которых образует по два 5-членных хелатных цикла (рис. 6, б).

Получен также ряд гомо- и гетероядерных фосфометилглицинатов кадмия $Cd_9(PMG)_6$

$(H_2O)_{12} \cdot xH_2O$ ($x = 6.19$) и цинка $\{Zn_7PMG_6\} \cdot \{Ni(bipy)(H_2O)_4\}_2 \cdot 16H_2O$, $[H_3O]\{Zn_7L_6\}\{Ni(H_2O)_2(bipy)_2\}_{1.5} \cdot 12H_2O$, в которых реализуется циклическая структура мостикового кластерного типа $M-O-P-O-M$ [83, 84]. В кадмиевых комплексах три атома Cd связаны мостиковыми COO -группами, которые образуют кластер Cd_9 через бис- μ - $P(O)$ -группы шести молекул PMG. Для гетерометаллических комплексов Zn и Ni установлено, что структурными центральными единицами кристалла комплекса являются блоки $ZnZn_6$, объединенные между собой мостиковыми COO^- и PO_3^{3-} -группами. Периферийный атом Ni имеет октаэдрическую координацию атомами N бипиридина, атомами O лиганда PMG^{3-} и молекулами воды. Полиядерный гомометаллический комплекс $\{Zn_6PMG_6(Zn)\}\{Zn(H_2O)_6\}_2 \cdot 22H_2O$ [86] — один из первых примеров кластерной оксо-мостиковой структуры, в котором катион $Zn(II)$ находится в октаэдрическом окружении комплексных анионов $\{Zn_6[MeN(CH_2CO_2)(CH_2PO_3)]_6(Zn)\}^{4-}$.



Во всех случаях фосфометилглицин координируется к двум ионам металла в депротонированной форме, а карбоксилатная и/или фосфонатная группа выполняют мостиковую функцию.

Большинство комплексов с фосфометиламинодиацетатом содержат по три 5-членных хелатных цикла с координацией ионов металлов атомами азота и кислорода двух карбоксильных и одной фосфоновой групп [76, 80, 86–92] (рис. 7). Очевидно, благодаря наличию двух вакантных мест в координационном полиэдре в результате полностью реализованной дентатности H_4PMIDA обеспечиваются благоприятные условия для образования полимерных комплексов через связывание карбоксилат-



Рис. 7. Схематическое представление образования трех 5-членных хелатных циклов для фосфонометилиминодиацетатов металлов (стрелками показаны незаполненные координационные места).

ных/фосфонатных групп соседних молекул H_4P -MIDA или дополнительной координации другим лигандом. Поэтому в последнее время растет количество рентгеноструктурных данных для разнолигандных комплексов с участием H_4P -MIDA [87, 93], но в качестве второго лиганда преимущественно выступают ароматические соединения (пиразин, 1,10-фенантролин, 4,4-бипиридин, 1,3,5-бензентрикарбоновая кислота и т.д.) [91, 94–99]. Для фосфонометилиминодиацетатов металлов, имеющих способ координации, приведенный на рис. 7, характерен постоянный диапазон значений углов азот–металл–кислород θ (для N–металл–O_{фосфонат}) и ϕ (для N–металл–O_{карбоксилат}), которые находятся в пределах $71.6^\circ < \theta < 89.6^\circ$ и $62.1^\circ < \phi < 86.4^\circ$ соответственно. Меньшие значения углов θ и ϕ имеют структуры с маленьким радиусом катиона (например, Y^{3+} , Er^{3+} , Lu^{3+}) [100] или плотно упакованные комплексы типа $[Pb_2(P-MIDA)] \cdot 1.5H_2O$ [75]. Большие значения угла ϕ , как правило, наблюдаются для структур, в которых координация карбоксильными группами усиливается благодаря образованию мостиков с соседними металлоцентрами, с максимумом $\phi = 86.4^\circ$ для $[Cu_2Nd_2(PMIDA)_2(C_2O_4) \cdot (H_2O)_6] \cdot 3.5H_2O$ (мостик между Cu^{2+} и Nd^{3+}) [101]. Наоборот, угол θ обыкновенно больше для структур, в которых фосфовая группа связывает несколько металлов, как в комплексе $[Cu_2Co_2(PMIDA)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O$, в котором PO_3 -группа объединяет 4 разных катиона, образуя $\theta \approx 89.2^\circ$.

Количество структур фосфонометилими-

нодиацетатов, содержащих протонированную форму лиганда, незначительно. Некоординированная карбоксильная группа характерна для одномерных координационных полимеров, например $\infty^1[Fe(H_2PMIDA)(H_2O)_2]$ [98], а протонированная фосфовая группа зафиксирована в димерном соединении $[Al_2(PMIDA)_2(OH)_2]$. Образование димеров возможно благодаря двойной функции PO_3^{2-} -группы, которая координирует один ион металла и выступает мостиком для другого [89, 104–106]. Известны примеры комплексов, в которых H_4P -MIDA образует изолированные многоядерные металлокомплексы, не имеющие кластерной связи металл–металл: $\{K_2[CoO_3PCH_2N(CH_2CO_2)_2]\}_6 \cdot xH_2O$ [86], $[Co_{15}(PMIDA)_6(H_2O)_{12}]$ [99], $[Co_{15}(PMIDA)_6(H_2O)_{24}]$ [101], $\{Zn_6[MeN(CH_2CO_2)(CH_2PO_3)]_6(Zn)\}$ [85], $\{(PMIDA)_6-Gd_6Ni_3\}$ [102]. Высокая дентатность фосфонометилиминодиуксусной кислоты способствует получению *d-d*- и *d-f*-гетерометаллических координационных полимеров [93, 101–106].

Так, авторами работы [102] был синтезирован *3d-4f*-гетерометаллический координационный полимер Gd(III) и Ni(II) на основе фосфонометилиминодиуксусной кислоты — $\{[Gd_6Ni_3(PMIDA)_6(H_2O)_{17}] \cdot (H_2O)_{25}\}_n$ (рис. 8). Асим-

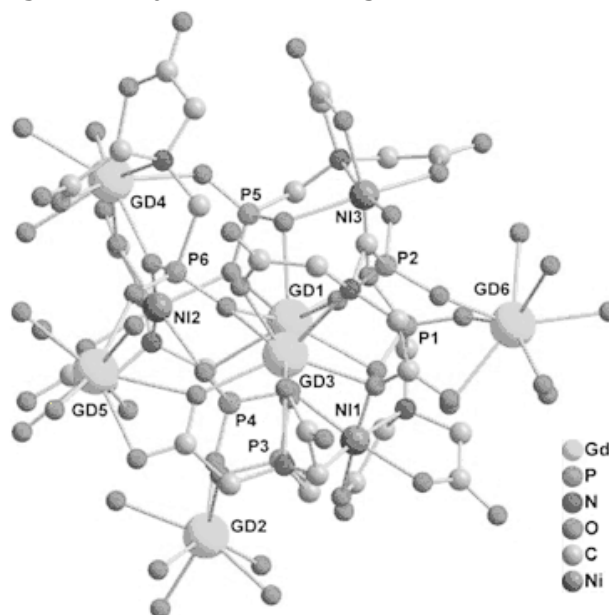


Рис. 8. Кристаллическая структура комплекса $\{[Gd_6Ni_3(PMIDA)_6(H_2O)_{17}] \cdot (H_2O)_{25}\}_n$.

метричная единица комплекса состоит из шести PMIDA^{4-} -лигандов, 17 молекул воды, координированных шестью ионами Gd^{3+} и тремя ионами Ni^{2+} . В комплексе каждый ион Ni^{2+} имеет искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из тетракоординированных ионов PMIDA^{4-} одной молекулы лиганда и двух фосфонатных атомов кислорода двух других молекул PMIDA . Геометрия координации Gd^{3+} более сложная, поскольку молекула комплекса содержит кристаллографически разные лантанид-ионы. Атомы $\text{Gd}(3)$ хелатируются двумя ионами PMIDA^{4-} от разных молекул, в то время как $\text{Gd}(4)$ координирован 4 атомами кислорода одной молекулы лиганда, $\text{Gd}(2)$ гептакоординирован и является центром тригональной координационной призмы, $\text{Gd}(6)$ находится в октаэдрическом окружении, а $\text{Gd}(5)$ имеет координационное число 9. Фосфометильные фрагменты лиганда за счет мостиковых $-\text{O}(\text{PO})-\text{O}(\text{PO})-$ групп объединяют никелевые и гадолиниевые фрагменты в сложные 3D пространственные структуры кластерного типа.

Гидротермальным методом был синтезирован гетероядерный комплекс $[\text{LnFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HPMIDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) [104]. Каркас полимерного кластера состоит из двух металлических центров Ln и $\text{Fe}(1)$, с третьим катионом $\text{Fe}(2)$, занимающим половину локальной кристаллографической позиции (рис. 9). Ион лантаноида $\text{Ln}(1)$ находится на оси тре-

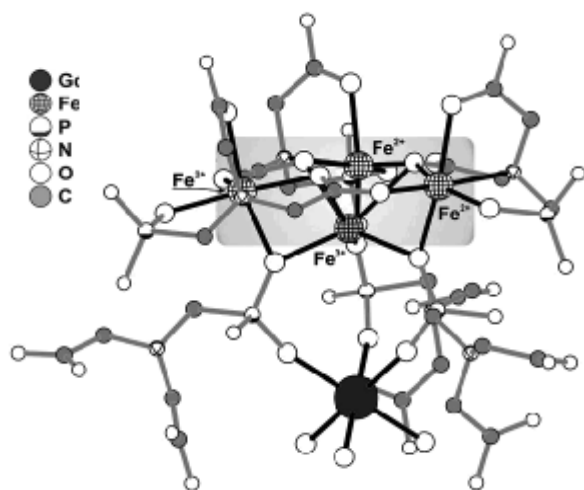


Рис. 9. Фрагмент кристаллической структуры четырехъядерного кластера $[\text{GdFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HPMIDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

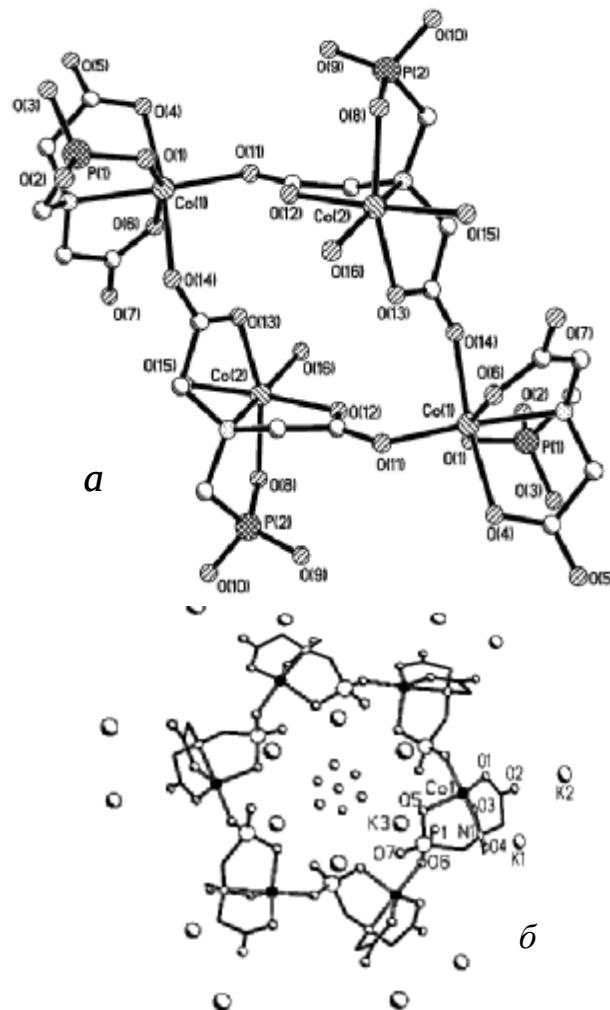


Рис. 10. Мономерные единицы комплексов $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPMIDA})_2(\text{PMIDA})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{K}_2[\text{CoO}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (б) (молекулы воды — в центре цикла).

тьего порядка ромбоэдрической пространственной группы и координируется шестью фосфонатными группами разных молекул PMIDA . Координационная сфера $\{\text{LnO}_6\}$ представляет слегка искаженный октаэдр с примерно одинаковыми длинами связей $\text{Ln}-\text{O}$ ($\sim 2.269 \text{ \AA}$). Катион Fe^{2+} находится в октаэдрическом окружении $\{\text{FeNO}_5\}$ за счет координации трех HPMIDA^{3-} -анионов. При этом образуются три пятичленные хелатные кольца, два из которых связаны, формируя димерные $[\text{Fe}_2(\text{HPMIDA})_2]_2$ блоки. Ион Fe^{3+} является в кристаллической структуре заряд-компенсирующим катионом и на-

ходится в шестикордиационном окружении $\{FeO_6\}$, образованном двумя карбоксилатными и одним фосфонатным атомами кислорода одной молекулы РМДА и двумя атомами $O_{\text{фосфонат}}$ двух соседних молекул лиганда.

Для кристаллических органофосфонатов характерно образование каналов и пористых структур, важную роль при этом играет мостик $O-P-O$ [107, 108]. Особенно интересно строение некоторых фосфометилиминодиацетатов $Co(II)$ и $Ni(II)$ [72, 78, 90], в структуре которых организуются тетра- или гексамерные циклы (рис. 10). H_5BPMG образует полимерные структуры с разветвленной системой водородных связей, подобно фосфометилиминодиацетату [74, 75, 77]. Установлено, что в зависимости от природы двухвалентного металла бисфосфометилглицин формирует мооядерные (Pt^{II} , Ni^{II}) или многоядерные (Zn^{II} , Pb^{II}) комплексоны с разным способом координации (рис. 11) [75]:

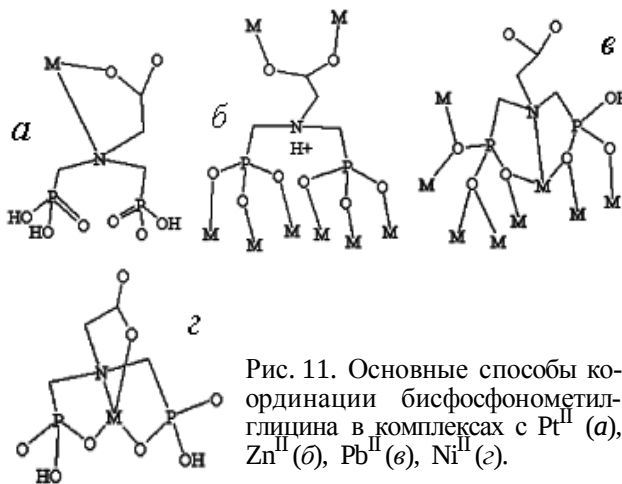


Рис. 11. Основные способы координации бисфосфометилглицина в комплексах с Pt^{II} (а), Zn^{II} (б), Pb^{II} (в), Ni^{II} (г).

При исследовании комплексов $Co(II)$ с бисфосфометилглицином из водных растворов при pH 5.5 были выделены кристаллы полиядерного комплекса $(NH_4)_4[Co(H_2O)_6][Co(H_2O)_2Co(HBPMG)Co(NH_3)_2(H_2O)_3]_2[Co(BPMG)(H_2O)_2]_2 \cdot 10H_2O \cdot CH_3CH_2OH$ необычной сборки, в которых ионы кобальта координируют как моно-, так и депротонированный анион кислоты. Атомы металла находятся в окружении атомов кислорода, принадлежащих к карбоксилатным, фосфонатным группам лиганда и связанным молекулам воды, а также атомов

азота координированного иона аммония (или аммиака) и $H_x(BPMG)_q$ ($x = 1, q = 4$; $x = 0, q = 5$) лигандов (рис. 12). Дифосфонатные лиганды переменного протонирования проявляют мостиковую функцию и связывают два кобальтовых центра, отличающихся составом координационных сфер [80].



Рис. 12. Молекулярная структура комплекса $Co(II)$ с бисфосфометилглицином.

Авторами работ [80, 109] из сильноокислых (pH 1.5) или щелочных (pH 8) растворов были выделены мооядерные комплексы кобальта с H_5BPMG , в которых атом металла находится в октаэдрическом окружении NO_5 и координируется фосфонатными и карбоксилатными атомами кислорода и азота лиганда. Внутреннюю координационную сферу $Co(II)$ до восьмигранной решетки дополняют две связанные молекулы воды (рис. 13).

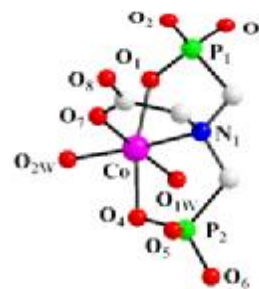


Рис. 13. Фрагмент структуры комплекса $(NH_4)_3[Co(C_4H_6O_8NP_2)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$.

Приведенные данные отражают pH-зависимую способность $Co(II)$ образовывать с H_5BPMG различные структурные типы комплексов с разными фосфонат-содержащими фрагментами лиганда, что в дальнейшем может служить платформой для получения новых Co -органофосфонатных соединений с определенной структурной решеткой, а, следовательно, и с определенным набором спектроскопических и магнитных свойств.

Методом РСА исследована кристалличе-

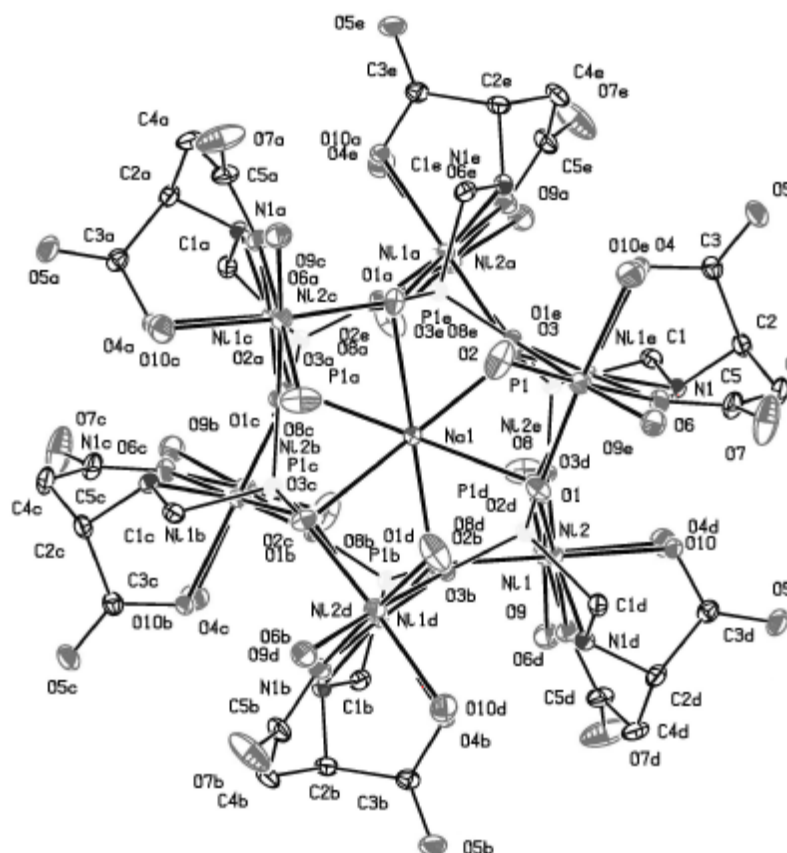


Рис. 14. Общий вид структуры комплекса $\text{Na}[\text{Ni}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})]$.

ская структура двух изоструктурных полиядерных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с фосфометиламиноянтарной кислотой: $\text{Na}[\text{Co}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})]$ и $\text{Na}[\text{Ni}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})]$ [40]. Показано, что оба комплекса образуют трехмерную структуру и имеют 12-ядерную архитектуру с формированием 24-членного макроцикла с инкапсулированным ионом натрия, который является центром симметрии молекулы (рис. 14). Асимметричная единица комплексов содержит два кристаллографически разных типа ионов металлов, имеющих искаженное октаэдрическое окружение типа MNO_5 и MO_6 , соединенных мостиковыми β -карбоксильной и фосфоновой группами трех молекул PMAS (рис. 15). Атом металла $\text{M}(1)$ координирует лиганд PMAS^{4-} через атом азота и атомы кислорода фосфоновой, α - и β -карбоксильных групп. АКФК проявляет дентатность

4. При этом образуются два 5-членные (аминофосфоновый и глициновый) и один 6-членный (β -аланиновый) хелатные металлоциклы, сопряженные по связи $\text{M}(1)-\text{N}$. Катион $\text{M}(2)$ шестикординирован мостиковыми атомами кислорода β -карбоксильной и фосфоновых групп двух соседних молекул лигандов и тремя молекулами воды. Атомы $\text{M}(1)$ и $\text{M}(2)$ связаны μ^2 -мостиковыми атомами кислорода фосфоновой и β -COO-групп по ребру координационного полиэдра. В асимметричной единице комплексов один из атомов кислорода фосфонатной группы является μ^3 -мостиковым, соединяя два симметрично зависимых атома $\text{M}(1)$ с атомом Na , образуя тетрагональные $(\text{M}(1)-\text{O}-\text{M}(1))$ и почти прямые $(\text{M}(1)-\text{O}-\text{Na})$ углы.

Процесс самоорганизации подобной структуры обусловлен взаимодействием между квазимакроциклом, образованным шестью лиганд-биметаллическими единицами, и экзогенным ионом натрия. Формирование полости туннельного

типа обусловлено благоприятной пространственной суперпозицией многочисленных донорных атомов мостиковых ацидогрупп PMAS^{4-} .

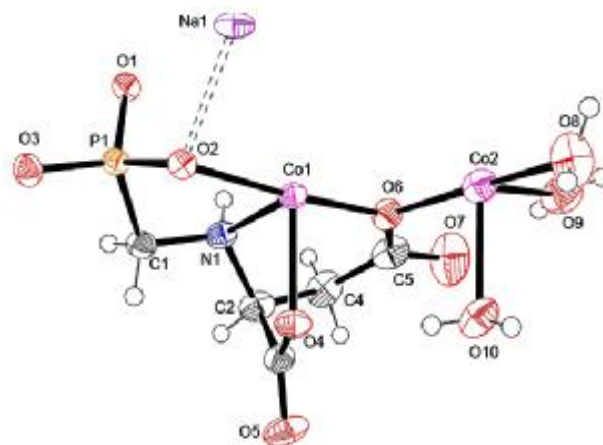


Рис. 15. Асимметричная единица комплекса $\text{Na}[\text{Co}_{12}(\text{PMAS})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})]$.

Образование подобных натрий-центрированных комплексов — достаточно неожиданное явление для комплексонатов и более характерно для краун-эфиров и их производных. Так, для аминокарбоксифосфонатов известно лишь 10 примеров подобных полиядерных соединений [84–86, 88, 91, 92, 99, 101, 102, 110]. Например, подобную структуру имеет комплекс $\{K_2[CoPMIDA]\}_6 \cdot xH_2O$, в котором в центре 24-членного цикла вместо ионов натрия расположены молекулы воды [86]. В некоторых полимерных аминокарбоксифосфонатах также установлено образование макроциклов благодаря мостику $-O-P-O-$ [76, 90, 91, 107, 111]. Кластерную структуру имеют и разнометаллические смешанолигандные фосфометилиминуацетаты кобальта (II) со щелочно-земельными металлами $[Co_{13}M^{II}_2(PMIDA)_6(BTC)_2(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O$ ($M^{II} = Mg, Ca$), $[CoBa(PMIDA)(H_2O)_2] \cdot H_2O$, в которых монолигандные комплексы $Co(II)$ с 1,3, 5-бензентрикарбоксилатной кислотой (BTC) выступают как “экстра” лиганды при формировании гетероядерных соединений [112].

Изоструктурные магний- и кальцийсодержащие комплексы имеют кубическую 3D открытую структуру, построенную блоками $[M_{15}(PMIDA)_6(H_2O)_{12}]$ ($M = Co_{13}Mg_3, Co_{13}Ca_2$), соединенными мостиковыми BTC^{3-} лигандами. Сферический гетероядерный кластер, состоящий из тринадцати ионов $Co(II)$ и двух ионов щелочно-земельного металла, объединен шестью мостиковыми лигандами $PMIDA^{4-}$, каждый из которых координирован к металлу через две свои карбоксильные группы, фосфоновую группу и атом азота. Каждый асимметричный блок содержит три кристаллографически независимых атома кобальта и один кристаллографически независимый атом магния. Внешний атом $Co(3)$ имеет октаэдрическое окружение, которое сформировано одним фосфонатным атомом кислорода, двумя карбоксилатными атомами O трех монодентатно координированных молекул $PMIDA^{4-}$, двумя атомами кислорода карбоксильных

групп BTC^{3-} -лиганда и одной молекулой воды. Второй внешний атом $Co(2)$ координирует атом азота, три карбоксильных и два фосфонатных атома кислорода от двух молекул $PMIDA$. Центральный атом $Co(1)$ координирован шестью атомами $O_{\text{фосфонат}}$ от разных монодентатных молекул фосфометилиминуацетата. Атом Mg (Ca) находится в искаженном октаэдрическом окружении фосфонатных кислородных атомов трех ионов $PMIDA^{4-}$ и трех координированных молекул воды (рис. 16, а). В

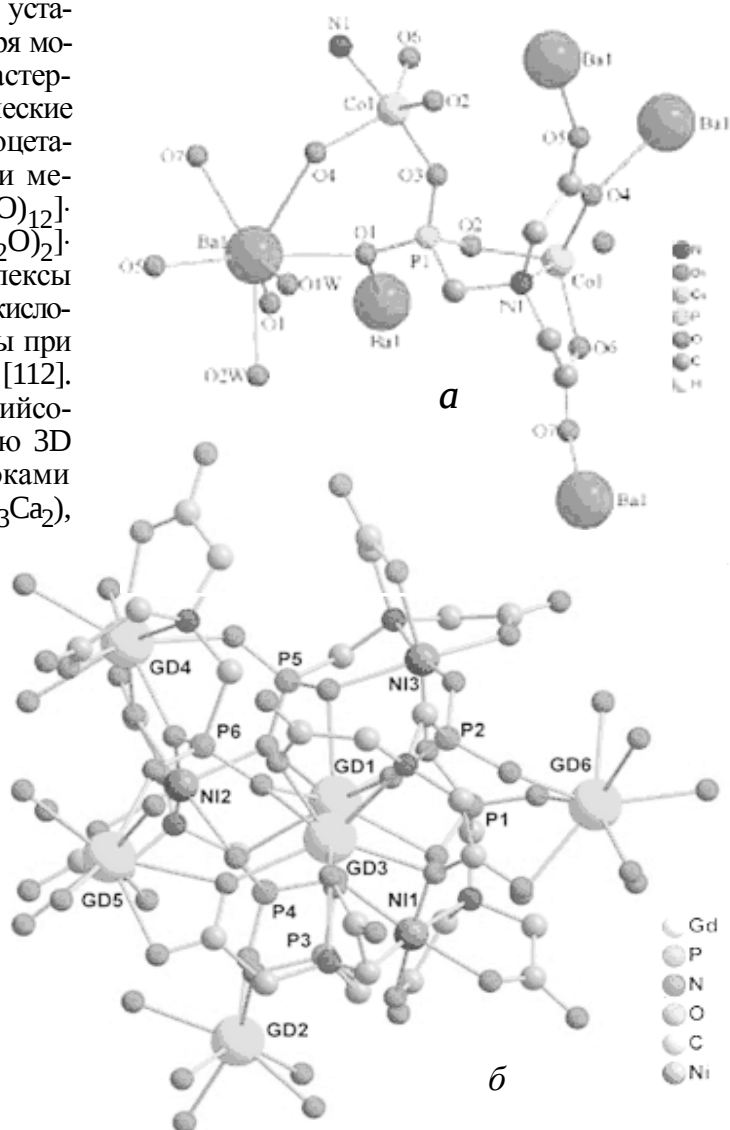


Рис. 16. Молекулярная структура комплексов $[CoBa(PMIDA)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (а) и $Co_{13}Mg_2(PMIDA)_6(BTC)_2(H_2O)_{12} \cdot 6H_2O$ (б).

рассматриваемых соединениях каждый аминокарбоксифосфонатный лиганд объединяет 7 атомов Co и 1 атом Mg (Ca) μ^5 -, μ^2 -, μ^3 -мостиковыми фосфонатными и карбоксилатными группами соответственно. Каждый кластер $[\text{Co}_{13}\text{Mg}_2(\text{PMIDA})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ включает до шести лигандов BTC^{3-} , хелатно координированных через депротонированные COO^- -группы кислорода, являющиеся мостиками между тремя кластерами.

При замене Mg или Ca на больший катион Ba подобная структура не сохраняется, а образуется 3D кластер, содержащий кольца с двумя разными кристаллографическими направлениями вдоль осей [010] и [101], которые построены с помощью BaO_6 и CoNO_4 соответственно (рис. 16, б). Атом Co пятикоординирован в тригонально-бипирамидальный полиэдр, который образован одним атомом азота, одним фосфонатным и двумя карбоксилатными атомами кислорода одной молекулы PMIDA и одним аксиальным атомом $\text{O}_{\text{фосфонат}}$ другой молекулы лиганда. Координационное окружение атома Ba складывается из фосфонатных и карбоксилатных кислородных атомов двух бидентатно координированных молекул PMIDA и двух координированных молекул воды. Каждый многогранник BaO_6 соединен через хелатно-координированные карбоксильные и фосфонатные атомы кислорода двух PMIDA^{4-} -лигандов, образуя цепь $1\text{D} - \text{Ba}1-\mu^2-\text{O}-\text{Ba}1-$. Многогранники CoNO_4 соединены фосфонатными атомами O и образуют спиральную цепь $-\text{Co}1-\text{O}2-\text{P}1-\text{O}3-\text{Co}1-$. Цепи соединены друг с другом μ^2 -мостиковыми атомами O фосфоновых групп, образуя трехмерную структуру, в полостях которой находятся молекулы воды.

ВЫВОДЫ. На основании анализа экспериментальных данных, приведенных в данном обзоре, можно выделить факторы, определяющие устойчивость аминокарбоксифосфонатных комплексов, особенности их строения, которые являются общими, независимо от исходной АКФК и природы переходного металла.

Все изученные к настоящему времени аминокарбоксифосфоновые комплексоны как в растворе, так и в кристаллическом состоянии существуют в виде биполярных ионов (цвиттер-

ионы), при этом склонность к депротонированию у фосфоновых групп выражена сильнее, чем у карбоксильных.

Аминокарбоксифосфоновые комплексоны более склонны к образованию межмолекулярных водородных связей, чем аминокарбоксилатные, что приводит к формированию различных Н-циклов, наиболее устойчивыми из которых являются аминокалкилфосфоновые. С увеличением числа фосфоновых групп увеличивается число и стабильность уже образованных хелатных Н-циклов.

В растворах в зависимости от pH, концентрации и соотношения металл–лиганд образуются металлхелатные комплексы различного лигандного и/или метального состава, отличающиеся степенью протонирования АКФК.

Общим для всех изученных к настоящему времени комплексов с комплексоны аминокарбоксифосфоновых ряда является то, что они представляют собой макромолекулярные соединения полимерной структуры, где анионы АКФК служат мостиками между атомами металла. Каждый ион металла связан с несколькими (от двух до четырех) ацидогруппами. Образующиеся полимерно-цепочечные или слоистые структуры укрепляются за счет разветвленной системы водородных связей типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, в которых участвуют все атомы водорода аминогруппы и молекулы воды, атомы кислорода лигандов и воды.

Большинство аминокарбоксифосфонатов содержат три 5-членных хелатных цикла с координацией ионов металлов атомами азота и кислорода карбоксильных и фосфоновых групп. Фосфоновая группа, благодаря неполнотой реализованной дентатности, способна выступать мостиком между катионами металлов или образует разветвленную систему водородных связей. Для комплексонов, содержащих две COOH -группы, возможно формирование дополнительного глицинового или 6-членного аланинового циклов.

Для кристаллов аминокарбоксифосфонатов весьма характерно образование каналов и пористых структур, особое значение при этом имеет мостик ($\text{O}-\text{P}-\text{O}$), что способствует образованию многочленных металлоциклов между

соседними ионами металлов и молекулами лигандов. Фосфоновая функциональная группа также способствует изоляции структур кластерного типа с координационными связями с центрами соседних катионов металлов.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ АМІНОКАРБОКСИФОСФОНОВИХ КОМПЛЕКСОНІВ

О.К.Трунова*, Г.В.Шовкова

*Институт загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна
* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua*

Огляд присвячено новому класу комплексонів — амінокарбоксифосфоновим кислотам та металокомплексам на їх основі. Інтерес до подібних сполук обумовлено специфікою будови їх молекул, що містять різні типи функціональні ацидогрупи (карбоксильні і фосфонові), що забезпечує широкий набір координаційних можливостей лігандів, які найбільш повно задовольняють просторовим вимогам іона-комплексоутворювача. Узагальнено літературні дані, отримані різними авторами при дослідженні будови і властивостей лігандів і комплексів у розчинах і кристалах, відзначено особливості утворення амінокарбоксифосфонатів у порівнянні з лігандами амінокарбонового ряду. Значну увагу приділено структурним особливостям гомо- і гетерометалічних комплексів 3d-металів.

К л ю ч о в і с л о в а: комплексні сполуки, комплексони, амінокарбоксифосфонати, 3d-метали, кристалічна структура.

SOME ASPECTS OF COORDINATION CHEMISTRY AMINOCARBOXYPHOSPHONIC COMPLEXONS

E.K.Trunova*, A.V.Shovkova

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine
* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua*

The review deals with a new class of complexones — aminocarboxyphosphonic acids and metal complexes on their basis. Such compounds are of interest since their molecules contain different types of acidic functional groups (carboxylic and phosphonic), which

enable a wide range of coordinating modes meeting the spatial requirements of the complexing metal ion. The paper summarizes the literature data obtained by different authors who studied the structure and properties of the ligands and their complexes in solutions and in the crystalline state. The peculiarities of formation of aminocarboxyphosphonates in comparison with aminocarboxylic ligands are also discussed. Special attention is given to the structural features of homo- and heterometallic complexes of the 3d-metals.

К e y w o r d s: complex compounds, complexones, aminocarboxyphosphonates, 3d-metals, crystal structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Anderegg G., Wilkinson G., Gillard R.D., McCleverty J.A. Eds. Complexones in Comprehensive Coordination Chemistry. -1987. -2. Ligands. -Oxford: Pergamon Press. -P. 777-792.
3. Семенов Д.И., Трезубенко И.П. Комплексоны в биологии и медицине. -Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.
4. Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R. et al. Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental application (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. -2005. -77, N 8. -P. 1445-1495.
5. Васильев В.П. Комплексоны и комплексонаты // Сорос. образоват. журн. -1996. -№ 4. -С. 39-44.
6. Зеленин К.Н. Комплексоны в медицине // Там же. -2001. -7, № 1. -С. 45-50.
7. Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А. Строение аминокислоткарбоновых и аминокислотфосфоновых комплексонатов в молекулярной, анионных и катионных формах // Успехи химии. -1990. -59, № 7. -С. 1111-1143.
8. Clearfield A., Karlin K.D. Metal-Phosphonate Chemistry // Progress in Inorganic Chemistry. -New York: John Wiley & Sons, 1998. -47. -P. 371-510.
9. Nowack B., VanBriesen J.M. Biogeochemistry of Chelating Agents. -Washington, DC: ACS Symposium Series, 2005.
10. Kiss T., Lazar I., Kafarski P. Chelating Tendencies of Bioactive Aminophosphonates // Met. Based Drugs. -1994. -1, № 2-3. -P. 247-264.
11. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. Синтез та дослідження комплексоутворення нового фосфоровмісного комплексону з 3d-металами // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 8. -С. 79-85.
12. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. Glyphosate: A Unique and Global Herbicide. -Washington, DC:

- Amer. Chem. Soc., 1997.
13. Кухарь В.П., Солоденко В.А. Фосфорные аналоги аминокислот // Успехи химии. -1987. -**56**, № 9. -С. 1504–1532.
14. Zhou J., Li J., An R., Yu F. Study on new synthesis approach of glyphosate // J. Agric. Food. Chem. -2012. -**60**, № 25. -P. 6279–6285.
15. Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E. New Multidentate Ligands. III. Amino Acids Containing Methylenephosphonate Groups // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 12. -P. 2567–2572.
16. Киреева А.Ю., Жаданов Б.В., Сидоренко В.В., Дятлова Н.М. Синтез и исследование кислотной диссоциации N-карбоксиметил-N,N-бис(метиленфосфоновой) кислоты // Журн. общ. химии. -1973. -**43**, № 11. -С. 2508–2511.
17. Трунова О.К., Шовкова Г.В., Гудима А.О. та ін. // Комплекси міді (II) з біс(фосфометил)амінояктарною кислотою // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 7. -С. 38–45.
18. Барсуков А.В., Матковская Т.А., Ярошенко Г.Ф. и др. Синтез и исследование диссоциации глицин-N-метиленфосфоновой кислоты // Журн. общ. химии. -1984. -**54**, № 5. -С. 1045–1048.
19. Motekaitis R.J. Metal chelate formation by N-phosphonomethylglycine and related ligands // J. Coord. Chem. -1985. -**14**, № 2. -P. 139–149.
20. Buglyo P., Kiss T., Dyba M. et al. Complexes of aminophosphonates. 10. Copper (II) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetic and nitrilotriacetate // Polyhedron. -1997. -**16**, № 19 -P. 3447–3454.
21. Madsen H.E.L., Christensen H.H., Gottlieb-Petersen C. Stability Constants of Copper (II), Zinc, Manganese (II), Calcium, and Magnesium Complexes of N-(Phosphonomethyl)glycine (Glyphosate) // Acta Chem. Scand. -1978. -**A32**. -P. 79–83.
22. Barja B.C., Afonso M.D.S. An ATR-FTIR Study of Glyphosate and Its Fe(III) Complex in Aqueous Solution // Environ. Sci. Technol. -1998. -**32**, № 21. -P. 3331–3335.
23. Kobylecka J., Ptaszynski B., Zwolinnska A. Synthesis and Properties of Complexes of Lead (II), Cadmium (II) and Zinc (II) with N-Phosphonomethylglycine // Monatshefte fur Chemie. -2000. -**131**, № 1. -P. 1–11.
24. Jezowska-Bojczuk M., Kiss T., Kozowski H. et al. Complexes of aminophosphonates. Part 8. Copper (II) complexes of N-(phosphonomethyl)amino acids and related compounds // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1994. -№ 6. -P. 811–817.
25. Sanna D., Bodi I., Bouhsina S. et al. Oxovanadium (IV) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetic and nitrilotriacetic acids // Ibid. -1999. -№ 8. -P. 3275–3282.
26. Castellino S., Leo G.C., Sammons R.D., Sikorsky J.A. ³¹P, ¹⁵N and ¹³C NMR of Glyphosate: Comparison of pH Titrations to the Herbicidal Dead-End Complex with 5-Enolpyruvoylshikimate-3-phosphate Synthase // Biochemistry. -1989. -**28**, № 9. -P. 3856–3868.
27. Dhansay M.A., Linder P.W. Organophosphorus Herbicides and Plant Growth Regulators, Part 2. Equilibrium Studies in Aqueous Solution of the Complexation of Transition Metal (II) Ions by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic Acid and Related Compounds // J. Coord. Chem. -1993. -**28**, № 2. -P. 133–145.
28. Катков А.П., Матковская Т.А., Крутиков Н.И. и др. Термодинамика реакций комплексообразования иминодиуксуснометилфосфоновой и глицин-бисметилфосфоновой кислот с Cu (II) в водном растворе в интервале температур 258–358 K // Журн. неорганической химии. -1991. -**36**, № 3. -С. 693–696.
29. Sawada K., Duan W., Ono M., Satoh K. Stability and structure of nitrilo(acetatemethylphosphonate)-complexes of the alkaline-earth and divalent transition metal ions in aqueous solution // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2000. -№ 6. -P. 919–924.
30. Киреева А.Ю., Шуган Н.Ф., Дятлова Н.М. Взаимодействие трехвалентного железа с глицин-N,N-бис(метиленфосфоновой) кислотой // Журн. неорганической химии. -1973. -**18**, № 10. -С. 2685–2691.
31. Никитина Л.В., Кармазина Л.Д., Дятлова Н.М. Изучение комплексообразования переходных элементов с глицин-N,N-бис(метиленфосфоновой) кислотой // Там же. -1974. -**19**, № 11. -С. 3058–3063.
32. Маров И.Н., Рузайкина Л.В., Рябухин В.А. и др. Исследование протонирования нитрилотриметиленфосфоновой и нитрилоуксуснодиметилфосфоновой кислот и их комплексов с лантаном и лютецием методом ПМР // Координац. химия. -1980. -**6**, № 3. -С. 375–382.
33. Knuuttila P., Knuuttila H. The Crystal and Molecular Structure of N-(Phosphonomethyl)glycine (Glyphosate) // Acta Chem. Scand. -1978. -**B33**. -P. 623–626.
34. Sheldrick W.S., Morr M. N-Phosphonomethylglycin // Acta Cryst. -1981. -**B37**. -P. 733, 734.
35. Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. Строение аминокислотных и аминокислотных комплексов. Роль водородных связей // Проблемы кристаллохимии. -М.: Наука, 1986. -С. 32–87.
36. Smith P.H., Hahn F.E., Hugi A., Raymond K.N. Crystal Structures of Two Salts of N-(Phosphonomethyl)glycine and Equilibria with Hydrogen and Bicarbonate Ions // Inorg. Chem. -1989. -**28**, № 11. -P. 2052–2061.
37. Appleton T.G., Hall J.R., McMahon I.J., Appleton G. NMR spectra of iminobis(methylenephosphonic

- acid), $\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, and related ligands and of their complexes with platinum (II) // *Ibid.* - 1986. -25, № 6. -Р. 726–734.
38. Хизбуллин Ф.Ф., Струнин Б.П., Масленников Е.И. и др. Исследование некоторых аминфосфонатов методом ЯМР высокого разрешения в твердом теле // Журн. структур. химии. -1986. -27, № 3. -С. 60–64.
39. Sheals J., Persson P., Hedman B. IR and EXAFS Spectroscopic Studies of Glyphosate Protonation and Copper (II) Complexes of Glyphosate in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* -2001. -40, № 17. -Р. 4302–4309.
40. Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K. et al. Sodium-Centered Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) Complexes with 2-(Phosphonomethylamino)succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural, and Magnetic Properties // *Ibid.* -2013. -52, № 13. -Р. 7467–7477.
41. McConnell J.S., McConnell R.M., Hossner L.R. Ultraviolet Spectra of Acetic Acid, Glycine and Glyphosate // *Proceed. Arkansas Academy of Science.* -1993. -47. -Р. 73–76.
42. Трунова Е.К., Русакова Н.В., Бережницкая А.С. и др. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с фосфометиламиноянтарной кислотой // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 2. -С. 71–77.
43. Григорьев И.Н., Воронезева Н.И., Дятлова Н.М. Строение соединений бериллия и алюминия с некоторыми фосфорорганическими комплексами в растворе // Журн. неорган. химии. -1980. -25, № 2. -С. 125–133.
44. Daniele P.G., Stefano C. De, Prenesti E., Sammartano S. Copper (II) complexes of N-(phosphonomethyl)glycine in aqueous solution: a thermodynamic and spectrophotometric study // *Talanta.* -1997. -45, № 2. -Р. 425–431.
45. Пацевская Н.В., Болотин С.Н., Скляр А.А. и др. Исследование комплексообразования в системе медь (II)—N-фосфометилглицин—валин // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 12. -С. 2107–2112.
46. Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A. et al. Binary and ternary complexes of copper (II) with N-phosphonomethylglycine and valine // *J. Mol. Liq.* -2006. -126. -Р. 89–94.
47. Undabeytia T., Morillo E., Maqueda C. FTIR Study of Glyphosate-Copper Complexes // *J. Agric. Food Chem.* -2002. -50, № 7. -Р. 1918–1921.
48. Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. и др. Рентгеноструктурное исследование органических лигандов типа комплексонов. III. Кристаллическая и молекулярная структура фосфометилглицина и иминодиуксуснометилфосфоновой кислоты // Журн. структур. химии. -1982. -23, № 5. -С. 98–107.
49. Krawczyk H., Bartczak T.J. New Crystalline Polymorphic Form of Glyphosate: Synthesis, Crystal and Molecular Structures of N-(Phosphonomethyl)glycine // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements.* -1993. -82, № 1–4. -Р. 117–125.
50. Kalianian P., Mohamed M., Ali Naseer et al. Electronic structure and conformation of glyphosate: an ab initio MO study // *J. Molecular struc. (Theorchem).* -2002. -618, № 1–2. -Р. 117–125.
51. Шовковая А.В., Трунова Е.К., Гудима А.О., Макотрик Т.А. Синтез и особенности строения комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N-(фосфометил)аминоянтарной кислотой // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 4. -С. 92–97.
52. Шовковая А.В., Гудима А.О., Трунова Е.К. Некоторые аспекты конформационной лабильности N-(фосфометил)аминокарбоновых кислот. Прикладная физико-неорганическая химия-2013: тез. докл. II Международ. конф. -Севастополь, Украина, 2013. С. 42.
53. Трунова Е.К., А.О. Гудима, Шовковая А.В., Макотрик Т.А. Конформационные состояния молекулы 2-(фосфометиламино)янтарной кислоты в водных растворах // Чугаев-2011: тез. докл. XXV Международ. конф. по координац. химии. -Суздаль, Россия, 2011. -С. 132.
54. Волков С.В., Трунова Е.К., Шовковая А.В., Гудима А.О. Комплексообразование Co(II) с фосфометиламиноянтарной кислотой в растворах // Журн. неорган. химии. -2012. -57, № 11. -С. 1603–1607.
55. Трунова Е.К., Шовковая А.В., Русакова М.Ю. и др. Комплексообразующая способность и биологическая активность фосфометиламиноянтарной кислоты // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 7. -С. 36–44.
56. Трунова Е.К., Шовковая А.В., Вечерникова Э. и др. Металлхелатные комплексы Cu(II) с фосфометиламиноянтарной кислотой // Там же. -2012. -78, № 5. -С. 14–21.
57. Popov K., Ronkko H., Lajunen L.H.J. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids // *Pure Appl. Chem.* -2001. -73, № 2 -Р. 1641–1677.
58. Bride M.Mc, Kung K.H. Complexation of Glyphosate and Related Ligands with Iron (III) // *J. Amer. Soil Sci. Soc.* -1989. -53, № 6. -Р. 1668–1673.
59. Barja B.C., Herszage J., Afonso M.D.S. Iron (III)—phosphonate complexes. // *Polyhedron.* -2001. -20, № 15–16. -Р. 1821–1830.
60. Скляр А.А. Строение и свойства координационных соединений меди (II) с некоторыми O,N-содержащими лигандами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Краснодар, 2006.
61. Billo E.J. Copper (II) chromophores and the rule of average environment // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* -1974. -10, № 8. -Р. 613–617.

62. *Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S.* Spectrum-structure correlation for visible absorption spectra of copper (II) complexes showing axial coordination in aqueous solution // *Polyhedron*. -2006. -**25**, № 15. -P. 2815–2823.
63. *Heineke D., Franklin S.J., Raymond K.N., Heineke D.* Coordination Chemistry of Glyphosate: Structural and Spectroscopic Characterization of Bis-(glyphosate)metal (III) Complexes // *Inorg. Chem.* -1994. -**33**, № 11. -P. 2413–2421.
64. Трунова Е.К. Биологически активные комплексы этилендиаминдиуксусной кислоты с 3d-металлами. Синтез, строение, свойства: автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 2012.
65. *Subramaniam V., Hoggard P.E., Subramaniam V.* Metal Complexes of Glyphosate // *J. Agric. Food Chem.* -1988. -**36**, № 6. -P. 1326–1329.
66. *Glass R.L.* Metal Complex Formation by Glyphosate // *Ibid.* -1984. -**32**, № 6. -P. 1249–1253.
67. *Trunova O.K., Shovkova G.Y., Gerasimchuk A.I. et al.* Novel complexes of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} with N-(phosphonomethyl)aminosuccinic acid: synthesis, thermal, spectroscopic and coordination aspects // *J. Therm. Anal. Cal.* -2014. -**115**, № 1. -P. 697–706.
68. *George B.L., Sunila A., Aruldas G.* Infrared and Raman Spectra of N,N-bis(phosphonomethyl)glycine Dihydrate // *Indian J. Pure Appl. Chem.* -1994. -**32**, № 11. -P. 876–881.
69. *Piccolo A., Celano G.* Modification of Infrared Spectra of the Herbicide Glyphosate Induced by pH Variation // *J. Environ. Sci. Health.* -1993. -**B28**, № 4. -P. 447–457.
70. *Undabeytia T., Morillo E., Maqueda C.* FTIR Study of Glyphosate-Copper Complexes // *J. Agric. Food Chem.* -2002. -**50**, № 7. -P. 1918–1921.
71. *Shoval S., Yariv S.* Infrared study of the fine structure of Glyphosate and Roundup // *Agrochimica*. -1981. -**25**. -P. 377–386.
72. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
73. *Никитина Л.В., Григорьев П.И., Дятлова Н.М.* Исследование кислотной диссоциации нитрилотриметиленфосфоновой кислоты // *Журн. общ. химии*. -1974. -**47**, № 7. -С. 1598–1603.
74. *Жаданов Б.В., Дятлова Н.М.* Исследование кислотной диссоциации этилендиамин-N,N,N,N-тетраметилфосфоновой и этилендиамин-N,N-диуксусной-N,N-диметилфосфоновой кислот в водных растворах методом инфракрасной спектроскопии // *Журн. физ. химии*. -1969. -**18**, № 3. -С. 744–747.
75. *Самакаев Р.Х., Дятлова Н.М., Гуревич М.З. и др.* Аминометиленфосфонаты. II. Синтез и термическая устойчивость протонированных комплексов аминометиленфосфонатов элементов II группы // *Журн. общ. химии*. -1984. -**54**, № 8. -С. 1726–1733.
76. *Han G.-F., Luo H.-Zh., Ye Q., Xiong R.-G.* Two Novel Cobalt (II) Coordination Polymers Based on the Herbicide Glyphosate as a Building Block and their Magnetic Properties // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2008. -**634**, № 11. -P. 1991–1995.
77. *Sagatys D.S., Dahlgren C., Smith G. et al.* The complex chemistry of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate): preparation and characterization of the ammonium, lithium, sodium (4 polymorphs) and silver (I) complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2000. -№ 19. -P. 3404–3410.
78. *Mao J.-G., Wang Z., Clearfield A.* Hydrothermal synthesis, characterization and crystal structures of two new zinc (II) phosphonates: $\text{Zn}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2]$ and $\text{Zn}_2[\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_2]$ // *New J. Chem.* -2002. -**26**, № 8. -P. 1010–1014.
79. *Song J.-L., Mao J.-G., Sun Y.-Q. et al.* Hydrothermal synthesis, characterization and crystal structures of a new lead (II) carboxylate-phosphonate with a double layer structure and a new nickel (II) carboxylate-phosphonate containing a hydrogen-bonded 2D layer with intercalation of ethylenediamines // *J. Solid State Chem.* -2004. -**177**, № 3. -P. 633–641.
80. *Mateescu A., Gabriel C., Raptis R.G. et al.* pH-Specific synthesis, spectroscopic, and structural characterization of an assembly of species between Co(II) and N,N-bis(phosphonomethyl)glycine. Gaining insight into metal-ion phosphonate interaction in aqueous Co(II)-organophosphonate systems // *Inorg. Chim. Acta.* -2007. -**360**, № 2. -P. 638–648.
81. *Clarke E.T., Rudolf P.R., Martell A.E., Clearfield A.* Structural investigation of the Cu(II) chelate of N-phosphonomethylglycine. X-ray crystal structure of $\text{Cu}(\text{II})[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3] \cdot \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ // *Ibid.* -1989. -**164**. -P. 59–63.
82. *Cave D., Coomer F.C., Molinos E. et al.* Compounds with the “Maple leaf” Lattice: Synthesis, Structure, and Magnetism of $\text{M}_x[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{PO}_3]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2006. -**45**, № 35. -P. 803–806.
83. *Ramstedt M., Norgren C., Sheals J. et al.* Thermodynamic and Spectroscopic Studies of Cadmium (II)—N-(phosphonomethyl)glycine (PMG) Complexes // *Inorg. Chim. Acta.* -2004. -**357**. -P. 1185–1192.
84. *Lei Ch. Dong, Mao J.-G., Sun Y.-Q.* Novel inorganic-organic hybrids based on oxo-bridged $\text{M}_6(\text{M})$ centered octahedral cage // *Polyhedron*. -2005. -**24**, № 2. -P. 295–303.
85. *Lei Ch., Mao J.-G., Sun Y.-Q. et al.* $\{\text{Zn}_6[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{CH}_2\text{PO}_3)]_6(\text{Zn})\}^{4-}$ Anion: The first Example of the Oxo-Bridged Zn_6 Octahedron with a Centered Zn(II) Cation // *Inorg. Chem.* -2003. -**42**, № 20. -P. 6157–6159.

86. Gutschke S.O.H., Price D.J., Powell A.K., Wood P.T. Solvothermal Synthesis of the Canted Antiferromagnet $\{K_2[CoO_3PCH_2N(CH_2CO_2)_2]\}_6 \cdot xH_2O$ // *Angew. Chem., Int. Ed.* -1999. -**38**, № 8. -P. 1088–1090.
87. Mao J.-G., Clearfield A. Metal Carboxylate-Phosphonate Hybrid Layered Compounds: Synthesis and Single Crystal Structures of Novel Divalent Metal Complexes with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic Acid // *Inorg. Chem.* -2002. -**41**, № 9. -P. 2319–2324.
88. Cave D., Coomer F.C., Molinos E. et al. Compounds with the "Maple leaf" Lattice: Synthesis, Structure, and Magnetism of $M_x[Fe(O_2CCH_2)_2NCH_2PO_3]_6 \cdot nH_2O$ // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2006. -**45**, № 5. -P. 803–805.
89. Mateescu A., Raptopoulou C.P., Terzis A. et al. pH-Specific Synthesis and Structural and Spectroscopic Characterization of a Complex between Co^{II} and N,N-Bis(phosphonomethyl)glycine: Cobalt-Phosphonate Interactions in the Solid State and in Solution // *Europ. J. Inorg. Chem.* -2006. -№ 10. -P. 1945–1956.
90. Shi F.-N., Almeida Paz F.A., Trindade T., Rocha J. [N-(2-Ammonioethyl)ethylenediamine- k^2N,N']-[hydrogen N-(phosphonomethyl)-iminodiacetato]-copper (II) sesquihydrate // *Acta Cryst.* -2006. -**E62**, Part 2. -P. m335–m338.
91. Ma K.-R., Xu J.-N., Ning D.-K. et al. Solvothermal syntheses, characterizations and properties of two new Ni^{II} -PMIDA phosphonates // *Inorg. Chem. Comm.* -2009. -**12**, № 2. -P. 119–121.
92. Shi F.-N., Almeida Paz F.A., Girginova P.I. et al. Hydrothermal synthesis, structural characterization and magnetic behaviour of hybrid complexes of N-(phosphonomethyl)iminodiacetate // *J. Mol. Struct.* -2005. -**754**, № 1–3. -P. 51–60.
93. Almeida Paz F.A., Shi F.-N., Klinowski J. et al. Synthesis and characterization of the first three-dimensional mixed-metal-center inorganic-organic hybrid framework with N-(phosphonomethyl)iminodiacetate // *Europ. J. Inorg. Chem.* -2004. -**2004**, № 13. -P. 2759–2768.
94. Pei H.X., Lu S.M., Ke Y.X. et al. Synthesis and Crystal Structure of a New Copper-PMIDA Compound ($H_4PMIDA = H_2O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2$) // *Struct. Chem.* -2004. -**15**, № 3. -P. 207–210.
95. Song J.L., Prosvirin A.V., Zhao H.H., Mao J.G. Syntheses and Crystal Structures of Two Cobalt Carboxylate-Phosphonates with 4,4'-Bipyridine as a Secondary Metal Linker // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2004. -**2004**, № 18. -P. 3706–3711.
96. Song J.-L., Zhao H.-H., Mao J.-G., Dunbar K.R. Carboxylate-Phosphonates Based on the 4,4'-Bipyridine Ligand // *Chem. Mater.* -2004. -**16**, № 10. -P. 1884–1889.
97. Almeida Paz F.A., Shi F.-N., Trindade T. et al. [Hydrogen N-(phosphono-methyl)iminodiacetato](1,10-phenanthroline)copper (II) trihydrate: a low-temperature redetermination // *Acta Cryst.* -2005. -**E61**, Part 11. -P. P 2247–2250.
98. Shi F.-N., Almeida Paz F.A., Girginova P.I. et al. Hydrothermal synthesis, structural characterization and magnetic behavior of $(4,4-bpyH)_2[M(4,4-bpy)(H_2O)_4][V_2O_2(pmida)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Mn^{2+}$ and Co^{2+}) // *Inorg. Chim. Acta.* -2006. -**359**, № 4. -P. 1147–1158.
99. Wang X.-R., Jia Q.-X., Liu Z.-H. A novel 3D open framework constructed by $[Co_{15}(PMIDA)_6(H_2O)_{12}]$ clusters and BTC ligands // *Inorg. Chem. Comm.* -2012. -**15**. -P. 281–284.
100. Tang S.-F., Song J.-L., Li X.-L., Mao J.-G. Luminescent Lanthanide (III) Carboxylate-Phosphonates with Helical Tunnels // *Cryst. Growth Des.* -2006. -**6**, № 10. -P. 2322–2326.
101. Gu Z.-G., Sevov S.C. Syntheses, structures, and magnetic properties of heterometallic coordination polymers with carboxyphosphonate linkers // *J. Mater. Chem.* -2009. -**19**, № 44. -P. 8442–8447.
102. Zhuang G.-L., Jin Y.-Ch., Zhao H.-X. et al. A nano-sized Gd_6Ni_3 cluster-based heterometallic coordination polymer // *Dalton Trans.* -2010. -**39**. -P. 5077–5079.
103. Cunha-Silva L., Shi F.-N., Klinowski J. et al. Deca-aquadioxobis[μ_3 -N-(phosphonomethyl)-iminodiacetato]dimanganesedivanadium dihydrate // *Acta Cryst.* -2007. -**E63**. -P. m372–m375.
104. Rocha J., Almeida Paz F.A., Shi F.-N. et al. Mixed-Metal d-f-Phosphonate Frameworks – Photoluminescence and Magnetic Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2011. -**2011**, № 13. -P. 2035–2044.
105. Cunha-Silva L., Shi F.-N., Klinowski J. et al. Deca-aquadioxidobis[μ_3 -N-(phosphonomethyl)iminodiacetato]dizinc(II)divanadium(IV) dihydrate // *Acta Crystallogr.* -2008. -**64E**, Pt. 1. -P. m39–m40.
106. Lei Ch., Mao J.-G., Sun Y.-Q., Dong Zh.-Ch. Novel inorganic-organic hybrids based on oxo-bridged $M_6(M)$ centered octahedral cage // *Polyhedron*. -2005. -**24**, № 2. -P. 295–303.
107. Maeda K. Metal phosphonate open-framework materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* -2004. -**73**, № 1–2. -P. 47–55.
108. Clearfield A. Recent advances in metal phosphonate chemistry II. // *Curr. Opin. Solid. State Mat. Sci.* -2002. -**6**, № 6. -P. 495–506.
109. Menelaou M., Mateescu A., Raptopoulou C.P., Terzis A. In depth investigation of the synthesis, structural, and spectroscopic characterization of a high pH binary $Co(II)$ -N,N-bis(phosphonomethyl)glycine species. Association with aqueous speciation studies of binary $Co(II)$ -(carboxy)phosphona-

- te systems // Polyhedron. -2011. -**30**, № 2. -P. 427–437.
110. Fan Y., Li G., Shi Z. et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic property of a three-dimensional inorganic-organic hybrid material: $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})[\text{HOPCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]$ // J. Solid State Chem. -2004. -**177**, № 11. -P. 4346–4350.
 111. Le Bideau J., Payen C., Palvadeau P., Bujoli B. Preparation, Structure and Magnetic Properties of Copper (II) Phosphonates. β - $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$, an Original Three-Dimensional Structure with a Channel-Type Arrangement // Inorg. Chem. -1994. -**33**, № 22. -P. 4885–4890.
 112. Zhang Ai-Q., Li Sa-Y., Liu Z.-H. A Series of Alkaline Earth Metal Ions Doped Cobalt (II) Heterometallic Cluster Complexes with N-(phosphonomethyl) Iminodiacetic Acid and 1,3,5-Benzenetricarboxylate Acid as Co-ligands // Anorg. Allg. Chem. -2015. -**641**, № 3–4. -P. 678–683.
- ### REFERENCES
1. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Complexons and complexonates of metals*. (Moscow: Khimiya, 1988). [in Russian].
 2. Anderegg G., Wilkinson G. Gillard, R.D., McCleverty J.A. (Eds.). *Complexones in Comprehensive Coordination Chemistry*. 2. Ligands. (Oxford: Pergamon Press, 1987).
 3. Semenov D.I., Tregubenko I.P. *Complexons in biology and medicine*. (Sverdlovsk: USC Academy of Sciences the USSR, 1984). [in Russian].
 4. Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R. Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental application (IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* 2005. **77** (8): 1445.
 5. Vasil'ev V.P. Complexons and complexonates. *Soros Educational J.* 1996. (4): 39.
 6. Zelenin K.N. Complexones in medicine. *Soros Educational J.* 2001. **7** (1): 45.
 7. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M. A. Structure of the uncharged, anionic, and cationic forms of aminoalkylcarboxylic and aminoalkylphosphonic complexones. *Russ Chem. Rev.* 1990. **59** (7): 643.
 8. Clearfield A., Karlin K.D. (ed.). *Metal-Phosphonate Chemistry. Progress in Inorganic Chemistry*. (New York: John Wiley & Sons, 1998). **47**: 371.
 9. Nowack B., VanBriesen J.M. (Eds.). *Biogeochemistry of Chelating Agents*. (Washington, DC: ACS Symposium Series, 2005).
 10. Kiss T., Lazar I., Kafarski P. Chelating Tendencies of Bioactive Aminophosphonates. *Met. Based Drugs*. 1994. **1** (2–3): 247.
 11. Shovkova G.V., Trunova E.K., Gudima A.O. Synthesis and investigation of complexes formation of new phosphorus-containing complexon with 3d metals. *Ukrain. Chem. J.* 2010. **76** (8): 79.
 12. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. *Glyphosate: A Unique and Global*. (Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 1997).
 13. Kukhar' V.P., Solodenko V.A. The Phosphorus Analogues of Aminocarboxylic Acids. *Russian Chemical Rev.* 1987. **56** (9): 859.
 14. Zhou J., Li J., An R., Yu F. Study on new synthesis approach of glyphosate. *J. Agric. Food. Chem.* 2012. **60** (25): 6279.
 15. Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E. New Multidentate Ligands. III. Amino Acids Containing Methylenephosphonate Groups. *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. **87** (12): 2567.
 16. Kireeva A.Yu., Gadanov B.V., Sidorenko V.V., Dyatlova N.M. Synthesis and study of acid dissociation N-carboxymethyl-N, N-bis (methylenephosphonic acid). *Russ. J. General Chem.* 1973. **43**, (11): 2508.
 17. Trunova O.K. Shovkova G.V., Gudima A.O., Makotryk T.O., Vechernikova I., Osadcha O.V. Copper (II) bis (phosphonomethyl)aminosuccinic acid. *Ukrain. Chem. J.* 2015. **81**, (7): 38.
 18. Barsukov A.V., Matkovska T.A., Yaroshenko G.R. Synthesis and Study dissociation glycine-N-methylphosphonic acid. *Russ. J. General Chem.* 1984. **54** (5): 1045.
 19. Motekaitis R.J. Metal chelate formation by N-phosphonomethylglycine and related ligands. *J. Coord. Chem.* 1985. **14** (2): 139.
 20. Buglyo P., Kiss T., Dyba M., Jezowska-Bojczuk M., Kozlowski H., Bouhsina S. Complexes of aminophosphonates-10. Copper (II) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetate and nitrilotriacetate. *Polyhedron*. 1997. **16** (19): 3447.
 21. Madsen H.E.L., Christensen H.H., Gottlieb-Petersen C. Stability Constants of Copper (II), Zinc, Manganese (II), Calcium, and Magnesium Complexes of N-(Phosphonomethyl)glycine (Glyphosate). *Acta Chem. Scand.* 1978. **A32**: 79.
 22. Barja B.C., Afonso M.D.S. An ATR-FTIR Study of Glyphosate and Its Fe(III) Complex in Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.* 1998. **32** (21): 3331.
 23. Kobylecka J., Ptaszycski B., Zwolinska A. Synthesis and Properties of Complexes of Lead (II), Cadmium (II) and Zinc (II) with N-Phosphonomethylglycine. *Monatshefte fur Chemie*. 2000. **131** (1): 1.
 24. Jezowska-Bojczuk M., Kiss T., Kozowski H., Decock P., Barycki J. Complexes of aminophosphonates. Part 8. Copper (II) complexes of N-(phosphonomethyl)amino acids and related compounds. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994. (6): 811.
 25. Sanna D., Bodi I., Bouhsina S. Bydi I., Micera G., Kiss T. Oxovanadium (IV) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetic and nitrilotriacetic

- acids. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. (8): 3275.
26. Castelling S., Leo G.C., Sammons R.D., Sikorsky J.A. ^{31}P , ^{15}N , and ^{13}C NMR of Glyphosate: Comparison of pH Titrations to the Herbicidal Dead-End Complex with 5-Enolpyruvoylshikimate-3-phosphate Synthase. *Biochemistry*. 1989. **28** (9): 3856.
27. Dhansay M.A., Linder P.W. Organophosphorus Herbicides and Plant Growth Regulators, Part 2. Equilibrium Studies in Aqueous Solution of the Complexation of Transition Metal (II) Ions by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic Acid and Related Compounds. *J. Coord. Chem.* 1993. **28** (2): 133.
28. Katkov A.P., Matkovska T.A., Krutikov N.I. Thermodynamics of complexation reactions and iminodiacetatomethylphosphonic glitsinbismethylphosphonic Cu(II) acids in aqueous solution the temperature range 258–358 K. *Russian J. Inorg. Chem.* 1991. **36** (3): 693.
29. Sawada K., Duan W., Ono M., Satoh K. Stability and structure of nitrilo-(acetateemethylphosphonate)complexes of the alkaline-earth and divalent transition metal ions in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. (6): 919.
30. Kireeva A.Yu., Shugan N.F., Dyatlova N.M. Interaction with ferric (III) of glycine-N,N-bis (methylphosphonic) acid. *Russian J. Inorg. Chem.* 1973. **18** (10): 2685.
31. Nikitina L.V., Karmazina L.D., Dyatlova N.M. Study of complex formation with transition elements glycine-N, N-bis (methylenephosphonic) acid. *Russian J. Inorg. Chem.* 1974. **19** (11): 3058.
32. Marov I.N., Ruzaykina L.V., Ryabukhin V.A. Research protonation nitrilotrimethylene and nitriloaceticdimethylphosphonic acids and their complexes with lanthanum and lutetium by NMR ^1H . *Russ. J. Coord. Chem.* 1980. **6** (3): 375.
33. Knuuttila P., Knuuttila H. The Crystal and Molecular Structure of N-(Phosphonomethyl)glycine (Glyphosate). *Acta Chem. Scand.* 1978. **B33**: 623.
34. Sheldrick W.S., Morr M. N-Phosphonomethylglycin. *Acta Cryst.* 1981. **B37**: 733.
35. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M.A., Dyatlova N.M. *Structure and aminoalcalcarbonic and aminoalcyphosphonic complexes. The role of hydrogen bonds*. Problems of Crystal Chemistry. (Moscow: Nauka, 1986). [in Russian].
36. Smith P.H., Hahn F.E., Hugl A., Raymond K.N. Crystal Structures of Two Salts of N-(Phosphonomethyl)glycine and Equilibria with Hydrogen and Bicarbonate Ions. *Inorg. Chem.* 1989. **28** (11): 2052.
37. Appleton T.G., Hall J.R., McMahon I.J. NMR spectra of iminobis(methylenephosphonic acid), $\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, and related ligands and of their complexes with platinum (II). *Inorg. Chem.* 1986. **25** (6): 726.
38. Khizbullin F.F., Strunin B.P., Maslennikov E.I. Investigation of some aminophosphonates by high-resolution NMR in solids. *Russ. J. Structural Chem.* 1986. **27** (3): 60.
39. Sheals J., Persson P., Hedman B. IR and EXAFS Spectroscopic Studies of Glyphosate Protonation and Copper (II) Complexes of Glyphosate in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* 2001. **40** (17): 4302.
40. Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K., Grandjean F., Long G.J., Gerasimchuk N. Sodium-Centered Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) Complexes with 2-(Phosphonomethylamino)succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 2013. **52** (13): 7467.
41. McConnell J.S., McConnell R.M., Hossner L.R. Ultraviolet Spectra of Acetic Acid, Glycine, and Glyphosate. *Proceeding Arkansas Academy of Science*. 1993. **47**: 73.
42. Trunova E.K., Rusakova N.V., Beregnyska A.S., Smola S.S., Snurnikova O.V., Makotryk T.A. Synthesis and spectral-luminescent properties of lanthanide complexes with phosphonomethylaminosuccinic acid. *Ukrain. Chem. J.* 2011. **77** (12): 71.
43. Grigor'ev I.N., Voronegeva N.I., Dyatlova N.M. The structure of beryllium and aluminum compounds with certain organophosphate chelating solution. *Russian J. Inorg. Chem.* 1980. **25** (2): 125.
44. Daniele P.G., Stefano C De., Prenesti E., Sammartano S. Copper (II) complexes of N-(phosphonomethyl)glycine in aqueous solution: a thermodynamic and spectrophotometric study. *Talanta*. 1997. **45** (2): 425.
45. Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A., Trudnikova N.M., Bukov N.N., Panyushkin V.T. Study of complex formation in the system of copper (II)—N-phosphonomethylglycine—valine. *J. Inorg. Chem.* 2005. **50** (12): 2107.
46. Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A., Trudnikova N.M., Bukov N.N., Panyushkin V.T. Binary and ternary complexes of copper (II) with N-phosphonomethylglycine and valine. *J. Mol. Liq.* 2006. **126**: 89.
47. Undabeytia T., Morillo E., Maqueda C. FTIR Study of Glyphosate-Copper Complexes. *J. Agric. Food Chem.* 2002. **50** (7): 1918.
48. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M.A. X-ray diffraction study of organic complexing ligand type. III. The crystal and molecular structure of phosphonomethyl-glycine and iminodiakusnoymetilfosfonovoy acid. *Russ. J. Structural Chem.* 1982. **23** (5): 98.
49. Krawczyk H., Krawczyk H., Bartczak T.J. New Crystalline Polymorphic Form of Glyphosate: Synthesis, Crystal and Molecular Structures of N-(Phosphonomethyl)glycine. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*. 1993. **82** (1–4) 117.
50. Kalianian P., Mohamed M., Naseer Ali, Seethalak-

- shmi T., Venuvanalasingam P. Electronic structure and conformation of glyphosate: an ab initio MO study. *J. Molecular struc. (Theochem)*. 2002. **618** (1–2): 117.
51. Shovkova G.V., Trunova E.K., Gudima A.O., Makotryk T.A. Synthesis and structural features of the complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with N-(phosphonomethyl) aminoyantarnoy acid. *Ukrain. Chem. J.* 2013. **79** (4): 92.
52. Shovkova G.V., Trunova E.K., Gudima A.O. Some aspects of conformational lability of N-(phosphonomethyl)amino acids. *IInd Applied Physico-Inorganic Chemistry* (Sevastopol, 2013). P. 42. [in Ukrainian].
53. Trunova E.K., Gudima A.O., Shovkova A.V., Makotryk T.A. The conformational state of the molecule 2-(fosfonometilamino) succinic acid in aqueous solutions. In: *XXVth International Conference on Coordination Chemistry*. (Suzdal, 2011). P. 132. [in Russian].
54. Volkov S.V., Trunova E.K., Shovkovaya A.V., Gudima A.O. Complexation of Co(II) with Phosphonomethylaminosuccinic Acid in Solutions. *Russian J. Inorg. Chem.* 2012. **57** (11): 1508.
55. Trunova E.K., Shovkova A.V., Rusakova M.Yu., Galkin B.N., Gudima A.O. Complexation ability and biological activity of phosphonomethylaminosuccinic acid. *Ukrain. Chem. J.* 2012. **78** (7): 36.
56. Trunova E.K., Shovkova A.V., Vechernikova E., Gudima A.O., Makotryk T.A. The metalochelate complexes of Cu(II) with a phosphonomethylaminosuccinic acid. *Ukrain. Chem. J.* 2012. **78** (5): 14.
57. Popov K., Ronkkomaki H., Lajunen L.H.J. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids. *Pure Appl. Chem.* 2001. **73** (2): 1641.
58. Bride M.Mc., Kung K.H. Complexation of Glyphosate and Related Ligands with Iron (III). *J. Amer. Soil Sci. Soc.* 1989. **53** (6): 1668.
59. Barja B.C., Herszage J., Afonso M.D.S. Iron(III)–phosphonate complexes. *Polyhedron*. 2001. **20** (15–16): 1821.
60. Sklyar A.A. Ph.D (Chem.) Thesis. (Krasnodar, 2006). [in Russian].
61. Billo E.J. Copper (II) chromophores and the rule of average environment. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1974. **10** (8): 613.
62. Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S. Spectrum–structure correlation for visible absorption spectra of copper (II) complexes showing axial coordination in aqueous solution. *Polyhedron*. 2006. **25** (15): 2815.
63. Heineke D., Franklin S.J., Raymond K.N. Coordination Chemistry of Glyphosate: Structural and Spectroscopic Characterization of Bis(glyphosate)–metal (III) Complexes. *Inorg. Chem.* 1994. **33** (11): 2413.
64. Trunova E.K. Doctoral (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2012). [in Ukrainian].
65. Subramaniam V., Hoggard P.E. Metal Complexes of Glyphosate. *J. Agric. Food Chem.* 1988. **36** (6): 1326.
66. Glass R.L. Metal Complex Formation by Glyphosat. *J. Agric. Food Chem.* 1984. **32** (6): 1249.
67. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gerasimchuk A.I., Vechernikova E., Bezdiuka P.J. Novel complexes of Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ with N-(phosphonomethyl)amino-succinic acid: synthesis, thermal, spectroscopic and coordination aspects. *J. Therm. Anal. Cal.* 2014. **115** (1): 697.
68. George B.L., Sunila A., Aruldas G. Infrared and Raman Spectra of N,N-bis(phosphonomethyl)glycine Dihydrat. *Indian J. Pure Appl. Chem.* 1994. **32** (11): 876.
69. Piccolo A., Celano G. Modification of Infrared Spectra of the Herbicide Glyphosate Induced by pH Variation. *J. Environ. Sci. Health.* 1993. **B28** (4): 447.
70. Undabeytia T., Morillo E., Maqueda C. FTIR Study of Glyphosate-Copper Complexes. *J. Agric. Food Chem.* 2002. **50** (7): 1918.
71. Shoval S., Yariv S. Infrared study of the fine structure of Glyphosate and Roundup. *Agrochimica*. 1981. **25**: 377.
72. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. (Canada, New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, 2009).
73. Nikitina L.V., Grigor'ev P.I., Dyatlova N.M. Research acid dissociation nitrilotrimetilenphosphonic acid. *Russ. J. General Chem.* 1974. **47** (7): 1598.
74. Gadanov B.V., Dyatlova N.M. Investigation of acid dissociation ethylene-diamine-N, N, N, N-tetrametilphosphonic and ethylenediamine-N, N-diacetic-N, N-dimetilphosphonic acids in aqueous solutions by infrared spectroscopy. *Russ. J. Physical Chem.* 1969. **18** (3): 744.
75. Samakaev R.Kh., Dyatlova N.M., Gurevith M.Z. Aminomethylen-fosfonates II. Synthesis and thermal stability of the protonated complexes aminomethylenphosphonates elements of group II. *Russ. J. General Chem.* 1984. **54** (8): 1726.
76. Han G.-F., Luo H.-Zh., Ye Q., Xiong R.-G. Two Novel Cobalt (II) Coordination Polymers Based on the Herbicide Glyphosate as a Building Block and their Magnetic Properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. **634** (11): 1991.
77. Sagatys D.S., Dahlgren C., Smith G., Bott R.C., White J.M. The complex chemistry of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate): preparation and characterization of the ammonium, lithium, sodium (4 polymorphs) and silver(I) complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. (19): 3404.

78. Mao J.-G., Wang Z., Clearfield A. Hydrothermal synthesis, characterization and crystal structures of two new zinc (II) phosphonates: $\text{Zn}_2[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{-NHCH}_2\text{CO}_2]$ and $\text{Zn}_2[\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_2]$. *New J. Chem.* 2002. **26** (8): 1010.
79. Song J.-L., Mao J.-G., Sun Y.-Q. Hydrothermal synthesis, characterization and crystal structures of a new lead(II) carboxylate-phosphonate with a double layer structure and a new nickel (II) carboxylate-phosphonate containing a hydrogen-bonded 2D layer with intercalation of ethylenediamines. *J. Solid State Chem.* 2004. **177** (3): 633.
80. Mateescu A., Gabriel C., Raptis R.G., Baran P., Salifoglou A. pH-Specific synthesis, spectroscopic, and structural characterization of an assembly of species between Co(II) and N,N-bis(phosphonomethyl)glycine. Gaining insight into metal-ion phosphonate interaction in aqueous Co(II)-organophosphonate systems. *Inorg. Chim. Acta.* 2007. **360** (2): 638.
81. Clarke E.T., Rudolf P.R., Martell A.E., Clearfield A. Structural investigation of the Cu(II) chelate of N-phosphonomethylglycine. X-ray crystal structure of $\text{Cu}(\text{II})[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3]\cdot\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}$. *Inorg. Chim. Acta.* 1989. **164** (1): 59.
82. Cave D., Coomer F.C., Molinos E. Klauss H.-H., Wood P.T. Compounds with the "Maple leaf" Lattice: Synthesis, Structure, and Magnetism of $\text{M}_x[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{PO}_3]_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. **45** (5): 803.
83. Ramstedt M., Norgren C., Sheals J., Bostrom D., Sjoberg S., Persson P. Thermodynamic and Spectroscopic Studies of Cadmium (II)-N-(phosphonomethyl)glycine (PMG) Complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2004. **357**: 1185.
84. Lei Ch. Dong, Mao J.-G., Sun Zh.-Ch. Novel inorganic-organic hybrids based on oxo-bridged $\text{M}_6(\text{M})$ centered octahedral cage. *Polyhedron.* 2005. **24** (2): 295.
85. Lei Ch., Mao J.-G., Sun Y.-Q. Zeng H.-Y., Clearfield A. $\{\text{Zn}_6[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{CH}_2\text{PO}_3)]_6(\text{Zn})\}^{4-}$ Anion: The first Example of the Oxo-Bridged Zn_6 Octahedron with a Centered Zn(II) Cation. *Inorg. Chem.* 2003. **42** (20): 6157.
86. Gutschke S.O.H., Price D.J., Powell A.K., Wood P.T. Solvothermal Synthesis of the Canted Antiferromagnet $\{\text{K}_2[\text{CoO}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]\}_6\cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999. **38** (8): 1088.
87. Mao J.-G., Clearfield A. Metal Carboxylate-Phosphonate Hybrid Layered Compounds: Synthesis and Single Crystal Structures of Novel Divalent Metal Complexes with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic Acid. *Inorg. Chem.* 2002. **41** (9): 2319.
88. Cave D., Coomer F.C., Molinos E. Compounds with the "Maple leaf" Lattice: Synthesis, Structure, and Magnetism of $\text{M}_x[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{PO}_3]_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. **45** (5): 803.
89. Mateescu A., Raptopoulou C.P., Terzis A.T. pH-Specific Synthesis and Structural and Spectroscopic Characterization of a Complex between Co^{II} and N,N-Bis(phosphonomethyl)glycine: Cobalt-Phosphonate Interactions in the Solid State. *Europ. J. Inorg. Chem.* 2006. **10**: 1945.
90. Shi F.-N., Almeida Paz F.A., Trindade T., Rocha J. $[\text{N}-(2\text{-Ammonioethyl})\text{ethylenediamine}-\kappa^2\text{N}, \text{N}']$ [hydrogen-N-(phosphonomethyl)-iminodiacetato]-copper (II) sesquihydrate. *Acta Cryst.* 2006. **E62** (2): m335.
91. Ma K.-R., Xu J.-N., Ning D.-K. Solvothermal syntheses, characterizations and properties of two new Ni^{II} -PMIDA phosphonates. *Inorg. Chem. Comm.* 2009. **12**: (2): 119.
92. Shi F.-N., Almeida Paz F.A., Girginova P.I. Hydrothermal synthesis, structural characterisation and magnetic behaviour of hybrid complexes of N-(phosphonomethyl)iminodiacetate. *J. Mol. Struct.* 2005. **754** (1-3): 51.
93. Almeida Paz F.A., Shi F.-N., Klinowski J., Rocha J., Trindade T. Synthesis and characterization of the first three-dimensional mixed-metal-center inorganic-organic hybrid framework with N-(phosphonomethyl)iminodiacetate. *Europ. J. Inorg. Chem.* 2004. (13): 2759.
94. Pei H.X., Lu S.M., Ke Y.X. Li J., Qin Sh., Zhou Sh., Wu X., Du W. Synthesis and Crystal Structure of a New Copper-PMIDA Compound ($\text{H}_4\text{PMIDA} = \text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$). *Struct. Chem.* 2004. **15** (3): 207.
95. Song J.-L., Zhao H.-H., Mao J.-G. Syntheses and Crystal Structures of Two Cobalt Carboxylate-Phosphonates with 4,4'-Bipyridine as a Secondary Metal Linker. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. **2004** (18): 3706.
96. Song J.-L., Zhao H.-H., Mao J.-G., Dunbar K.R. Carboxylate-Phosphonates Based on the 4,4'-Bipyridine Ligand. *Chem. Mater.* 2004. **16** (10): 1884.
97. Almeida Paz F.A., Shi F.-N., Trindade T. [Hydrogen N-(phosphonomethyl)iminodiacetato](1,10-phenanthroline)copper (II) trihydrate: a low-temperature redetermination. *Acta Cryst.* 2005. **E61** (11): 2247.
98. Shi F.-N., Almeida Paz F.A., Girginova P.I., Amaral V.S., Rocha J., Klinowski J., Trindade T. Hydrothermal synthesis, structural characterization and magnetic behavior of $(4,4\text{-bpyH})_2[\text{M}(4,4\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{V}_2\text{O}_2(\text{pmida})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ and Co^{2+}). *Inorg. Chim. Acta.* 2006. **359** (4): 1147.
99. Wang X.-R., Jia Q.-X., Liu Z.-H. A novel 3D open framework constructed by $[\text{Co}_{15}(\text{PMIDA})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ clusters and BTC ligands. *Inorg. Chem. Comm.* 2012. **15**: 281.
100. Tang S.-F., Song J.-L., Li X.-L., Mao J.-G. Luminescent Lanthanide (III) Carboxylate-Phosphonates

- with Helical Tunnels. *Cryst. Growth Des.* 2006. **6** (10): 2322.
101. Gu Z.-G., Sevov S.C. Syntheses, structures, and magnetic properties of heterometallic coordination polymers with carboxyphosphonate linkers. *J. Mater. Chem.* 2009. **19** (44): 8442.
102. Zhuang G.-L., Jin Y.-Ch., Zhao H.-X. A nanosized Gd₆Ni₃ cluster-based heterometallic coordination polymer. *Dalton Trans.* 2010. **39**: 5077.
103. Cunha-Silva L., Shi F.-N., Klinowski J., Trindade T., Rocha J., Almeida Paz F.A. Decaaquadioxobis[μ₃-N-(phosphonomethyl) iminodiacetato]dimanganese-divanadium dihydrate. *Acta Cryst.* 2007. **E63**: m372.
104. Rocha J., Almeida Paz F. A., Shi F.-N. Mixed-Metal *d-f* Phosphonate Frameworks – Photoluminescence and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. **281**, (13): 2035.
105. Cunha-Silva L., Shi F.-N., Klinowski J. Trindade T., Rocha J., Almeida Paz F.A. Decaaquadioxobis[μ₃-N-(phosphonomethyl)iminodiacetato]dizinc (II)-divanadium (IV) dihydrate. *Acta Crystallogr.* 2008. **64E** (1): m39.
106. Lei Ch., Mao J.-G., Sun Y.-Q., Dong Zh.-Ch. Novel inorganic–organic hybrids based on oxo-bridged M₆(M) centered octahedral cage. *Polyhedron.* 2005. **24** (2): 295.
107. Maeda K. Metal phosphonate open-framework materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004. **73** (1–2): 47.
108. Clearfield A. Recent advances in metal phosphonate chemistry II. *Curr. Opin. Solid. State Mat. Sci.* 2002. **6** (6): 495.
109. Menelaou M., Mateescu A., Raptopoulou C.P., Terzis A. In depth investigation of the synthesis, structural, and spectroscopic characterization of a high pH binary Co(II)–N,N-bis(phosphonomethyl)glycine species. Association with aqueous speciation studies of binary Co(II)–(carboxy)phosphonate systems. 2011. **30** (2): 427.
110. Fan Y. Li G., Shi Z., Zhan Sh., Dong Z., Jianing X., Tianyou S., Shouhua F. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic property of a three-dimensional inorganic-organic hybrid material: Mn(H₂O)[HOPCH₂NH(CH₂CO₂)₂] *J. Solid State Chem.* 2004. **177** (11): 4346.
111. Le Bideau J., Payen C., Palvadeau P., Bujoli B. Preparation, Structure and Magnetic Properties of Copper (II) Phosphonates. β-Cu^{II}(CH₃PO₃), an Original Three-Dimensional Structure with a Channel-Type Arrangement. *Inorg. Chem.* 1994. **33** (22): 4885.
112. Zhang Ai-Q., Li Sa-Y, Liu Z.-H. A Series of Alkaline Earth Metal Ions Doped Cobalt (II) Heterometallic Cluster Complexes with N-(phosphonomethyl) Iminodiacetic Acid and 1,3,5-Benzenetricarboxylate Acid as Co-ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015. **641** (3–4): 678.

Поступила 02.10.2016

УДК 544.6.018.42-16

Ю.В.Погоренко¹, Р.М.Пшеничний¹, А.О.Омельчук¹, В.В.Трачевський²

**СИНТЕЗ ТА ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
 $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln — La, Ce, Nd, Sm, Gd)**

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03680, Україна

² Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,
бульвар академіка Вернадського, 36, Київ, Україна

* e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

Встановлено, що в системі $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ ($Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$) утворюються тверді розчини заміщення, ізоструктурні β - $PbSnF_4$. Вміст фторидів РЗЕ церієвої групи в таких розчинах не перевищує 20.0 % мол., а для трифториду гадолінію максимальна концентрація сягає 12.0 % мол. Показано, що аніони фтору в синтезованих зразках твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, як і в β - $PbSnF_4$, займають три структурно-нееквівалентні позиції. Їхню провідність забезпечують міжвузлові аніони фтору. Збільшення температури сприяє зростанню концентрації таких аніонів і, як результат, провідності твердих розчинів. При невеликій концентрації замісника ($x \leq 0.07$) вона майже на порядок величини менша за провідність β - $PbSnF_4$. Зі збільшенням вмісту замісника в синтезованих твердих розчинах провідність підвищується. Встановлено, що максимальну провідність мають зразки, які містять 10.0–15.0 % мол. LnF_3 . При однаковому вмісті LnF_3 провідність твердих розчинів, за винятком тих, що містять трифторид гадолінію, зростає зі зменшенням радіуса Ln^{3+} (від La до Sm). Числа переносу аніонів фтору при 423 К не менші за 0.89.

Ключові слова: тверді розчини; фториди плумбуму, стануму, рідкісноземельних елементів; гетеровалентне заміщення; провідність; спектр ЯМР ^{19}F .

ВСТУП. Створення нових матеріалів з високою іонною провідністю для хімічних джерел струму є одним із пріоритетних напрямків сучасної науки та техніки. Перспективними сполуками для цього є тверді розчини гетеровалентного заміщення на основі фторидів плумбуму (II) та стануму (II), які вже при кімнатній температурі характеризуються досить високою провідністю ($\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ См/см), що забезпечують іони фтору [1–3]. Фториди плумбуму (II) та стануму (II) здатні утворювати в широкому діапазоні концентрацій тверді розчини з фторидами рідкісноземельних елементів [4]. За рахунок структурних змін та збільшення кількості дефектів кристалічної ґратки електропровідність цих твердих розчинів, як правило, значно вища, ніж у вихідних сполук [5–7]. Проте однозначна залежність між вмістом і природою замісника та його впли-

вом на провідність твердого розчину на основі тетрафторостанату (II) свинцю не встановлена. Так, наприклад, у системі $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ в інтервалі концентрацій $0 < x \leq 0.17$ утворюються тверді розчини заміщення, ізоструктурні β - $PbSnF_4$ [8]. При малій концентрації катіонів-замісників Y^{3+} ($x \leq 0.07$) провідність твердих розчинів значно нижча, ніж вихідного β - $PbSnF_4$. Зразок складу $Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$ має практично однакові зі сполукою β - $PbSnF_4$ значення провідності у високотемпературній області. Найвищу провідність мають тверді розчини, що містять 13.0 % мол. YF_3 .

З огляду на це інформація про вплив гетеровалентних замісників на провідність зазначених твердих електролітів представляє не лише науковий, але й практичний інтерес. У даному повідомленні представлені результати синтезу та дослідження транспортних вла-

© Ю.В.Погоренко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук, В.В.Трачевський, 2016

стивостей твердих розчинів гетеровалентного заміщення в системах $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{LnF}_3 - \text{SnF}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідними сполуками для синтезу були реактиви: PbF_2 кваліфікації ос.ч., CeF_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , HNO_3 — х.ч.; $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4F — ч.д.а. Оксиди РЗЕ розчиняли в нітратній кислоті. Одержані розчини виливали в розчин фториду амонію, взятого у надлишку по відношенню до розчиненого оксиду, осаджуючи таким чином відповідний фторид. Осади відфільтровували, промивали та висушували при 673 К [9].

Полікристалічні зразки твердих розчинів системи $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{LnF}_3 - \text{SnF}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) отримували методом сплавлення [10]. Суміш вихідних фторидів у відповідних кількостях ретельно перетирали та нагрівали в платинових тиглях в атмосфері аргону до 773 К, витримували 20 хв і охолоджували у вимкненій печі до кімнатної температури.

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів 10–80 град через 0.02 град при експозиції 3 с. Дифрактограми розшифровували за допомогою комп'ютерних програм Match і UnitCell [11] та бази даних порошкових дифрактограм JCPDS.

Провідність твердих розчинів досліджували методом імпедансної спектроскопії з використанням двохелектродної схеми з платиновими блокуючими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ecochemie) та частотного аналізатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-1} – 10^6 Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ). Застосовували пресовані зразки полікристалічних сполук діаметром 8 мм і товщиною 2.0–3.0 мм. Вимірювання проводили в діапазоні температур 300–673 К. Питому провідність розраховували за рівнянням $\sigma = l/s \cdot R$, де l — товщина таблетки; s — площа контакта; R — активний опір. Електронну складову провідності досліджували поляризаційним методом Хебба–Вагнера [12] в електрохімічній комірці $(-)\text{Ni}/\text{NiF}_2 + \text{CaF}_2|\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}|\text{Pt}(+)$. Термостатовану комірку поступово поляризували джерелом постійного струму Б5-43 в

інтервалі потенціалів 0.1–2.5 В з кроком 0.1 В. Струм, що протікав через комірку, вимірювали цифровим вольтметром АВМ-4307.

Спектри ЯМР ^{19}F реєстрували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 в інтервалі температур 293–623 К. Хімічний зсув (δ , м.ч.) визначали відносно еталону C_6F_6 з точністю 1 м.ч. Ширину лінії (на половині висоти ΔH) вимірювали в кГц з похибкою не більше 1 %. Отримані експериментальні дані оброблювали із застосуванням комп'ютерних програм MestReNova і MagicPlot.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтезовані зразки твердих розчинів системи $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{LnF}_3 - \text{SnF}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) ізоstrukturні $\beta\text{-PbSnF}_4$ (рис. 1) та відповідають тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4/nmm$). Чим більший радіус катіону-замісника (Ln^{3+}), тим менша його кількість може заміщувати іони плюмбуму у вузлах кристалічної ґратки (табл. 1). Лантан і церій мають подібні хімічні властивості, тому їх вміст у синтезованих сполуках приблизно однаковий. Гадоліній розта-

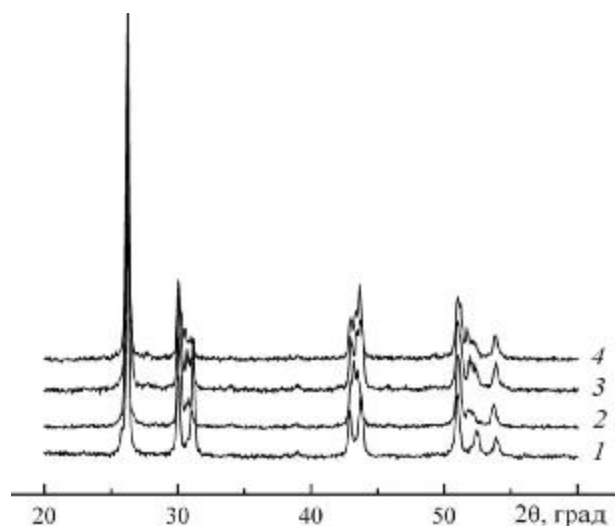


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків: 1 — $\beta\text{-PbSnF}_4$; 2 — $\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$; 3 — $\text{Pb}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$; 4 — $\text{Pb}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$.

шований на межі церієвої та ітрієвої групи рідкісноземельних елементів. Максимальна концентрація його в твердих розчинах при заміщенні плюмбуму не перевищує 12 % мол. Виконані дослідження показали, що іони Pb^{2+}

Таблиця 1

Вміст LnF_3 у сполуках $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$

Ln	r , нм	x_{max}
La	0.1032	0.05
Ce	0.1010	0.05
Nd	0.0983	0.17
Sm	0.0958	0.20
Gd	0.0938	0.12

можуть бути замінені тільки легкими РЗЕ церієвої групи. При використанні в якості замісників фторидів гольмію та ітербію не вдалось синтезувати тверді розчини навіть з невеликою кількістю ($x < 0.02$) цих сполук.

На рис. 2 представлені типові залежності комплексної провідності полікристалічних зразків $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$. На імпедансних діаграмах в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність. Зі збільшенням температури радіус деформованих півкіл зменшується, а самі вони зміщуються в область більш високих частот. Відсутність другого високочастотного півкола на комплексній імпедансній площині свідчить про відсутність внеску поверхневої провідності в загальну провідність полікристалічних зразків. Підтвердженням цього є розраховані значення ємнісної складової комплексної провідності, розрахованої із діаграми Найквіста в точці, що відповідає максимуму півкола. Отримані значення $(1.0\text{--}4.0) \cdot 10^{-11}$ мають порядок величини значно менший, ніж ємнісна складова поверхневої провідності кристалітів $(10^{-9}\text{--}10^{-7})$ Ф [13].

Аналіз залежностей провідності від частоти для кожного із синтезованих зразків показав, що на них можна уявно виділити три ділянки. В області низьких частот реєструються значення, що відображають вплив концентраційних змін приелектродних шарів твердих електролітів на електропровідність. Як правило, він проявляється тим більшою мірою, чим менша частота та вища температура. При середніх частотах ($0.1 < f < 70$ кГц) фіксуються значення провідності, що характери-

зують об'ємну провідність $\sigma_{\text{об}}$ полікристалічних зразків; і, нарешті, при високих частотах ($f > 70$ кГц) — значення провідності, пов'язані з релаксаційними процесами. Така поведінка твердих електролітів відома як “універсальний динамічний відгук” [14]. У загальному випадку залежність провідності твердого електроліту від частоти $\sigma_{\text{зм}}(\omega)$ можна представити наступним чином:

$$\sigma_{\text{зм}}(\omega) = \sigma_{\text{об}} + B\omega^S,$$

де $\omega = 2\pi f$ — кругова частота; B — константа;

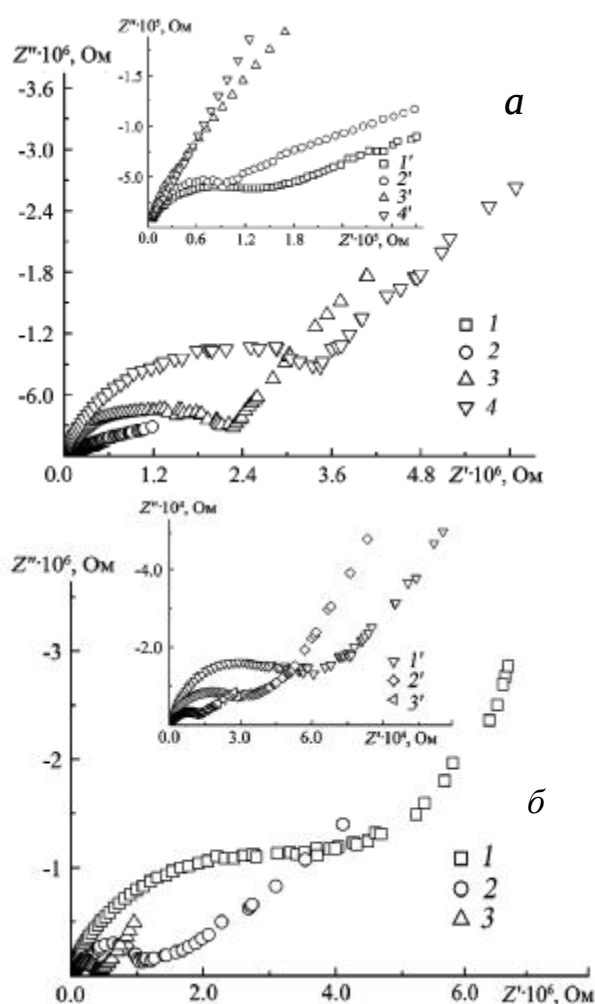


Рис. 2. Імпедансні діаграми твердих розчинів $\text{Pb}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$ при 300 K: 1 — Nd; 2 — Gd; 3 — Sm; 4 — La; 1' — Sm; 2' — Nd; 3' — Gd; 4' — La (a) та сполуки $\text{Pb}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$ при різних температурах: 1 — 293; 2 — 343; 3 — 393; 1' — 443; 2' — 473; 3' — 523 K (б).

s — показник ступеня, величина якого коливається в межах від 0.5 до 1 для більшості іон-провідних матеріалів [14]. Для аналізу впливу температури на провідність синтезованих зразків використовували частотно незалежну складову σ_{06} . Її можна визначити також з імпедансних діаграм в точці, що відповідає проекції точки переходу півкола в прямолінійну ділянку на вісь абсцис. На рис. 3 представлена залежність питомої провідності синтезованих зразків твердих розчинів від температури в координатах рівняння Арреніуса–Френкеля:

$$\sigma_f T = A \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\Delta E_{an} + \Delta E_{адк}}{kT}\right), \quad (1)$$

де A — передекспоненціальний множник; ΔE_a , ΔE_{an} , $\Delta E_{адк}$ — енергії активації провідності, рухливих іонів фтору та додаткових каналів провідності відповідно.

На температурних залежностях провідності кожного зразка, у тому числі і β - PbSnF_4 , у температурному інтервалі 435–475 К реєструється злом, притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюоритовою структурою [15]. Вважають [16, 17], що його наявність обумовлена структурними змінами твердого електроліту, які виникають за рахунок температурної активації. Завдяки ним збільшується кількість додаткових каналів провідності між місцями локалізації рухливих аніонів фтору та вільними вакансіями. При певній температурі T_K практично всі рухомі іони фтору набувають енергію, достатню для подолання енергетичного бар'єру, що розділяє місця їх локалізації, при цьому внаслідок теплових коливань катіонів Pb^{2+} та Sn^{2+} з'являються додаткові канали провідності ("gate model" [17]).

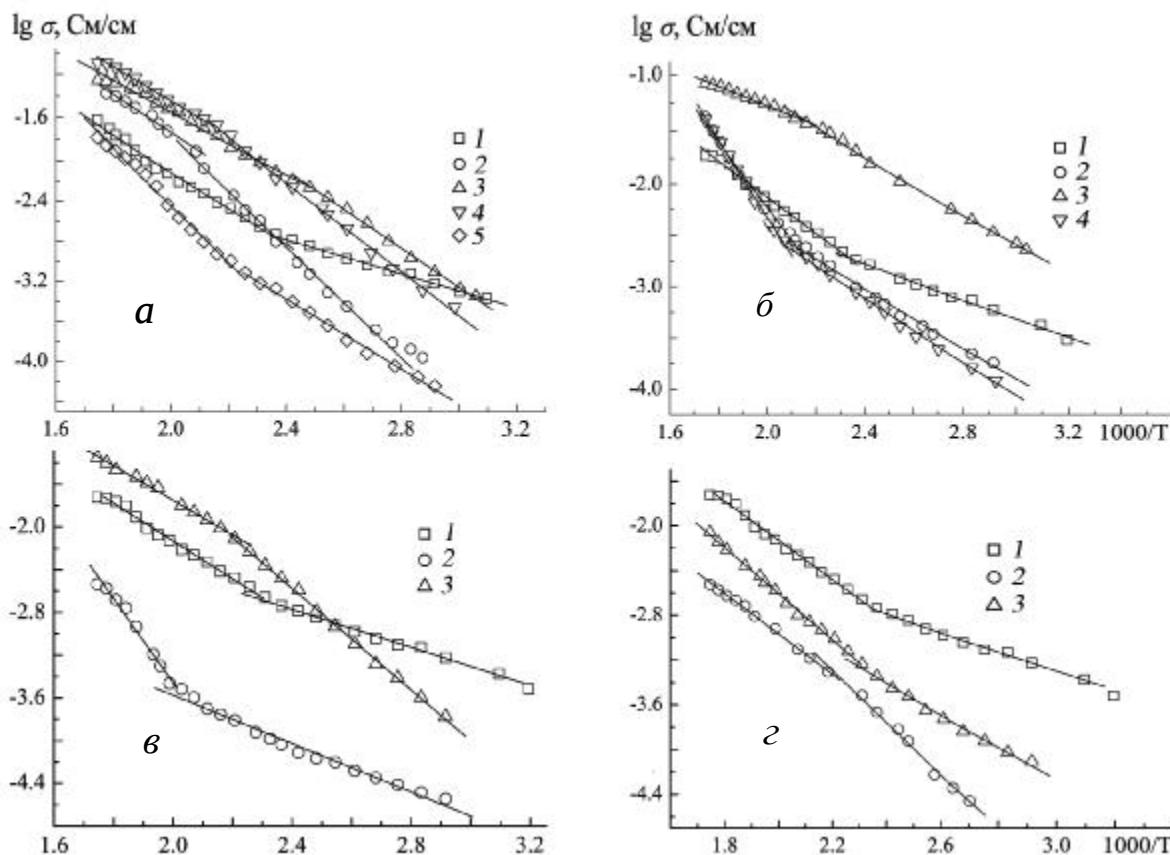


Рис. 3. Залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ від температури SmF_3 : 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20 % мол. (а); NdF_3 : 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15 % мол. (б); GdF_3 : 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10 % мол. (в); 1 — PbSnF_4 ; 2 — $\text{Pb}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{SnF}_{4.04}$; 3 — $\text{Pb}_{0.96}\text{Ce}_{0.04}\text{SnF}_{4.04}$ (г).

Іони рідкісноземельних елементів впливають як на провідність твердих розчинів, так і на енергію активації провідності (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри електропровідності твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$

Зразок	ΔE_a , eВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T, К
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0.20	2.27	$1.88 \cdot 10^{-2}$	573
	0.36	4.19	$9.02 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{SnF}_{4.04}$	0.60	6.21	$2.99 \cdot 10^{-3}$	573
	0.39	3.93	$3.46 \cdot 10^{-5}$	353
$\text{Pb}_{0.96}\text{Ce}_{0.04}\text{SnF}_{4.04}$	0.45	4.64	$8.79 \cdot 10^{-3}$	573
	0.30	2.81	$9.49 \cdot 10^{-5}$	353
$\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$	0.54	5.92	$6.47 \cdot 10^{-2}$	573
	0.31	3.30	$1.80 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$	0.35	3.28	$4.08 \cdot 10^{-2}$	573
	0.19	1.42	$4.80 \cdot 10^{-3}$	353
$\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$	0.79	8.22	$4.21 \cdot 10^{-2}$	573
	0.35	3.69	$1.32 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$	0.39	4.92	$4.21 \cdot 10^{-2}$	573
	0.55	6.44	$1.32 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$	0.35	4.68	$5.51 \cdot 10^{-2}$	573
	0.41	5.45	$1.07 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$	0.36	4.90	$7.97 \cdot 10^{-2}$	573
	0.48	6.25	$8.43 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$	0.88	8.15	$2.90 \cdot 10^{-3}$	573
	0.24	1.53	$3.27 \cdot 10^{-5}$	353
$\text{Pb}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$	0.36	4.63	$4.47 \cdot 10^{-2}$	573
	0.50	6.13	$2.52 \cdot 10^{-4}$	353

При заміщенні невеликою кількістю LnF_3 ($x \leq 0.07$) провідність усіх синтезованих зразків зменшується майже на порядок величини у порівнянні з $\beta\text{-PbSnF}_4$. При подальшому збільшенні вмісту трифторидів РЗЕ провідність зразків зростає, досягаючи максимальних значень в інтервалі $x = 0.10 - 0.15$. Найвищу провідність із низки синтезованих зразків має твердий розчин складу $\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$.

При однаковому вмісті LnF_3 провідність твердих розчинів зростає зі зменшенням радіуса Ln^{3+} (від La до Sm), а енергія активації при цьому зменшується (рис. 4). При температурах, нижчих за 350 К, провідність синтезованих зразків практично не залежить від

концентрації фториду РЗЕ, а при температурах, вищих за 430 К, вона зростає зі збільшенням вмісту трифториду лантаніду (рис. 5, а). Енергія активації іонної провідності при цьому зменшується, що свідчить на користь переносу заряду міжвузловими аніонами фтору.

Енергія активації провідності твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{SnF}_{4+x}$ у високотемпературній області ($T > 573$ К) також знижується при збільшенні вмісту GdF_3 (рис. 5, б). Це може бути свідченням того, що, як і при заміщенні трифторидами РЗЕ церієвої групи, так і в даному випадку переважаючий внесок у провідність роблять міжвузлові іони фтору.

При накладенні електричного поля фторид-іони рухаються до блокуючого платинового електрода і накопичуються в анодному просторі. Через певний проміжок часу струм у комірці падає і досягає певного стаціонарного значення.

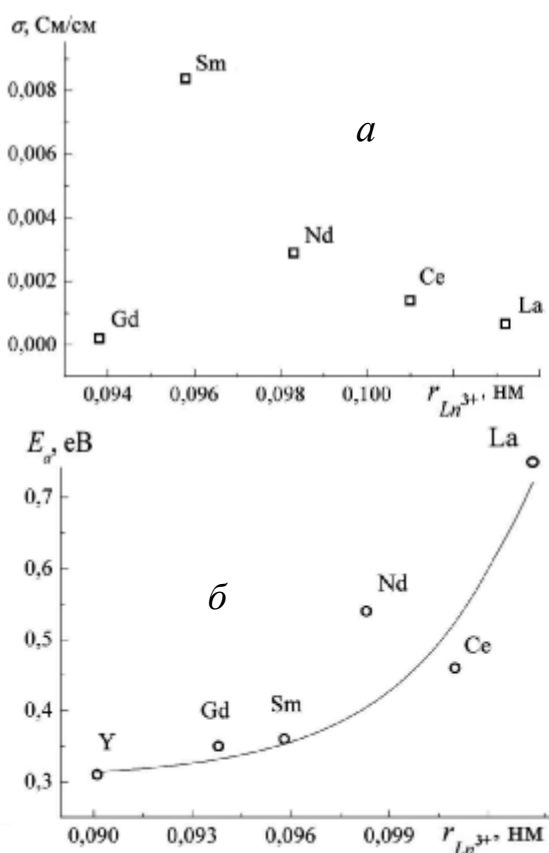


Рис. 4. Залежність питомої провідності (а) та енергії активації (б) твердих розчинів $\text{Pb}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$ при 473 К від радіуса лантаніду.

ня, яке залежить від концентрації електронів і (або) дірок у твердому електроліті згідно з рівнянням:

$$I_S = I_n + I_p = \left(\sigma_n \left[1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] + \sigma_p \left[\exp\left(\frac{EF}{RT} - 1\right) \right] \right) \frac{RTS}{Fl}, \quad (2)$$

де σ_n і σ_p — питома електронна та діркова провідність; E — прикладена напруга; T — температура; R — універсальна газова стала; S — площа контакту; F — постійна Фарадея, l — товщина електроліту [18, 19].

Якщо в комірці досягається умова, коли реалізується в основному електронна провідність n -типу ($\sigma_n > \sigma_p$), рівняння (2) можна представити так:

$$I_S = \frac{RTS\sigma_n}{Fl} \left(1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right). \quad (3)$$

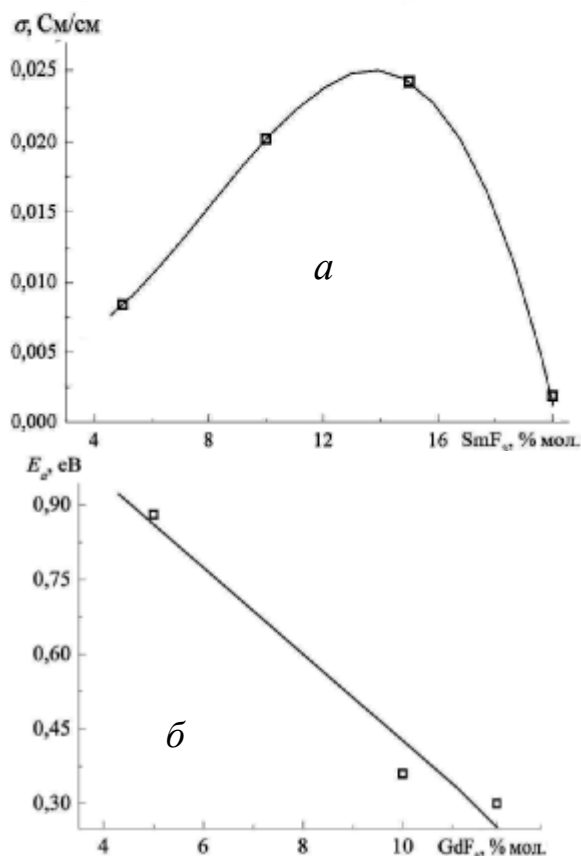


Рис. 5. Залежність питомої провідності (а) твердих розчинів $Pb_{1-x}Sm_xSnF_{4+x}$ та енергії активації (б) сполук $Pb_{1-x}Gd_xSnF_{4+x}$ при 473 К від вмісту LnF_3 .

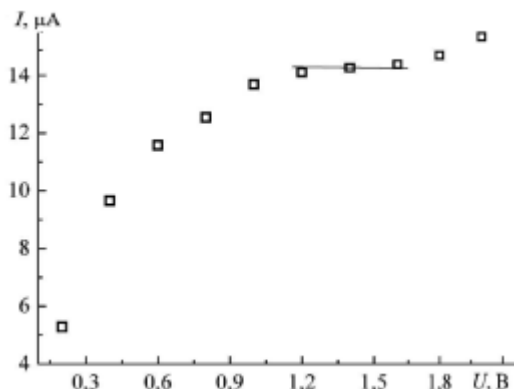


Рис. 6. Залежність струму насичення, що протікає через комірку $(-)\text{Ni}/\text{NiF}_2+\text{CaF}_2|\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}|\text{Pt}(+)$, від прикладеної напруги при 423 К.

Т а б л и ц я 3

Електронна провідність сполук $Pb_{0.95}Ln_{0.05}SnF_{4.05}$ і $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ та числа переносу при 423 К

Зразок	σ, См/см		t _F ⁻
	Електронна	Питома	
Pb _{0.95} Ln _{0.05} SnF _{4.05}			
Pb _{0.95} La _{0.05} SnF _{4.05}	2.11·10 ⁻⁵	2.16·10 ⁻⁴	0.89
Pb _{0.95} Se _{0.05} SnF _{4.05}	4.48·10 ⁻⁵	4.54·10 ⁻⁴	0.89
Pb _{0.95} Nd _{0.05} SnF _{4.05}	7.87·10 ⁻⁵	9.84·10 ⁻⁴	0.92
Pb _{0.95} Sm _{0.05} SnF _{4.05}	1.24·10 ⁻⁵	1.55·10 ⁻³	0.92
Pb _{0.95} Gd _{0.05} SnF _{4.05}	2.01·10 ⁻⁵	9.16·10 ⁻⁵	0.88
Pb _{1-x} Nd _x SnF _{4+x}			
Pb _{0.95} Nd _{0.05} SnF _{4.05}	7.87·10 ⁻⁵	9.84·10 ⁻⁴	0.92
Pb _{0.9} Nd _{0.1} SnF _{4.1}	8.20·10 ⁻⁴	2.05·10 ⁻⁴	0.96
Pb _{0.85} Nd _{0.15} SnF _{4.15}	5.30·10 ⁻⁵	8.84·10 ⁻⁵	0.94
Pb _{0.83} Nd _{0.17} SnF _{4.17}	3.19·10 ⁻⁵	1.22·10 ⁻⁴	0.96

З даного рівняння випливає, що на залежності $I_S = f(E)$ при певних значеннях потенціалів повинна спостерігатися область досягнення стаціонарних значень струму (рис. 6). У деяких випадках час досягнення стаціонарного стану становить декілька годин.

В області $EF \gg RT$, що дозволяє представити рівняння (3) наступним чином:

$$I_S = \frac{RTS\sigma_n}{Fl}, \quad (4)$$

зі співвідношення (4) нескладно визначити σ_n і оцінити числа переносу іонів фтору в син-

тезованих сполуках за формулою:

$$t_{F^-} = 1 - \sigma_n / \sigma \quad (5)$$

Встановлено, що числа переносу аніонів фтору в синтезованих сполуках не менші за 0.89 та практично не залежать від концентрації LnF_3 (табл. 3), а електронна складова провідності на 1–2 порядки менша за іонну.

Додаткову інформацію про природу носіїв заряду в досліджуваних системах отримували методом високотемпературної ЯМР-спектроскопії (^{19}F).

На рис. 7 на прикладі твердого розчину $\text{Pb}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$ представлено характерні для твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ спектри ЯМР ^{19}F . На відміну від спектру $\beta\text{-PbSnF}_4$, який при 300 К описується вузькою практи-

чно симетричною функцією Лоренца з хімічним зсувом ~ 126 м.ч. та $\Delta H \sim 3$ кГц [20], спектри ЯМР ^{19}F для твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ є набором широких асиметричних смуг. Ширина спектральних смуг обумовлена переважно взаємодією магнітних моментів ядер фтору між собою. Отримані спектри подібні до спектрів ЯМР на ядрах ^{19}F твердих електролітів зі структурою тісоніту [21] та твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ [8]. Слід відмітити, що спектри сполук з гадолінієм мають зовсім інший вигляд, оскільки проявляються парамагнітні властивості ядер Gd^{3+} . Зі збільшенням температури відбувається трансформація спектрів ЯМР (рис. 8). Ширина смуг, що реєструються на них, стає вужчою, сягаючи граничних значень 3.10–3.25 кГц при 450–480 К, що відповідає температурному інтервалу, в якому реєструється злом на температурних залежностях провідності в координатах рівняння Арреніуса–Френкеля (рис. 4).

Загальний вигляд спектрів та їхня трансформація при збільшенні температури можуть бути обумовлені тим, що аніони фтору в кристалічних ґратках синтезованих зразків твердих розчинів знаходяться в різних структурних положеннях. Відомо [18], що в елементарній комірці LnF_3 тісонітової структури аніони фтору розташовані в трьох структурно-нееквівалентних позиціях. Розрізняють позицію F(1) жорсткої ґратки з нерухомими аніонами, що знаходяться на осях третього порядку, позицію F(2) з локально рухливими

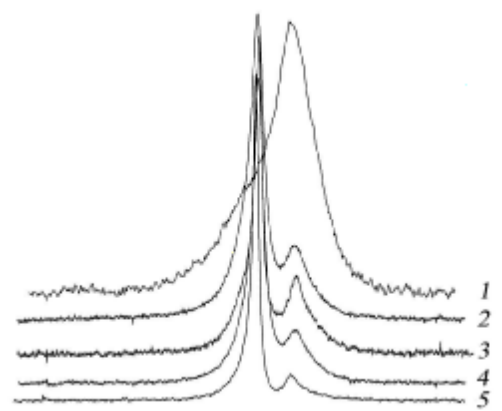


Рис. 7. Спектри ЯМР ^{19}F твердих розчинів $\text{Pb}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$ при 300 К: 1 — Gd; 2 — Ce; 3 — La; 4 — Nd; 5 — Sm.

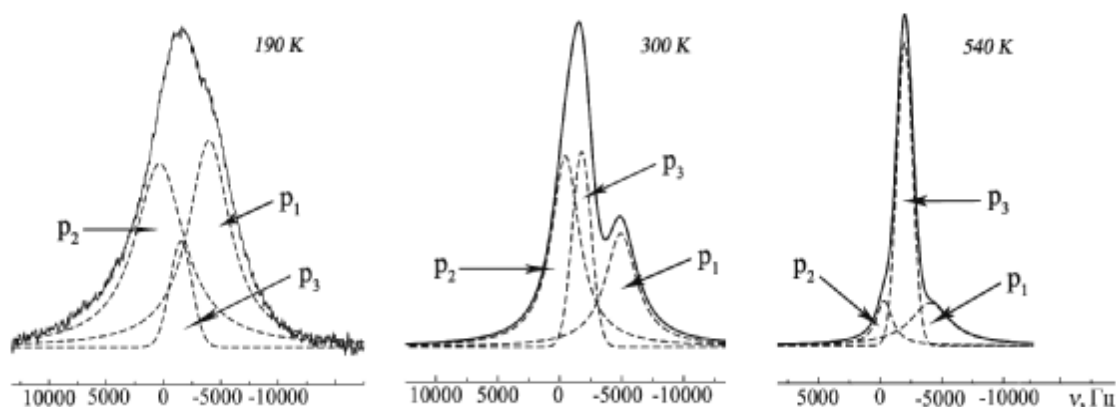


Рис. 8. Еволюція компонентного складу спектрів ЯМР ^{19}F сполуки $\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$ при зростанні температури.

аніонами на тих же осях та міжвузлові аніони фтору F(3). Виходячи з цього отримані спектри ЯМР можна представити як результат складання трьох компонентів P_1 , P_2 та P_3 (рис. 9) [22]. Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл фторидних іонів між місцями їхньої локалізації у структурі синтезованих зразків. При температурах, вищих за 450 К, домінуючою за інтенсивністю стає вузький компонент (P_3), що характеризує найбільш рухливі іони фтору.

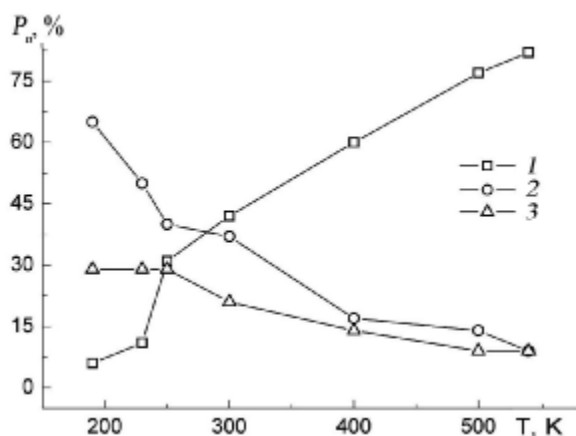


Рис. 9. Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній ґратці $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ при різних температурах: 1 — P_3 ; 2 — P_1 ; 3 — P_2 .

Концентрацію аніонів фтору в кожній позиції можна оцінити за інтегральними інтенсивностями компонентів. Так, наприклад, частка “високорухливих” фторидних аніонів (компонент P_3) у зразку складу $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ при 190 К перевищує 8 % та зростає зі збільшенням температури, досягаючи значень 84–85 % при 623 К. При цьому частка локально рухливих (P_2) та малорухливих (P_1) іонів зменшується (рис. 9).

Результати ЯМР-спектроскопії дозволяють пояснити високу провідність зразків твердих розчинів, що містять у своєму складі NdF_3 , у порівнянні з іншими замісниками. Внаслідок взаємодії між ядрами неодиму та фтору на 2s-оболонці фторидних аніонів, що знаходяться у позиції F(2), з’являється неспарений електрон, завдяки чому вони здатні переходити у позицію F(3), а, отже, сприяти підвищенню

проводності. Так, наприклад, для твердих розчинів із LaF_3 хімічний зсув для компонент P_2 та P_3 становить –118 та –34 м.ч., тоді як для сполук з NdF_3 ці значення становлять –105 та –34 м.ч. відповідно.

ВИСНОВКИ. У системі $(1-x)PbF_2-xLnF_3-SnF_2$ ($Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$) утворюються тверді розчини заміщення, ізоструктурні $\beta-PbSnF_4$, в яких концентрація замісника (LaF_3-SmF_3) не перевищує 20 % мол. Гадоліній розташований на межі церієвої та ітрієвої груп рідкісноземельних елементів. Максимальна концентрація його в твердих розчинах при заміщенні свинцю не перевищує 12 % мол.

Провідність зразків, що містять невелику кількість замісника ($x = 0.07$), майже на порядок величини менша за провідність $\beta-PbSnF_4$. При збільшенні вмісту замісника у складі твердого розчину провідність зростає, сягаючи максимальних значень при $x = 0.10-0.15$. Найвищу провідність із низки синтезованих зразків при зазначеному вмісті замісника має твердий розчин складу $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$.

При однаковому вмісті LnF_3 провідність твердих розчинів зростає зі зменшенням радіуса Ln^{3+} (від La до Sm).

Методом ЯМР-спектроскопії (F^{19}) встановлено, що аніони фтору в синтезованих зразках твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, як і в $\beta-PbSnF_4$, займають три структурно-нееквівалентні позиції. Провідність синтезованих твердих електролітів забезпечують міжвузлові аніони фтору, локалізовані переважно в міжвузлових позиціях (F₃). Збільшення температури сприяє зростанню їхньої концентрації і, як результат, провідності твердих розчинів. Електронна складова провідності синтезованих зразків на 1–2 порядки менша за іонну, а числа переносу вищі за 0.89.

СИНТЕЗ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln - La, Ce, Nd, Sm, Gd$)

Ю.В.Погоренко¹, Р.М.Пишеничный¹, А.А.Омельчук¹, В.В.Трачевский²

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина

²Інститут металлофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, бульвар академіка Вернадського,
36, Київ, 03680, Україна

* e-mail: pogorenkoyuliya@gmail.com

Установлено, що в системі $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{LnF}_3-\text{SnF}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) образуються тверді розчини заміщення, ізоструктурні $\beta\text{-PbSnF}_4$. Вміст фторидів РЗЕ церієвої групи в таких розчинах не перевищує 20 % мол., а для трифторида гадолінію максимальна концентрація досягає 12 % мол. Показано, що аніони фтора в синтезованих зразках твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$, як і в $\beta\text{-PbSnF}_4$, займають три структурно-еквівалентні позиції. Їх провідність забезпечують міжвузлові аніони фтора. Збільшення температури сприяє росту концентрації таких аніонів і, як результат, провідності твердих розчинів. При невеликій концентрації замісника ($x \leq 0.07$) вона майже на порядок величини менше провідності $\beta\text{-PbSnF}_4$. З збільшенням вмісту замісника в синтезованих твердих розчинах провідність збільшується. Установлено, що максимальну провідність мають зразки, що містять 10–15 % мол. LnF_3 . При однаковому вмісті LnF_3 провідність твердих розчинів, за винятком тих, що містять трифторид гадолінію, зростає з зменшенням радіуса Ln^{3+} (від La до Sm). Число переносу аніонів фтора при 423 К не менше 0.89.

Ключові слова: тверді розчини; фториди свинцю, олова, рідкоземельних елементів; гетеровалентне заміщення; провідність; спектр ЯМР ^{19}F .

SYNTHESIS AND CONDUCTIVITY PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

Yu.V.Pogorenko^{1*}, R.M.Pshenichnyi¹, A.O.Omel'chuk¹, V.V.Trachevskii²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

² Kurdyumov Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 36 Academic Vernadsky boulevard, Kyiv, 03680, Ukraine

* e-mail: pogorenkoyuliya@gmail.com

The system $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{LnF}_3-\text{SnF}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) substitutional solid solutions are formed, isostructural to $\beta\text{-PbSnF}_4$. Content of fluoride REE of cerium group in such solutions is not more than 20 % mol. The maximum concentration of gadolinium

trifluoride reaches 12 % mol. Fluorine anions in the synthesized samples of solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$, as well as in the $\beta\text{-PbSnF}_4$, occupy three structurally equivalent positions. Their conductivity provide interstitial fluorine anions. Increasing the temperature increases the concentration of anions and as a result, the conductivity of solid solutions. At low concentration of substituents ($x \leq 0.07$) it is almost an order of magnitude smaller than the conductivity of $\beta\text{-PbSnF}_4$. With the increase in the content of the substituent in the synthesized solid solutions conductivity increases. The maximum conductivity are samples containing 10–15 % mol. LnF_3 . With the same content LnF_3 conductivity of solid solutions, except those containing gadolinium trifluoride increases with decreasing radius Ln^{3+} (from La to Sm). Numbers transfer of fluoride anions at 423 K is less than 0.89.

Keywords: solid solutions; fluorides of lead, tin, rare earth elements; heterovalent substitution; conductivity; NMR ^{19}F .

ЛІТЕРАТУРА

1. Кавун В.Я., Сергиєнко В.И. Диффузійна подвижність і іонний транспорт в кристалічних і аморфних фторидах елементів IV групи і сурьми (III). -Владивосток: Дальнаука, 2004.
2. Сорокін Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперіонні матеріали на основі дифториду свинця // Неорган. матеріали. -1997. -**33**. -С. 5–16.
3. Сорокін Н.И. Тверді електроліти на основі SnF_2 // Там же. -2004. -**40**, № 9. -С. 1128–1136.
4. Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P. et al. Ionic conductivity in the single crystals of non-stoichiometric fluorite phases $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$) // Solid State Ionics. -1982. -**6** (4). -P. 331–335.
5. Donaldson J.D., Senior B.J. Fluorostannates (II): the Nontransit ion—metal (II) Derivatives of the Complex Tin (II) Fluoride Ions // J. Chem. Soc. A. -1967. -P. 1821–1825.
6. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal PbSnF_4 substituted by aliovalent cations Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} and Na^+ // Solid State Ionics. -1992. -**52**, № 1–2. -P. 53–59.
7. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телін І.А. і др. Іонна подвижність і провідність в PbSnF_4 , допированном фторидом щелочного металла, по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. структур. химии. -2012. -**53**, № 2. -С.292–296.
8. Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.Н., Омельчук А.А., Трачевський В.В. Електропровідність твердих розчинів гетеровалентного заміщення системи $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$ // Електрохімія. -2016. -**52**, № 4. -С. 1–11.

9. *Руководство по неорганическому синтезу*: В 6-ти т. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
10. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. Электрофизические свойства PbSnF_4 , полученного различными методами // Неорган. материалы. -2001. -**37**, № 11. -С. 1378–1382.
11. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*. Электронный доступ: <http://www.ccp14.ac.uk>.
12. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung // Z. Elektrochem. -1956. -**60**. -Р. 4–7.
13. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes // Prog. Solid State Chem. -1993. -**22**. -Р. 111–195.
14. Lee W.K., Liu J.F., Nowick A.S. // Phys. Rev. Lett. -1991. -**67**. -Р. 1559–1561.
15. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств: Обзор // Кристаллография. -2007. -**52**, № 5. -С. 870–892.
16. Almond D.P., Weswt A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity // Solid State Ionics. -1983. -**9–10**. -Р. 277–282.
17. Yoshikado Sh., Ito Y., Renau J.M. Fluoride ion conduction in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solution system // Ibid. -2002. -**154–155**. -Р. 503–509.
18. Wagner J.B., Wagner C. Electrical conductivity measurements on cuprous halides // J. Chem. Phys. -1957. -**26**, № 6. -Р. 1597–1601.
19. Patterson J.W., Bogren E.C., Rapp R.A. Mixed Conduction in $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ and $\text{Th}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. -1967. -**114**, № 7. -Р. 752–758.
20. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. Ионная подвижность и проводимость в кристаллических фазах в системах $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. структур. химии. -2012. -**53**, № 2. -С. 305–309.
21. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. Механизм диффузии ионов фтора в твердых электродах со структурой тисонита // Физика тв. тела. -1986. -**28**, № 9. -С. 2644–2647.
22. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. -М.: Атомиздат, 1978.
23. Sorokin N.I. SnF_2 -based solid electrolytes. *Inorganic Materials*. 2004. **40**: 989.
24. Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P., Mariani E., Svantner M. Ionic conductivity in the single crystals of non-stoichiometric fluorite phases $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R=Y, La-Lu). *Solid State Ionics*. 1982. **6** (4): 331.
25. Donaldson J.D., Senior B.J. Fluorostannates (II): the Nontransit ion-metal (II) Derivatives of the Complex Tin (II) Fluoride Ions. *J. Chem. Soc. A*. 1967: 1821.
26. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal PbSnF_4 substituted by aliovalent cations Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} and Na^+ . *Solid State Ionics*. 1992. **52** (1–2): 53.
27. Kavun V.Ya., Ryabov A.I., Telin I.A., Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Goncharuk V.K. NMR and impedance spectroscopy data on the ionic mobility and conductivity in PbSnF_4 doped with alkali metal fluoride. *Journal of Structural Chemistry*. 2012. **53** (2): 290.
28. Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omel'chuk A.A., Trachevskii V.V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the $(1-x)\text{-PbF}_2\text{-xYF}_3\text{-SnF}_2$ system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. **52** (4): 374.
29. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie: In drei Banden / Herausgegeben von Georg Brauer / Band 1 (Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1975).
30. Sorokin N.I., Fedorov P.P., Nikol'skaya O.K., Nikeeva O.A., Rakov E.G., Ardashnikova E.I. Electrical properties of PbSnF_4 materials prepared by different methods. *Inorganic Materials*. 2001. **37** (11): 1178.
31. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*. Электронный доступ: <http://www.ccp14.ac.uk>.
32. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem*. 1956. **60**: 4.
33. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem*. 1993. **22**: 111.
34. Lee W.K., Liu J.F., Nowick A.S. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality. *Phys. Rev. Lett*. 1991. **67**: 1559.
35. Sorokin N. I., Sobolev B. P. Nonstoichiometric Fluorides – Solid Electrolytes for Electrochemical Devices: A Review. *Crystallography Reports*. 2007. **52** (5): 842.
36. Almond D.P., Weswt A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9–10**: 277.
37. Yoshikado Sh., Ito Y., Renau J.M. Fluoride ion conduction in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solution system.

REFERENCES

- Solid State Ionics*. 2002. **154–155**: 503.
18. Wagner J.B., Wagner C. Electrical conductivity measurements on cuprous halides. *Journal of Chemical Physics*. 1957. **26** (6): 1597.
19. Patterson J.W., Bogren E.C., Rapp R.A. Mixed Conduction in $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ and $Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$ Solid Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1967. **114** (7): 752.
20. Kavun V.Ya., Ryabov A.I., Telin I.A., Podgorbunskii A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Goncharuk V.K. NMR and impedance spectroscopy data on the ionic mobility and conductivity in $PbSnF_4$ doped with alkali metal fluorid. *Journal of Structural Chemistry*. 2012. **53** (2): 292.
21. Izosimova M.G., Livshits A.I., Buznik V.M., Fedorov P.P., Krivandina E.A., Sobolev B.P. Diffusion mechanism of fluorine ions in solid electrolytes having the tysonite structure. *Soviet Physics Solid State*. 1986. **28** (9): 1482.
22. Gabuda S.P., Gagarin Y., Polishchuk S.A. *NMR of inorganic fluorides*. (Moscow: Atomizdat, 1978). [in Russian].

Надійшла 17.10.2016

УДК 543.4:539.2

А.Н.Чеботарев*, Д.В.Снигур, Д.А.Барбалат, А.С.Михайлова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Mo(VI) И W(VI) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРИДА 6,7-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ В РАСТВОРАХ

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

* e-mail: alexch@ukr.net

Изучены особенности комплексообразования Mo(VI) и W(VI) с рядом алкил, фенил, 2-тиенил и трифторметил производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия. Определены химико-аналитические характеристики и состав образующихся комплексов (1:2). По совокупности спектрофотометрических данных предложен вероятный химизм комплексообразования. Установлено, что в случае хлорида 6,7-дигидрокси-2-трифторметил-4-тиенилбензопирилия комплексообразование с Mo(VI) и W(VI) происходит ступенчато, а наиболее устойчивым продуктом взаимодействия является комплекс стехиометрии 2:2. Наиболее интенсивно окрашенными и устойчивыми являются комплексы Mo(VI) и W(VI) с хлоридами 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия, 6,7-дигидрокси-2-метил-4-фенилбензопирилия и 6,7-дигидрокси-4-трет-бутил-2-трифторметилбензопирилия.

Ключевые слова: комплексообразование, хлорид 6,7-дигидроксибензопирилия, молибден (VI), вольфрам (VI), спектрофотометрия.

ВВЕДЕНИЕ. Как типичные представители групп элементов-аналогов молибден (VI) и вольфрам (VI) обладают подобными химическими свойствами, что является основным препятствием для их разделения и количественного определения. Разработаны различные инструментальные методы обнаружения и определения этих элементов, например, атомно-абсорбционные [1, 2], вольт-амперометрические [3, 4] и хромато-масс-спектрометрические [5]. Перечисленные методы весьма трудоемки и в своем большинстве требуют высококвалифицированного и дорогостоящего обслуживания. На сегодняшний день наиболее распространенным методом определения микроколичеств молибдена (VI) и вольфрама (VI) остается спектрофотометрия, а предлагаемые методики, как правило, сочетаются с предварительным экстракционным отделением аналитической формы или проточно-инжекционным методом [6–9]. Предложен способ раздельного спектрофотометрического определения Mo(VI) и W(VI) с их предварительным сорбционным разделением на катио-

ните КУ-2-8, модифицированном аминокислотами [10]. Таким образом, разработка простых, доступных, чувствительных и экономически рентабельных методик спектрофотометрического определения Mo(VI) и W(VI) с использованием органических реагентов является актуальной.

Не менее важной задачей остается поиск новых реагентов для прямого спектрофотометрического и комбинированных (экстракционно-, сорбционно-спектрофотометрического) определения этих элементов. Внимания заслуживают 2,4-замещенные хлориды 6,7- и 7,8-дигидроксибензопирилиевых оснований, называемые *о*-диоксихроменами (ДОХ) [11]. Некоторые производные ДОХ используются в аналитической практике как высокочувствительные реагенты для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения ионов поливалентных металлов [11], однако возможности этого класса реагентов еще не исчерпаны. Препаративный синтез ДОХ прост и заключается в конденсации многоатомных фенолов с β -ди-

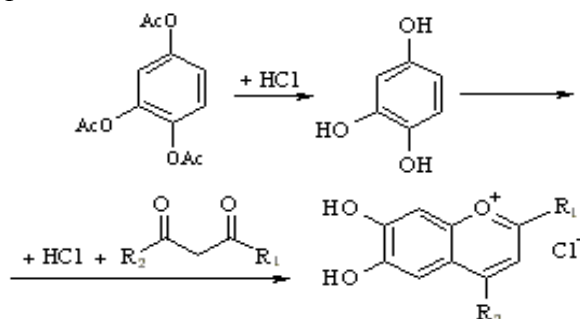
© А.Н.Чеботарев, Д.В.Снигур, Д.А.Барбалат, А.С.Михайлова, 2016

карбонильными соединениями [11, 12]. Известно [13], что введение трифторметильной группы в молекулу органического соединения существенно изменяет кислотно-основные свойства функциональных групп, повышает липофильность, а также оказывает влияние на спектрофотометрические характеристики. Интерес представляет сравнительное изучение комплексообразования Mo(VI) и W(VI) с ДОХ, содержащими алкильные, арильные и трифторалкильные заместители в положениях 2 и 4 бензопирилевого цикла. Выяснение особенностей взаимодействия ДОХ с ионами металлов представляет также научный и практический интерес.

Цель данной работы — исследование и оптимизация условий комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с рядом производных хлорида 6,7-дигидроксипириля, установление химизма реакций, стехиометрии продуктов взаимодействия, а также химико-аналитических характеристик новых аналитических форм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Производные хлорида 6,7-дигидроксипириля, содержащие алкильные, арильные и трифторалкильные заместители (табл. 1) синтезировали конденсацией эквимольных количеств пирогаллола А и соответствующего β -дикарбонильного соединения (пентан-2,4-дион; 1-фенилбутан-1,3-дион; 1,3-дифенилпропан-1,3-дион; 1,1,1-трифторо-5,5-диметилгексан-2,4-дион; 1,1,1-трифторопентан-2,4-дион; 4,4,4-трифторо-1-фенилбутан-1,3-дион; 4,4,4-трифторо-1-(тиофен-

2-ил)бутан-1,3-дион) в уксуснокислой среде в присутствии хлороводорода, согласно схеме:



Чистоту синтезированных соединений устанавливали методом ВЭЖХ-МС на хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity с масс-детектором Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (температура колонки 40 °С; инъекционный объем 20 мкл; колонка — Zorbax 4.6×100 мм, 3.5 мкм; подвижная фаза — метанол:0.05 %-й водный раствор трифторуксусной кислоты, 45:55), а структуру подтверждали методами ИК- и масс-спектрометрии. ИК-спектры получены в таблетках KBr на спектрометре Perkin-Elmer Frontier FT-IR Spectrometer. Масс-спектры регистрировали методом FAB на масс-спектрометре VG 70-70 EQ с использованием пучка атомов Хе с энергией 8 кВ и применением *m*-нитробензилового спирта в качестве матрицы. Температуру плавления определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Q 2000 ThermoScientific.

В ИК-спектрах синтезированных ДОХ присутствует ряд интенсивных полос при 1052–1021 и 923–900 см^{–1}, относящихся к валентным колебаниям связей С–О–С и деформационным колебаниям СН-связей бензопиранольного цикла соответственно. Также в спектрах обнаружены широкие среднеинтенсивные полосы поглощения в области 3412–3300 см^{–1}, отвечающие валентным колебаниям гидроксильных групп.

Электронные спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометрах СФ-56 (ОКБ “ЛОМО-Спектр”, РФ) и Specord UV VIS (Carl Zeiss, Германия) в кюветах с толщи-

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных производных хлорида 6,7-дигидроксипириля

Реагент	R ₁	R ₂	Выход, %	t _{пл} , °С	Масс-спектр, m/z
ДМДОХ	CH ₃	CH ₃	70	123–124	191 (M ⁺)
МФДОХ	CH ₃	C ₆ H ₅	42	154–155	253 (M ⁺)
ДФДОХ	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	56	229–230	315 (M ⁺)
МФтДОХ	CF ₃	CH ₃	39	156–157	245 (M ⁺)
ФФтДОХ	CF ₃	C ₆ H ₅	20	140–141	307 (M ⁺)
ТФтДОХ	CF ₃	2-Тиенил	20	185–186	313 (M ⁺)
БФтДОХ	CF ₃	C(CH ₃) ₃	44	146–147	287 (M ⁺)

ной поглощающего слоя $l = 1, 2, 3$ см в интервале длин волн 380–780 нм. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, откалиброванным по стандартным буферным растворам.

Рабочие растворы ДОХ с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили, растворяя точную навеску сухого реагента в этаноле, а рабочие растворы Mo(VI) и W(VI) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л — растворением точных навесок молибдата аммония и вольфрамата натрия. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а., необходимую кислотность создавали растворами серной, азотной кислот и гидроксида натрия, а также с помощью универсального буферного раствора. Ионную силу поддерживали постоянной на уровне 0.1 М введением рассчитанного количества NaNO_3 .

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования растворы Mo(VI), W(VI) и ДОХ с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л смешивали в разных молярных соотношениях в интервале pH 1–8 ($\Delta\text{pH} = 0.5$), а для стабилизации комплекса в раствор вводили 1 мл 1 %-го раствора поливинилового спирта и регистрировали оптическую плотность относительно раствора холостого опыта. Стехиометрию продуктов взаимодействия устанавливали классическими методами: изомолярных серий, молярных отношений, сдвига равновесия и отношения наклонов Гарвея–Меннинга; молярные коэффициенты светопоглощения рассчитывали по методу Н.П.Комаря. Химизм взаимодействия Mo(VI) и W(VI) с ДОХ изучали методом В.А.Назаренко [14]. Оптимизацию геометрии предполагаемых комплексов проводили методами молекулярной механики MM+ в среде программы Nupur ChemPro 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучены спектры светопоглощения в системах М—ДОХ, где М = Mo(VI), W(VI), в заданном интервале кислотности и установлено, что максимальное светопоглощение, отвечающее об-

разующимся комплексам Mo(VI) и W(VI) со всеми ДОХ, наблюдается в области pH 1.5–3.5. В качестве примера на рис. 1 представлены зарегистрированные спектры светопоглощения нефторированного (МФДОХ) и фторированного (БФтДОХ) реагентов и соответствующих комплексов с Mo(VI) и W(VI) при pH их максимального выхода.

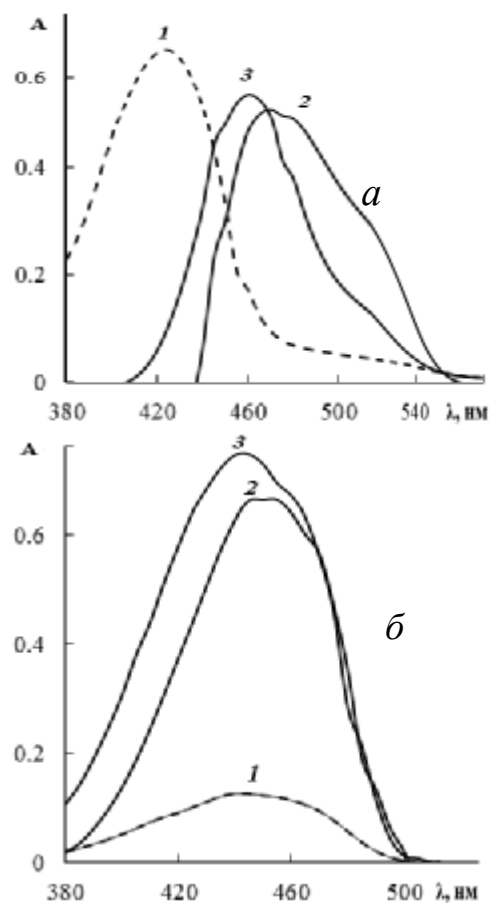


Рис. 1. Спектры светопоглощения в системах М—МФДОХ (а) и М—БФтДОХ (б): 1 — реагенты МФДОХ и БФтДОХ; 2 — комплексы соответствующих реагентов с Mo(VI); 3 — с W(VI). $C_M = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ М; 0.08 % поливинилового спирта; $l = 1$ см.

В спектрах исходных реагентов (рис. 1, а, б, кривые 1) наблюдается по одной полосе поглощения различной интенсивности с максимумами при 425 нм для МФДОХ и 445 нм для БФтДОХ. Вероятно, введение электроноакцепторной трифторметильной группы в положение 2 бензопиранольного цикла приводит к пе-

пераспределению электронной плотности в молекулах фторированных ДОХ и, как следствие, уменьшению их светопоглощающих свойств. В случае комплексообразования нефторированных ДОХ с ионами металлов изменения в спектрах поглощения объясняются с точки зрения увеличения числа сопряженных связей. Например, при взаимодействии МФДОХ с Mo(VI) и W(VI) в кислой среде pH (2.4–2.5) полосы поглощения реагента исчезают и появляются новые с максимумами при 460 и 470 нм соответственно (рис. 2, а, кривые 2, 3). Комплексообразование фторсодержащих ДОХ с ионами металлов приводит к иному перераспределению электронной плотности и сопровождается заметным увеличением интенсивности светопоглощения. Так, в оптимальных условиях комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с БФтДОХ сопровождается появлением интенсивных полос поглощения, характеризующихся близкими значениями $\lambda_{\text{макс}}$ 445 и 450 нм соответственно (рис. 2, б, кривые 2, 3).

Состав комплексов, образующихся в исследуемых системах, при строго заданных условиях определяли классическими спектрофотометрическими методами. Поскольку комплексообразование ДОХ с ионами металлов в целом подобно, для дальнейшего обсуждения вопроса о стехиометрии взаимодействия Mo(VI) и W(VI) с ДОХ (на примере нефторированного МФДОХ и фторированного БФтДОХ) на рис. 2 приведены графические зависимости, полученные обработкой кривых насыщения по лиганду методом сдвига равновесия. Эти зависимости близки к линейным ($R^2 = 0.95 - 0.98$), а значения соответствующих тангенсов углов наклона стремятся к 2.

Таким образом, анализ представленных графических зависимостей (рис. 2, а, б), а также результатов, полученных методами изомольных серий, молярных отношений и отношения наклонов Гарвея–Меннинга, позволяет утверждать, что в исследуемых системах образуются комплексы с молярным отношением M:R = 1:2.

Особого внимания заслуживает комплексообразование хлорида 6,7-дигидрокси-4-тиенил-2-трифторметилбензопиридия (ТФт-

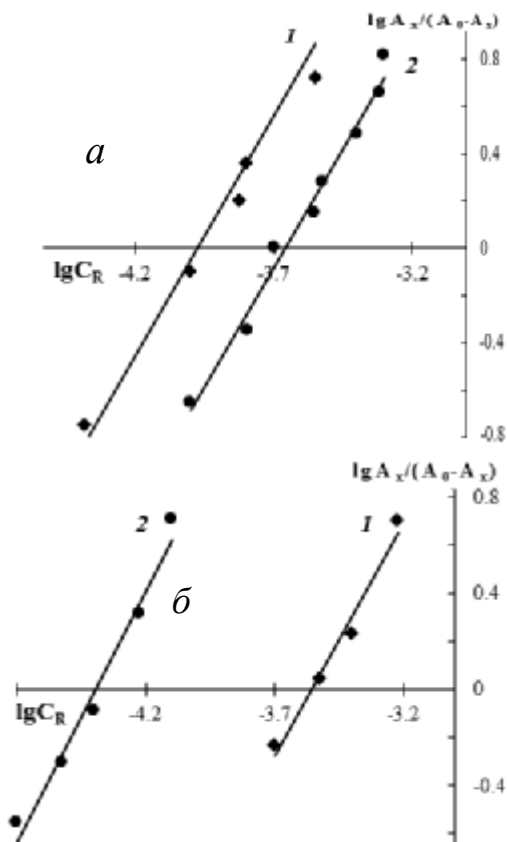


Рис. 2. Определение состава комплексов Mo(VI) (1) и W(VI) (2) методом сдвига равновесия: а — комплексы с МФДОХ; б — с БФтДОХ.

ДОХ), с Mo(VI) и W(VI), которое протекает ступенчато. Наиболее отчетливо это проявляется в электронных спектрах системы Mo(VI)—ТФтДОХ.

Из рис. 3 видно, что в спектре поглощения исходного реагента регистрируется одна малоинтенсивная полоса с максимумом при 520–525 нм (кривая 1). При взаимодействии Mo(VI) с ТФтДОХ в электронном спектре исследуемой системы (кривая 2) проявляется ярко выраженная интенсивная полоса поглощения с максимумом при 550–555 нм. Увеличение концентрации Mo(VI) приводит к снижению ее интенсивности и формированию плеча при 610–620 нм (кривые 3, 4), переходящего в новую (дополнительную) полосу поглощения с максимумом при 620 нм, интенсивность которой становится практически соизмеримой с интенсивностью полосы поглощения при 550

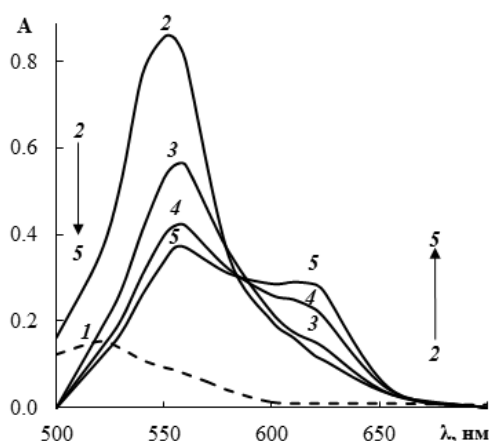


Рис. 3. Спектры светопоглощения в системе Mo(VI)—ТФТДОХ: 1 — спектр реагента ТФТДОХ; 2 — $C_{\text{Mo(VI)}} = 0.25 \cdot 10^{-5}$; 3 — $C_{\text{Mo(VI)}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$; 4 — $C_{\text{Mo(VI)}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$; 5 — $C_{\text{Mo(VI)}} = 4.0 \cdot 10^{-5}$ М. $C_R = 1 \cdot 10^{-5}$ М; 0.08 % поливинилового спирта; рН 2; $l = 1$ см.

—555 нм. Комплексообразование в системе М—ТФТДОХ изучали методом молярных отношений (рис. 4, а), а также методом прямой линии Асмуса (рис. 4, б).

Анализ рис. 4, а позволяет подтвердить предположение о ступенчатом комплексообразовании в системе М—ТФТДОХ и определить стехиометрию обоих образующихся комплексов как 1:1 и 1:2. Доказательством этому могут служить результаты, полученные по методу Асмуса (рис. 4, б). Поскольку классические методы (Асмуса, Гарвея—Меннинга и др.) дают лишь стехиометрические отношения реагирующих компонентов, а привлечение данных об их состоянии в условиях реакции не позволяет в целом предположить рациональную схему наблюдаемого процесса комплексообразования, то это дает основание предположить возможность образования в исследуемой химической системе комплексов более сложной стехиометрии, в частности, димеров. Истинный состав комплексов — 2:2, определяли методом относительного выхода Старика—Барбанеля. Подтверждением образованию димера и увеличению числа сопряженных связей может служить появление в спектрах комплексов (рис. 3) новой длинноволновой полосы поглощения с максимумом при ~620 нм.

Химизм взаимодействия Mo(VI) и W(VI)

с ДОХ устанавливали методом В.А.Назаренко [14], который позволяет учесть ионизацию ДОХ и гидролиз ионов Mo(VI) и W(VI) в растворе [15]. Основное расчетное уравнение является уравнением прямой вида:

$$-\lg B = qn \text{ pH} - \lg \frac{K_H}{(K_1 K_2 \dots K_n)^q}.$$

График в координатах $-\lg B$ — $f(\text{pH})$ для координирующего иона металла и координируемой формы реагента является прямой с угловым коэффициентом qn . Определив ранее зна-

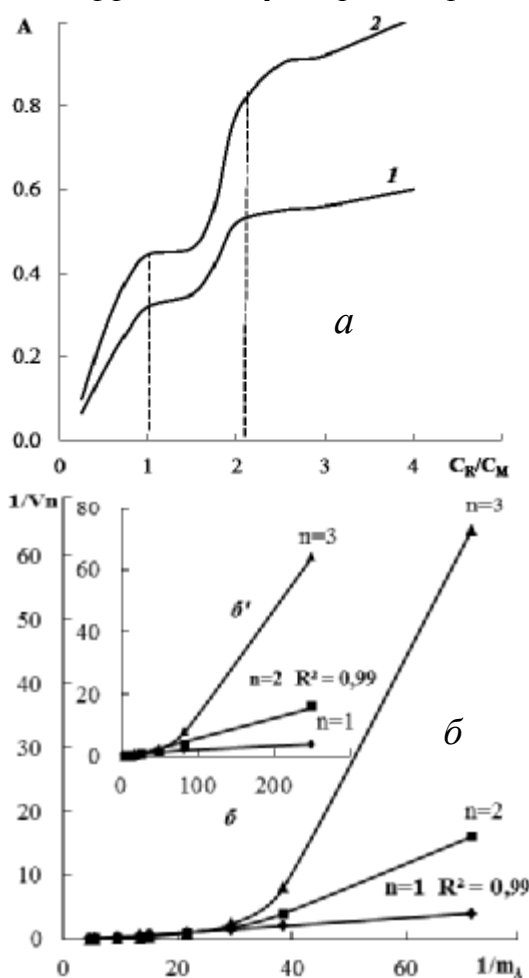
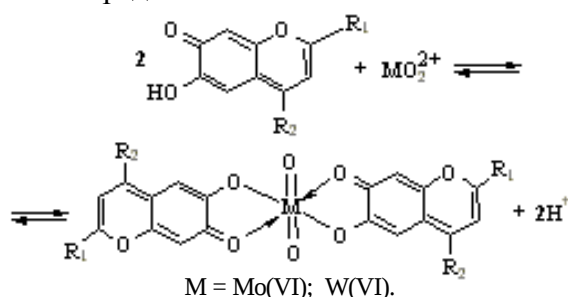
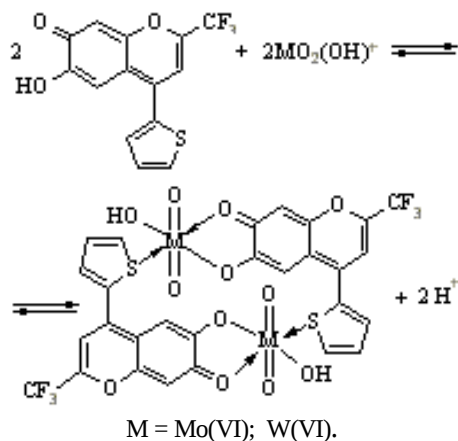


Рис. 4. Определение состава комплексов в системе М—ТФТДОХ методом молярных отношений: 1 — комплекс с Mo(VI), 2 — комплекс с W(VI); $C_M = (0.25\text{—}4.0) \cdot 10^{-5}$ М; $C_R = 1 \cdot 10^{-5}$ М; 0.08 % поливинилового спирта; $l = 1$ см (а) и методом прямой линии Асмуса (на примере комплексов Mo(VI)) (б).

чение q — число координированных частиц ДОХ, рассчитывается число вытесненных протонов n , что позволяет установить вид и заряд частиц, образующих комплекс. В целом в исследуемых системах координирующими частицами являются катионы молибдена и вольфрама, а ДОХ вступает в реакцию в форме ангидрооснования. Реакцию комплексообразования Mo(VI) и W(VI) с ДОХ в общем виде можно представить так:



В случае взаимодействия ТФтДОХ с Mo(VI) и W(VI) наиболее вероятным представляется комплексообразование согласно схеме:



Определенные нами основные химико-аналитические характеристики образующихся комплексов приведены в табл. 2, из которой видно, что при взаимодействии ДОХ с Mo(VI) и W(VI), как правило, образуются комплексы состава M:R = 1:2. Введение электроноакцепторных заместителей сдвигает комплексообразование в более кислую область. Следует отметить, что пре-

дел обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) для комплексов состава 2:2 не определяли, поскольку они образуются в избытке Mo(VI)/ W(VI), а соответствующие аналитические формы нерациональны для прямого спектрофотометрического определения. Наиболее интенсивно окрашенными и устойчивыми являются комплексы Mo(VI) и W(VI) с хлоридами 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия, 6,7-дигидрокси-2-метил-4-фенилбензопирилия и 6,7-дигидрокси-4-трет-бутил-2-трифторметилбензопирилия. Последний является наиболее пригодным для разработки экстракционно-спектрофотометрических методик определения Mo(VI) и W(VI). Соответствующие комплексы экстрагируются хлороформом, что свидетельствует об их электронейтральности. Предлагаемые аналитические формы на основе комплексов, синтезированных ДОХ с Mo(VI) и W(VI), представляются эффективными для разработки методик их спектрофотометрического определения и характеризуются низкими значениями пределов обнаружения и количественного определения.

Таблица 2

Химико-аналитические характеристики комплексов Mo(VI) и W(VI) с производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия

Реагент		Металл	pH _{опт}	M:R	logβ	λ _{макс} , нм	ε·10 ⁻⁴	ПО	ПКО
R ₁	R ₂							мкг/мл	
CH ₃	CH ₃	Mo(VI)	3.5	1:2	10.49	430	1.1	0.11	0.25
CH ₃	CH ₃	W(VI)	3.0	1:2	10.45	420	1.2	0.10	0.27
CH ₃	C ₆ H ₅	Mo(VI)	2.5	1:2	11.23	485	1.3	0.10	0.28
CH ₃	C ₆ H ₅	W(VI)	2.4	1:2	11.35	475	1.7	0.09	0.22
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Mo(VI)	2.5	1:2	19.1*	540	2.9	0.05	0.16
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	W(VI)	2.2	1:2	19.8*	530	3.1	0.04	0.15
CF ₃	CH ₃	Mo(VI)	2.5	1:2	10.75	440	0.9	0.15	0.45
CF ₃	CH ₃	W(VI)	2.4	1:2	10.63	435	1.0	0.14	0.35
CF ₃	2-Тиенил	Mo(VI)	2.0	1:2	8.14	565	0.3	0.32	1.10
CF ₃	2-Тиенил	W(VI)	2.0	1:2	8.25	565	0.2	0.37	1.12
CF ₃	2-Тиенил	Mo(VI)	2.0	2:2	9.38	615	1.1	—	—
CF ₃	2-Тиенил	W(VI)	2.0	2:2	9.04	615	1.5	—	—
CF ₃	C(CH ₃) ₃	Mo(VI)	3.0	1:2	11.0	450	1.5	0.10	0.20
CF ₃	C(CH ₃) ₃	W(VI)	2.5	1:2	11.3	445	2.2	0.08	0.16

* Комплексы не растворимы в воде, а в таблице приведены величины $-\log PP$.

КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ Мо(VI) ТА W(VI) З
ДЕЯКИМИ ПОХІДНИМИ ХЛОРИДУ 6,7-ДИ-
ГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ В РОЗЧИНАХ

О.М.Чеботарьов*, Д.В.Снігур, Д.О.Барбалат,
А.С.Михайлова

Одеський національний університет
ім. І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2,
Одеса, 65082, Україна

* e-mail: alexch@ukr.net

Досліджені особливості комплексоутворення Мо(VI) і W(VI) з рядом алкіл, феніл, 2-тієніл та трифторметил похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. Визначені хіміко-аналітичні характеристики і склад утворених комплексів (1:2). На основі сукупності спектрофотометричних даних запропонований можливий хімізм комплексоутворення. Встановлено, що у випадку хлориду 6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-тієнілбензопірилію комплексоутворення з Мо(VI) і W(VI) відбувається ступінчато, а найбільш стійким продуктом взаємодії є комплекс зі стехіометрією 2:2. Найбільш інтенсивно забарвленими і стійкими є комплекси Мо(VI) і W(VI) з хлоридами 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію, 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-4-трет-бутил-2-трифторметилбензопірилію.

К л ю ч о в і с л о в а: комплексоутворення, хлорид 6,7-дигідроксибензопірилію, молібден (VI), вольфрам (VI), спектрофотометрія.

COMPLEXATION OF Mo(VI) AND W(VI) WITH
SOME DERIVATIVES OF 6,7-DIHYDROXY-
BENZOPYRYLIUM CHLORIDE IN SOLUTION

A.N.Chebotaryov*, D.V.Snigur, D.O.Barbalat,
A.S.Mykhailova

I.I.Mechnikov Odessa National University,
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine

* e-mail: alexch@ukr.net

The conditions of a complexation molybdenum (VI) and tungsten (VI) with alkyl, phenyl, 2-thienyl and trifluoromethyl of dihydroxybenzopyrylium chloride derivatives have been studied and optimized. Chemical characteristics and composition of complexes have been determined. Based on summ of spectrophotometric data it was offered the mechanism of complexation. The complexation of 6,7-dihydroxy-2-trifluoromethyl-4-(2-thienyl)benzopyrylium chloride with molybdenum (VI) and tungsten (VI) flows in two stages and the most stable is complex with the composition 2:2. The most intensively colored are complexes of

Mo(VI) and W(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium, 6,7-dihydroxy-2-methyl-4-phenylbenzopyrylium and 6,7-dihydroxy-2-trifluoromethyl-4-tert-butylbenzopyrylium chlorides.

K e y w o r d s: complexation, 6,7-dihydroxybenzopyrylium chloride, molybdenum (VI), tungsten (VI), spectrophotometry.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gurkan R., Aksoy U., Ulusoy H., Akcay M. Determination of low levels of molybdenum in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry // J. Food Comp. Anal. -2013. -32, № 1. -P. 74–82.
2. Oviedo J., Fialho L., Nobrega J. Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. B. -2013. -86. -P. 142–145.
3. Unal U., Some G. A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample // J. Electroanal. Chem. -2012. -687. -P. 64–70.
4. Zarei K., Alinejad M., Alizadeh R. Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference system // J. Anal. Chem. -2013, -68, № 10. -P. 885–890.
5. Bednar A.J., Mirecki J.E., Inouye L.S. et al. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. -2007. -72, № 5. -P. 1828–1832.
6. Nakano S., Kamaguchi C., Hirakawa N. Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of molybdenum (VI) in plants using bromate oxidative coupling of π -hydrazinobenzenesulfonic acid with N-(1-naphthyl) ethylenediamine // Ibid. -2010. -81, № 3. -P. 786–791.
7. Pytlakowska K., Feist B. Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyldecyldimethylammonium bromide // J. Anal. Chem. -2013. -68, № 1. -P. 39–40.
8. Zalov Z., Verdizade N. Extraction-spectrophotometric determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines // Ibid. -2013. -68, № 3. -P. 212–217.
9. Tsiganok L.P., Vaculich A.N., Vishnikin A.B., Koltsova E.G. Spectrophotometric determination of tungsten based on molybdotungstenisopolyanions in presence of non-ionic surfactant // Talanta. -2005. -65, № 1. -P. 267–270.

10. Щербакова Т.М. Поліфункціональні сорбенти на основі катіоніту КУ-2-8 і амінокислот та їх використання в аналітичній практиці: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02 / Фіз.-хім. ін-т ім. О.В.Богатського НАНУ. -Одеса, 1998.
11. Екабаль А.К.Х. Диоксихроменолы, модифицированные катионными поверхностно-активными веществами – реагенты для фотометрического определения некоторых ионов металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / АН УССР. Фіз.-хім. ін-т ім. А.В.Богатського. -Одесса, 1987.
12. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. -М.: МГУ, 1972.
13. Исикава Н. Новое в технологии соединений фтора. -М.: Мир, 1984.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуорены. -М.: Наука, 1973.
15. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
- Analyt. Chem.* 2013. **68** (10): 885.
5. Bednar A.J., Mirecki J.E., Inouye L.S., Winfield L.E., Larson S.I., Ringelberg D.B. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*. 2007. **72** (5): 1828.
6. Nakano S., Kamaguchi C., Hirakawa N. Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of molybdenum (VI) in plants using bromate oxidative coupling of π -hydrazinobenzenesulfonic acid with N-(1-naphthyl)ethylenediamine. *Talanta*. 2010. **81** (3): 786.
7. Pytlakowska K., Feist B. Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyl dodecyl dimethylammonium bromide. *J. Analyt. Chem.* 2013. **68** (1): 39.
8. Zalov Z., Verdizade N. Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines. *J. Analyt. Chem.* 2013. **68** (3): 212.
9. Tsiganok L.P., Vaculich A.N., Vishnikin A.B., Koltsova E.G. Spectrophotometric determination of tungsten based on molybdotungstenisopolyanions in presence of non-ionic surfactant. *Talanta*. 2005. **65** (1): 267.
10. Scherbakova T.M. Ph.D (Chem.) Thesis. (Odessa, 1998). [in Ukrainian].
11. Ekabal A.K.H. Ph.D (Chem.) Thesis. (Odessa, 1987). [in Russian].
12. Busev A.I. *Synthesis of new organic reagents for inorganic analysis*. (Moscow: MSU, 1972). [in Russian].
13. Ishikawa N. *Fluorine compounds, modern technology and application*. (Moscow: Mir, 1984). [in Russian].
14. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioxyluorones*. (Moscow: Nauka, 1973). [in Russian].
15. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *The hydrolysis of metal ions in dilute solutions*. (Moscow: Atomizdat, 1979). [in Russian].

REFERENCES

Поступила 08.10.2016

УДК 546.282 / 546.289:535.35

**В.Ф.Зинченко*, А.В.Нечипоренко, И.Р.Магунов, И.В.Стоянова,
Л.В.Садковская, Р.Н.Пшеничный**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ SiO—GeO₂
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

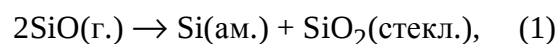
*Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина*

** e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Методами ИК-спектроскопии пропускания и электронной спектроскопии диффузного отражения установлен характер высокотемпературного взаимодействия в системе SiO—GeO₂ эквимольного состава. Основными продуктами реакции являются SiO₂ модификаций кварца и кристобалита и элементный германий, что подтверждается данными рентгеновского фазового анализа порошка. Термообработка при температурах 950–1000 °С приводит к улетучиванию GeO как продукта вторичного взаимодействия.

Ключевые слова: оксиды кремния и германия, спектроскопические методы, взаимодействие.

ВВЕДЕНИЕ. Материалы для интерференционных покрытий или пленкообразующие материалы на основе оксидов металлов широко используются в оптике видимого, ближнего и среднего ИК-диапазонов спектра [1]. Особое место среди них занимает монооксид кремния (SiO), показатель преломления покрытий из которого (1.49–1.9) существенно зависит от парциального давления кислорода в вакуумной камере, а также скорости испарения и конденсации на подложке [1–3]. В литературе имеются весьма противоречивые сведения о свойствах базового материала – монооксида кремния. Так, авторы работы [4] сообщают (скорее всего, ошибочно) о том, что SiO — это бесцветное вещество кубической структуры с температурой плавления свыше 1700 °С. В то же время утверждается [5], что монооксид кремния имеет коричнево-черную окраску и разлагается задолго до температуры плавления (400–700 °С). Это связано с тем, что SiO является термодинамически стабильным соединением только в газообразном состоянии, в то время как в конденсированном — он неустойчив. При достаточно медленном охлаждении, вероятно, монооксид кремния подвергается диспропорционированию по схеме [6]:



где ам., стекл.— аморфная и стеклообразная компоненты.

На присутствие Si(ам.) в веществе указывает окраска продукта, а также рентгеноаморфный характер конденсата. Автор работы [7] также отмечает, что SiO является порошком коричневого цвета, который возгорается при 1200 °С, а на воздухе медленно окисляется. Очевидно, речь идет о веществе, полученном при конденсации паров SiO с различной скоростью (прошедших быструю закалку и медленное охлаждение соответственно).

Область прозрачности в ИК-диапазоне покрытия из этого материала ограничена валентными колебаниями связей Si—O около 8 мкм [8]. Это не всегда удовлетворяет предъявляемым к покрытиям требованиям, особенно при конструировании оптики ИК-технологических СО₂-лазеров с рабочей длиной волны 10.6 мкм. Именно поэтому поиск аналогичных, но более "длинноволновых" соединений и композитов на их основе является важной проблемой неорганической химии и оптического материаловедения.

В последнее время возрастающее внимание исследователей привлекают такие перспе-

© В.Ф.Зинченко, А.В.Нечипоренко, И.Р.Магунов, И.В.Стоянова, Л.В.Садковская, Р.Н.Пшеничный, 2016

ктивные для ИК-оптики материалы, как германий и его соединения [1–3, 9]. Среди них следует отметить монооксид германия (GeO), который по свойствам подобен SiO. Принимая во внимание большую атомную массу Ge по сравнению с Si (72.6 и 28.1 соответственно), а также большую длину (1.62 и 1.51 Å) и меньшую энергию (654 и 795 кДж/моль) связей Ge—O по сравнению со связями Si—O в газообразном состоянии [4], следует ожидать bathochromного сдвига длинноволновой границы области прозрачности (а также увеличения показателя преломления) покрытий из оксидов германия.

В одной из наших работ [10] при изучении оксидных систем германия установлено, что покрытия, полученные путем термического испарения готового GeO, имеют недостаточно высокую механическую прочность. Гораздо более высокими эксплуатационными параметрами обладают покрытия, полученные из композитных материалов, например, состава Ge—GeO₂ и Ge—SnO₂. Поскольку испарению подвергаются продукты взаимодействия (GeO, SnO) в указанных системах, последние были названы CVD-композитами [11]. В настоящей работе для реализации задачи получения летучего продукта GeO использована система SiO—GeO₂, в которой предполагалась возможность протекания окислительно-восстановительной реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Базовым материалом был монооксид кремния SiO — продажный препарат квалификации х.ч. производства фирмы Охара (Германия). В качестве второго компонента, GeO₂, использовали препарат ТУ 048-0413-95-78 квалификации ос.ч. Перед применением диоксид германия подвергали прокаливанию на воздухе при 800 °С для удаления кристаллизационной воды. Образцы системы SiO—GeO₂ эквимольного состава получали смешиванием измельченных компонентов, прессованием шихты в таблетки и последующей термообработкой в реакторе из кварцевого стекла в высокотемпературной трубчатой (горизонтальной) печи RHTC 804-450 (фирмы Nabertherm, Германия) в среде инертного газа (Ar). Дополнительную очистку по-

следнего от следов кислорода и воды проводили с помощью системы производства фирмы Valco Instruments Co Ins., США. Шихту прокаливали путем постепенного нагрева до температуры 950 °С, при которой уже начиналось улетучивание газообразного продукта с конденсацией на холодных стенках реактора в виде темно-коричневого (почти черного) налета, с последующей выдержкой при несколько более низкой температуре в течение 2–3 ч. Следует отметить хорошее сцепление налета с материалом реактора, поэтому отобрать пробу налета для дальнейшего изучения без ущерба для реактора не представлялось возможным.

Исходные вещества (SiO и GeO₂), а также механическую смесь (шихту) и прокаленный образец системы SiO—GeO₂ исследовали методами электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии пропускания. Запись спектров диффузного отражения (ДО) в координатах $F(R)$ — $f(\lambda)$, где $F(R)$ — функция Кубелки–Мунка, описываемая уравнением:

$$F(R) = \frac{(1R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (2)$$

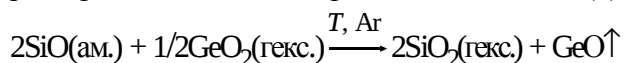
где R — относительное отражение образца; k — коэффициент поглощения; s — коэффициент рассеяния, проводили на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin Elmer, США) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения (MgO) в интервале длин волн 200–2200 нм. Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО. Точность калибровки оси длин волн составляла ± 0.2 нм для УФ и видимого диапазона, ± 0.8 нм — для ближнего ИК-диапазона. Воспроизводимость измерений значений длин волн: ± 0.05 нм для УФ и видимого диапазонов, ± 0.2 нм — для ближнего ИК-диапазона.

Записывали ИК-спектры пропускания образцов шихты и растертых в порошок таблеток исходных компонентов SiO и GeO₂, а также SiO₂, GeO и Ge, запрессованных в матрицу предварительно обезвоженного нагреванием при 180 °С CsI квалификации ос.ч. (производство Института монокристаллов НАН Украины, Ха-

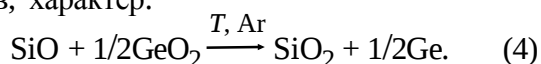
рьков) в массовом соотношении образец : матрица, равном 1:20. Спектры регистрировали на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Frontier (Perkin–Elmer, США) в диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) 1500–200 см^{-1} , который охватывает характеристические полосы валентных и деформационных колебаний связей Si–O и Ge–O.

Рентгеновский фазовый анализ прокаленного образца системы SiO–GeO₂ выполняли на автоматизированной установке ДРОН-ЗМ с CuK α -излучением ($\lambda = 0.15418$ нм) порошковым методом. Регистрацию дифрактограмм проводили по схеме θ – 2θ сканирования с фокусировкой по Брэггу–Брентано в интервале углов от 10 до 90 град с шагом сканирования 0.04–0.05 град и экспозицией в каждой точке 3–5 с. Для расшифровки и идентификации дифрактограмм применяли базу данных JCPDS и компьютерные программы X-ray и Match. Дополнительно использовали данные Crystallography Open Database (COD) (COD inorganic compounds only) <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>. Оксид германия идентифицирован как β -GeO₂ гексагональной сингонии.

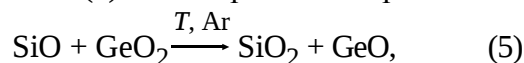
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При прокаливании шихты SiO+GeO₂ наблюдается следующее: до температуры 1000 °С не происходит видимого взаимодействия либо иных изменений в системе, а по достижении указанной температуры наблюдается достаточно интенсивное испарение образца с конденсацией паров, вероятнее всего, GeO в виде темно-коричневого налета в холодных частях реактора. Процесс, в целом, протекает по схеме (3):



и, видимо, является многостадийным. В пользу этого говорит температура начала испарения GeO как вероятного конечного продукта (свыше 950 °С), в то же время для готового образца оксида германия (II) она не превышает 700 °С [10]. Скорее всего, на первой стадии (до 950 °С) взаимодействие в системе носит целиком твердофазный, без газообразных продуктов, характер:



Расходуется при этом лишь около половины всего исходного GeO₂. Термодинамическая оценка реакции (4) и альтернативной реакции



по данным [4, 6], показывает, что первая из них является более предпочтительной ($\Delta H_{298}^0 = -250$ и -227 кДж/моль соответственно).

Подтверждением протекания реакции по схеме (4) являются данные рентгеновского фазового анализа: на дифракционных спектрах прокаленного образца проявляются пики, отвечающие фазам SiO₂(тетр.), Ge и GeO₂(гекс.) (рис. 1). В случае последнего из продуктов, судя по смещению положения пиков, вернее говорить о твердом растворе SiO₂(гекс.) на основе GeO₂(гекс.).

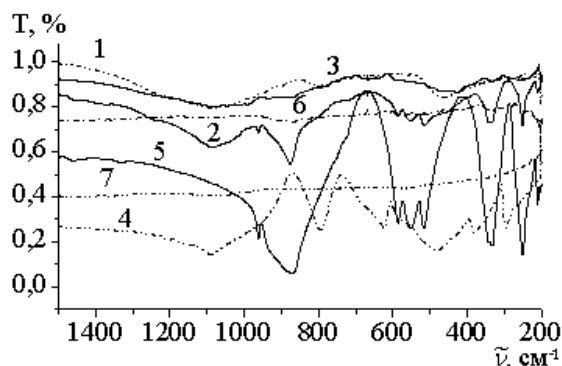
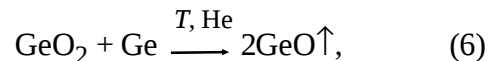
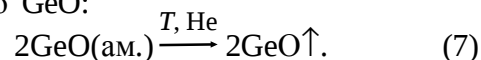


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов: 1 – SiO; 2 – GeO₂–SiO (шихта); 3 – GeO₂–SiO (после термообработки); 4 – SiO₂ (кварц, гекс.); 5 – GeO₂ (гекс.); 6 – GeO; 7 – Ge.

Рассмотрим механизм процесса детальнее. Взаимодействие, которое, вероятно, имеет место на второй стадии (свыше 950 °С) по схеме



является сильно эндотермическим ($\Delta H_{298}^0 = 493$ кДж/моль), и поэтому реализуется при более высокой температуре, чем процесс возгонки чистого GeO:



Это обусловлено тем, что реакция (7) протекает с менее выраженным эндозэффектом ($\Delta H_{298}^0 = 448$ кДж/моль). С учетом образова-

Результаты ИК-спектроскопического исследования системы SiO—GeO₂

Образец	Положение максимумов пиков поглощения в диапазоне волновых чисел 1500—200 см ⁻¹									
SiO	1083		798					460	227	
SiO—GeO ₂ (шихта)	1088	961	876	667	586	554	515		335	252
SiO—GeO ₂ (после термообработки)	1079	934	869	797	885	585	471	426	337	257
SiO ₂	1091		795				479	382	296	
GeO ₂		961	875	668	586	552	517		333	251
GeO			871		579				327	

Примечание: сильные и средние по интенсивности пики обозначены полужирным шрифтом, плечи и перегибы — курсивом.

ния твердого раствора SiO₂—GeO₂ различие в энтальпиях процессов (6) и (7) становится еще более существенным.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 1, таблица) также свидетельствуют о правильности приведенной выше схемы (4) процесса. Действительно, наблюдается резкое изменение характера спектров пропускания шихты SiO+GeO₂ после прокаливания, а именно, исчезают или значительно ослабляются пики поглощения, свойственные GeO₂ гексагональной структуры; в то же время характер полос колебаний, присущих SiO₂, изменяется в меньшей степени. Кроме сглаживания пиков, наблюдается заметное возрастание уровня пропускания по сравнению с таковым для GeO₂. Скорее всего, это является не только подтверждением взаимодействия между компонентами, но и свидетельством в пользу образования SiO₂ в качестве одного из его продуктов. Происходящее в системе взаимодействие подтверждается данными спектроскопии диффузного отражения образцов (рис. 2). Действительно, наблюдается существенное изменение спектра диффузного отражения шихты после прокаливания. Исходные кривые шихты (смеси SiO+GeO₂) весьма близки по форме (но различны по величинам $F(R)$ из-за разбавления непоглощающим GeO₂) к таковым для чистого порошка SiO.

Так, в видимом диапазоне в спектре

последнего наблюдается характерная кривая с перегибом в области около 700 нм. Очевидно, он отвечает электронным переходам в нанокристаллическом кремнии, входящем в состав SiO (рис. 2, кривая 1). В то же время спектральная кривая в ближнем ИК-диапазоне имеет монотонный характер, без перегибов либо экстремумов. Следует отметить, что такой вид спектральной кривой $F(R)$ в ближнем ИК-диапазоне (не

приведена) характерен и для GeO₂, но со значительно более низким уровнем поглощения (практически нулевым). После прокаливания образца системы SiO—GeO₂ характер спектральных кривых существенно изменяется: спектральная кривая в видимом диапазоне становится значительно более полой, с практически полным исчезновением перегиба. В ближнем ИК-диапазоне проявляется четкий перегиб в диапазоне длин волн 1550—1600 нм. Его появление, видимо, обусловлено возникновением в прокаленном об-

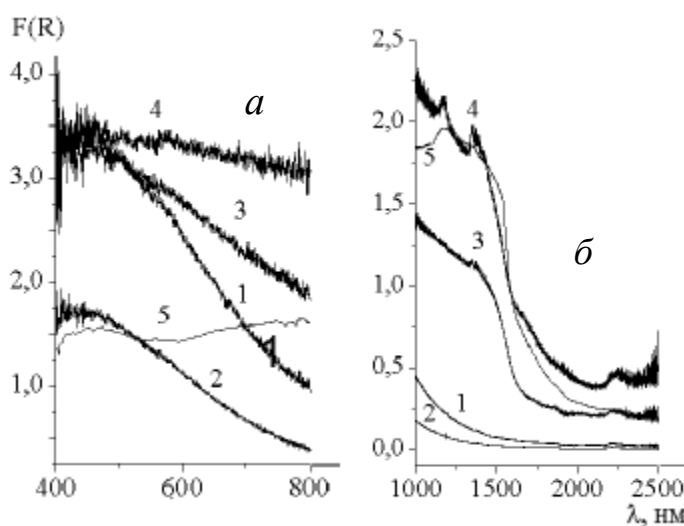


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в видимом (а) и ближнем ИК- (б) диапазонах спектра системы SiO—GeO₂ (1:1): 1 — SiO; 2 — шихта; 3 — прокаленный образец; 4 — GeO; 5 — Ge.

разце германия, диспергированного в оксидной матрице. О наличии последней говорит более низкий по сравнению с чистым порошком германия уровень поглощения. С другой стороны, наблюдается определенная аналогия спектров диффузного отражения (особенно в ближнем ИК-диапазоне) прокаленного образца и GeO . Спектр последнего является более пологим в видимом диапазоне (но заметно отличается от такового для порошка германия). Что же касается ближнего ИК-диапазона, спектральная кривая GeO характеризуется менее четким перегибом, который несколько сдвинут в сторону меньших длин волн.

Этот факт является подтверждением дисперсного характера германия как продукта реакции. Таким образом, данные спектроскопии диффузного отражения подтверждают заметное уменьшение содержания SiO и появление фазы дисперсного германия в результате прокаливания системы SiO—GeO_2 .

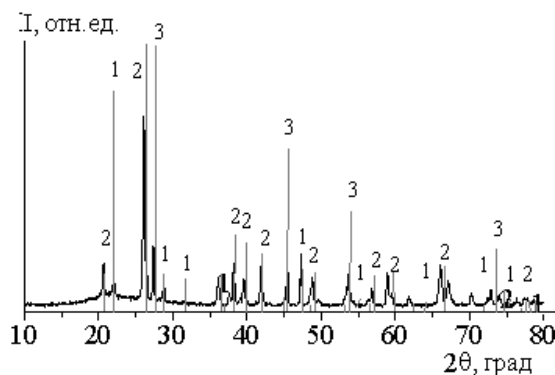


Рис. 3. Участок дифракционного спектра прокаленного образца системы SiO—GeO_2 : 1 — SiO_2 (тетр.); 2 — GeO_2 (гекс.); 3 — Ge .

Данные рентгеновского фазового анализа (рис. 3) подтверждают образование следующих продуктов реакции: фаз SiO_2 (тетрагональной, кристобалит), Ge , а также сохранение фазы GeO_2 (гексагональной). Судя по сдвигу дифракционных пиков GeO_2 в сторону больших углов по отношению к стандарту, видимо, он остается не в чистом виде, а образует твердый раствор с другим продуктом реакции — SiO_2 (гексагональной, кварц). На возможность образования твердых растворов в системе $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ указывается авторами работы

[10]. Это также является фактором, способствующим повышению температуры возгонки летучих компонентов, содержащихся в продукте высокотемпературной термообработки системы SiO—GeO_2 .

Предпринятая попытка нанесения тонкопленочного покрытия из прокаленного образца системы SiO—GeO_2 не увенчалась успехом ни в резистивном, ни в электронно-лучевом вариантах термического испарения в вакууме. В первом из указанных вариантов произошло разрушение молибденового испарителя, видимо, из-за его взаимодействия с испаряемым материалом, в результате чего покрытие оказалось слишком тонким (толщиной в несколько десятков нанометров, что недостаточно для определения его оптических свойств).

Испарение во втором варианте сопровождалось разлетом множества частиц материала и их оседанием на подложках. Подложка из кварцевого стекла, как это следовало из визуального осмотра, была покрыта множеством "точек" непонятной природы. Некоторую ясность в их распознавание вносит кривая пропускания подложки из германия с покрытием в ИК-диапазоне спектра (рис. 4). Как следует из кривых 2, 3, показатель преломления покрытия (~ 2.3) соответствует таковому для покрытия из GeO [10], что, в целом, подтверждает предложенный выше механизм взаимодействия в системе, которое завершается образованием и улетучиванием GeO .

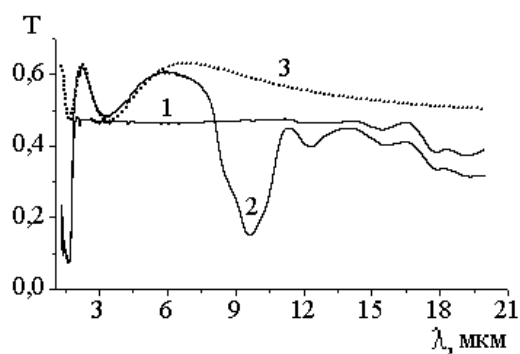


Рис. 4. ИК-спектры пропускания: 1 — германиевая подложка; 2 — покрытие на германиевой подложке, нанесенное методом ЭЛИ образца системы SiO—GeO_2 ; 3 — расчетная кривая (показатель преломления — 2.3).

Описанные выше "точки" являются, скорее всего, следствием прилипания частиц SiO (либо композита SiO—SiO₂—Ge), остающегося в качестве продукта неполного взаимодействия, к подложке. Действительно, положение широкой и интенсивной полосы поглощения в диапазоне 8–11.5 мкм указывает на валентные колебания связей Si—O. Дело в том, что SiO является веществом, способным к сильной электризации под внешним воздействием [7], тем более под действием электронного пучка; заряженные отрицательным зарядом частицы SiO (а также соседних кристаллов), приобретают значительную кинетическую энергию (в результате как механического, так и теплового воздействия) и вызывают непредвиденный эффект, мешающий спокойному испарению материала.

Таким образом, задача нанесения оптического покрытия из GeO путем испарения образца SiO—GeO₂ оказалась неосуществимой и требует дальнейшего исследования.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ SiO—GeO₂ СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ

В.Ф.Зінченко*, Г.В.Нечипоренко, І.Р.Магунов, І.В.Стоянова, Л.В.Садковська, Р.М.Пшеничний

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

* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

Методами ІЧ-спектроскопії пропускання та електронної спектроскопії дифузного відбиття встановлено характер високотемпературної взаємодії у системі SiO—GeO₂ еквімолярного складу. Основними продуктами реакції є SiO₂ модифікацій кварцу та кристобаліту і елементний германій, що підтверджено даними рентгенівського фазового аналізу порошку. Термообробка при температурі понад 950–1000 °С призводить до вилітання GeO як можливого продукту вторинної взаємодії.

Ключові слова: оксиди силіцію та германію, спектроскопічні методи, взаємодія.

RESEARCH OF INTERACTION IN THE SYSTEM SiO—GeO₂ BY SPECTROSCOPIC METHODS

V.F.Zinchenko*, G.V.Nechyporenko, I.R.Magunov, I.V.Stoianova, L.V.Sadkovska, R.M.Pshenychnyy

O.V.Bogatsky Physico&Chemical Institute of the National Academy of Science of Ukraine, 86 Lustdorfska doroga str., Odessa, 65080, Ukraine
* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

By methods of transmittance IR-spectroscopy and electronic spectroscopy of diffuse reflectance character of high-temperature interaction in system SiO—GeO₂ of equimolar composition is established. The basic products of reaction are SiO₂ of quartz and cristobalite modifications and element germanium that proves to be true by the data of the x-ray phase analysis of a powder. Heat treatment at temperatures above 950°C results in volatilization of GeO as product of secondary interaction.

Keywords: silicon and germanium oxides, spectroscopic methods, interaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духонел И.И. и др. Справочник технолога-оптика/ Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова. -Л.: Машиностроение, 1983.
2. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп.-СПб.: Политехника, 2004.
3. Абилюсьитов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абилюсьитова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
4. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. -М.: Химия, 1987.
6. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии / Под ред. Н.С.Тамм. -Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1977.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1967. -Т. 2.
8. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
9. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.
10. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO—GeO₂ та Ge—GeO₂(SnO₂) // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 91–95.
11. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Тімухін Є.В. CVD-композити як перспективні матеріали для ін-

терференційної оптики ІЧ-діапазону спектра (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. -2015. -**16**, № 2. -С. 307–315.

REFERENCES

1. Bubis I.Ia., Veydenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznetsov S.M., Lisitsyn Iu.V., Okatov M.A., Petrovskiy G.T., Pridatko G.D., Sergeiev L.V., Smirnov V.I., Suykovskaia N.V., Torbin I.D., Chudin B.A. *Directory for the technologist-optik*. (Leningrad: Mashinostroeniie, 1983). [in Russian].
2. Okatov M.A., Antonov E.A., Baigozhin A., Vakayev M.I., Belova I.V., Bubis I.Ia., Veydenbakh V.A., Vorontsova N.M., Danilov S.V., Dudkiva N.Iu., Dukhopel I.I., Kuznetsov S.M., Kukleva Z.A., Listratova G.V., Lodygin B.I., Lysianyy Iu.K., Liubarskiy S.V., Mikhaylov A.V., Nazarova V.Ia., Ponfilenok Ie.N., Petrov V.I., Petrovskiy G.T., Poveshchenko V.P., Pridatko G.D., Prokhorchuk S.M., Savushkin V.N., Sokolova R.S., Suykovskaia N.V., Tarnovskaia L.V., Torbin I.D., Cherezova L.A., Chudin B.A., Shatilov A.V., Shepurev Ie.I., Shirokshina Z.B., Iagmurov V.Kh. *Directory for the technologist-optik* (Saint-Petersburg: Politekhnik, 2004). [in Russian].
3. Abil'siitov G.A., Golubev V.S., Gontar' V.G., Gorokhov Iu.A., Kolpakov A.A., Maiorov V.S., Novitskiy L.A., Rukhman G.I., Safonov A.N., Sumerin V.V., Iakunin V.P. *Technological Lasers. Directory*. (Moscow: Mashinostroeniie, 1991. V.2). [in Russian].
4. Iefimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Properties of inorganic compounds. Directory*. (Leningrad: Khimiia, 1983). [in Russian].
5. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Directory on inorganic chemistry. Constants of inorganic substances*. (Moscow: Khimiia, 1987). [in Russian].
6. Turova N.Ia. *Directory tables on Inorganic Chemistry*. (Leningrad: Khimiia, Leningrad division, 1977). [in Russian].
7. Nekrasov B.V. *Bases of General Chemistry*. V.2. (Moscow: Khimiia, 1967). [in Russian].
8. Iurchenko E.N., Kustova G.N., Batsanov S.S. *Vibration spectra of inorganic compounds*. (Novosibirsk: Nauka, 1981). [in Russian].
9. Tananaiev I.V., Shpirt M.Ia. *Chemistry of Germanium*. (Moscow: Khimiia, 1967). [in Russian].
10. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Sadkovskaia L.V. Influence of interaction on optical properties of composites of GeO–GeO₂ and Ge–GeO₂(SnO₂) systems. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*. 2013.**79**(10): 91. [in Ukrainian].
11. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Timukhin Ie.V. CVD – Composites as Perspective Materials for Interference Optics of an IR Spectrum Range (Review). *Fizyka i Khimiia Tverdogo Tila*. 2015. **16**(2): 307. [in Ukrainian].

Поступила 27.10.2016

УДК 544.653.2/3

В.В.Косілов, Г.В.Потапенко, С.О.Кириллов*

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО НАДЛІТІЮВАННЯ LiMn_2O_4

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,

бульвар академіка Вернадського, 38а, Київ, 03142, Україна

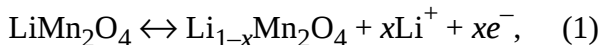
** e-mail: kir@i.kiev.ua*

Досліджено зміни електрохімічних характеристик літій-манганових шпінелей різного складу та морфології за рахунок перерозрядження (надлітїювання). Виявлено, що стехіометричний нанодисперсний матеріал є абсолютно неприйнятним для роботи у низьковольтній області. Встановлено, що одиничні перерозрядження мікророзмірних LiMn_2O_4 не призводять до зниження характеристик електродів, а модифікування алюмінієм значно підвищує стійкість літій-манганових катодів до надлітїювання. Здатність нанорозмірного LiMn_2O_4 вбирати стехіометричну кількість надлишкового літію може бути перспективною для одержання нових анодних матеріалів.

Ключові слова: перерозрядження, надлітїювання, LiMn_2O_4 , модифікування.

ВСТУП. Вважається, що перерозрядження літій-іонного акумулятора (ЛІА), тобто заходження в область нижче мінімально допустимої розрядної напруги, приводить до незворотної деструкції катодних матеріалів, аж до руйнування ЛІА. Щоб запобігти цьому, використовують спеціальні електронні схеми управління роботою батарей, складених з ЛІА [1]. У разі збоїв у системах електронного контролю або в зв'язку з випадковою асиметрією у батареї повстає проблема контролю якості літій-іонних акумуляторів, що були піддані перерозрядженню або перезарядженню [2], проте вплив перерозрядження на електродні матеріали вивчений недостатньо [3, 4].

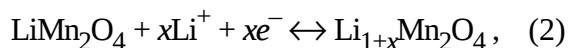
При використанні LiMn_2O_4 у якості катоду ЛІА електрохімічне інтеркалювання/деінтеркалювання іонів літію йде за потенціалів близько 4.0 В відносно літйєвого електрода:



причому в інтервалі складів $0 \leq x \leq 0.5$ та $0.5 \leq x \leq 1.0$ реакція відбувається у дві стадії, хоча шпінель зберігає кубічну структуру. Ці стадії інтеркалювання/деінтеркалювання іонів літію добре відображаються на гальваностатичних

кривих у вигляді двох плоских ділянок близько 4.0 В, а на циклічних вольт-амперних кривих вони характеризуються двома парами піків у катодній та анодній області. Теоретична ємність шпінелі LiMn_2O_4 за реакцією (1) становить 148 мА·год/г.

Відомо [5], що стехіометрична шпінель LiMn_2O_4 здатна інтеркалювати літій у свою ґратку з отриманням кінцевої сполуки $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LiMnO_2) за рівнянням:



де $0 < x < 1$.

Циклічні вольт-амперні криві протікання реакції (2) характеризуються одним катодним і одним анодним піком за потенціалів ~2.9 В [6] або плоскою полицею на гальваностатичній кривій [7]. Здатність до циклування електрода на основі LiMn_2O_4 у низьковольтній області (за рівнянням (2)) дуже низька [8]. Це пояснюється руйнуванням електрода через асиметричне розширення/стиснення $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ протягом зарядження/розрядження та ефекту Яна–Теллера [7, 9].

$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, що утворений внаслідок електрохімічного літїювання LiMn_2O_4 , можна фор-

мально записати як LiMnO_2 . Було зроблено багато спроб синтезувати LiMnO_2 , що подібний за складом до $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ та відмінний за структурою [9–14], і використати його в якості катода ЛІА на заміну дорогого та токсичного LiCoO_2 . Однак матеріали $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ не можуть бути синтезовані безпосередньо на повітрі через тенденцію іонів марганцю до окислення і утворення систем $\text{Li}_2\text{O}-y\text{MnO}_2$, наприклад, Li_2MnO_3 ($y=1$) зі структурою кам'яної солі та $\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MnO}_2$ ($2.5 \leq y \leq 4.0$) зі структурою шпінелі [9, 15]. До того ж, отримана внаслідок синтезу орторомбічна LiMnO_2 має кращу здатність до циклування, ніж LiMn_2O_4 , який циклюють у широкому діапазоні потенціалів з послідовним протіканням реакцій (1) і (2) [13, 14]. Проте рентгенівські дослідження показали незворотне перетворення шаруватого LiMnO_2 у шпінелеподібну структуру вже протягом першого зарядження [9, 16, 17]. Це узгоджується з появою двох плато близько 4.0 і 2.9 В при циклуванні.

Одним зі шляхів подолання недоліків LiMn_2O_4 є допування алюмінієм. Автори робіт [18, 19] показали, що заміщення алюмінієм приводить до зниження параметрів кристалічної ґратки та покращення роботи катодного матеріалу (зменшення втрати ємності при циклуванні) у порівнянні з чистим LiMn_2O_4 . Крім цього, заміна частини Mn^{3+} на Al^{3+} посилює зв'язок $\text{Mn}-\text{O}$ шпінелі і робить двофазну поведінку LiMn_2O_4 під час інтеркалювання/деінтеркалювання не такою виразною [20, 21]. Практично всі дослідники сходяться на тому, що легування може поліпшити стабільність циклування шпінелі й дещо знижує ємність катодного матеріалу, оскільки легуючі домішки електрохімічно не активні.

Таким чином, протікання реакції (2) у сучасних ЛІА є явищем негативним і може бути викликане перерозрядженням ЛІА з катодом на основі LiMn_2O_4 внаслідок порушення умов експлуатації, виходу з ладу плати контролю, систем захисту або внаслідок саморозрядження. Перерозрядження ЛІА може призвести до зниження ємності, зростання внутрішнього опору або високоомного внутрішнього короткого замкнення, розбухання корпусу

елементу та навіть його розриву [3, 22, 23].

Слід зазначити, що всі дослідження по стабільності циклування шпінелей проводяться за потенціалів, що відповідають протіканню електрохімічної реакції (1) (приблизно у діапазоні 3.0–4.5 В). У літературних джерелах відсутні відомості про хоча б більш-менш тривале циклування електродів у широкому діапазоні потенціалів (2.5–4.5 В), за якого б послідовно протікали реакції (1) і (2), тим самим імітуючи циклування катода ЛІА з перерозрядженням.

Отже, мета досліджень — встановлення загальних закономірностей надстехіометричного літіювання стехіометричних та легованої алюмінієм літій-манганових шпінелей, а також вивчення впливу надлишкового інтеркалювання літію (перерозрядження) на подальшу електрохімічну поведінку шпінельних катодних матеріалів різних виробників у високовольтній області. З практичної точки зору тривале циклування катодів на основі шпінельних матеріалів у різних діапазонах потенціалів дозволить зробити висновок про їх стабільність до перерозрядження у процесі експлуатації ЛІА. Крім цього, слід зазначити, що надстехіометричне літіювання традиційних катодних матеріалів з наданням їм анодної функції є одним з шляхів одержання анодних матеріалів [24, 25]. Дослідження перерозрядження шпінелей дозволить з'ясувати явища, що відбуваються в ході цих процесів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Використовували зразок LiMn_2O_4 , отриманий цитратним методом у нашій лабораторії [26, 27] (далі позначений як JDEES), а також комерційні зразки фірм МПІ (EQ-Lib-LMO), NEI (BE-30) і Toda (HPM-9051C). Основні характеристики електродних матеріалів зведені в таблиці. Слід особливо відмітити, що лабораторний зразок JDEES є нанорозмірним матеріалом, тоді як усі промислові зразки (МПІ, NEI і Toda) — мікрокристалічними речовинами.

Електрохімічні дослідження проводили у макетах гудзикоподібного типу в габариті 2016 з літієм в якості допоміжного електрода та електрода порівняння. Робочий електрод готували шляхом нанесення суспензії електродної маси

Основні характеристики електродних матеріалів

Параметри	JDEES	MTI	NEI	Toda
Робочий діапазон, В	3.4–4.5	3.4–4.5	3.0–5.0	3.0–4.3
Номинальна ємність, мА·год/г	100	115	100	96
Розмір кристалітів, нм	30	300	300	300
Розмір частинок, мкм	0.1	12	0.34	10
Питома поверхня, м ² /г	6.3	0.4–1.0	4.1	0.51

на алюмінієву фольгу. Суспензію виготовляли змішуванням на високооборотній мішалці (IKA RW 20) активної речовини, струмопровідних домішок Super P і SFG6 (Timcal), в'язучого PVdF (Kureha #1100) у N-метилпіролідоні (Sigma–Aldrich) зі співвідношенням “сухих” компонентів 80:7:5:8 відповідно. На алюмінієвій підкладці знаходилося 4–5 мг/см² електродної маси, підпресованої до товщини 17–20 мкм. В якості електроліту було використано 1 М розчин LiPF_6 у суміші етиленкарбонату і диметилкарбонату у співвідношенні 1:1.

Електрохімічні випробування здійснювали на автоматизованому стенді з використанням циклічної вольтамперометрії. Вольт-амперні характеристики електродів у різних діапазонах циклування були отримані за малої швидкості сканування 0.1 мВ/с, тобто в умовах, наближених до рівноважних. Випробування охоплювали серії циклування до стандартного та пониженого значень кінцевого потенціалу розрядження 1–5, 16–20 і 26–30 циклування було проведено у стандартному діапазоні напруги відповідно до таблиці 6–15 циклування — у діапазоні напруги 2.4–3.5 В, а 21–25 — 1.5–3.5 В. За 1.0С було обрано струм 148 мА/г, що чисельно дорівнює теоретичній ємності стехіометричної шпінелі LiMn_2O_4 .

Типові циклічні вольт-амперні криві наведено на рис. 1, а відповідні залежності питомої ємності від діапазону потенціалів циклування та номера циклу — на рис. 2. Циклування електродів у стандартному діапазоні потенціалів (>3 В, 1–5 цикли) обумовлює протікання реакції (1) зі значеннями ємності, близькими до наведених у специфікаціях виробників (таблиця). При цьому для зразків JDEES та MTI циклічні вольт-амперні характерис-

тики є типовими для LiMn_2O_4 [7, 8, 11–15, 17, 21–23, 26, 27], тобто виявляють дві хвилі, що відповідають послідовному втисненню/витисненню 0.5 грам-іонів літію. Для зразка NEI за потенціалів вище 4.4 В спостерігається ще одна хвиля, яка додає близько 20 % ємності та пояснюється [17] місцевими структурними дефектами та умовами

синтезу. У зразку Toda, що містить 1.52 % мас. алюмінію, як і згадувалося вище [20, 21], хвилі, що відповідають послідовному втисненню/витисненню літію, на вольт-амперній характеристиці фіксуються невиразно. Середні значення питомих розрядних ємностей склали 90.4, 96.7, 113.4 та 84.6 мА·год/г для зразків Toda, NEI, MTI, та JDEES відповідно.

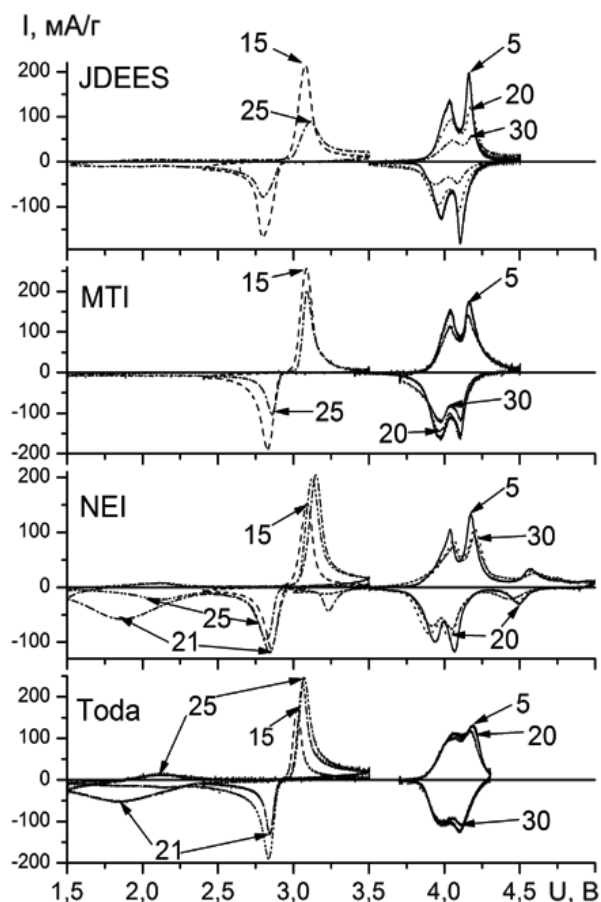


Рис 1. Вольт-амперні характеристики зразків LiMn_2O_4 . Номери циклів відмічені цифрами.

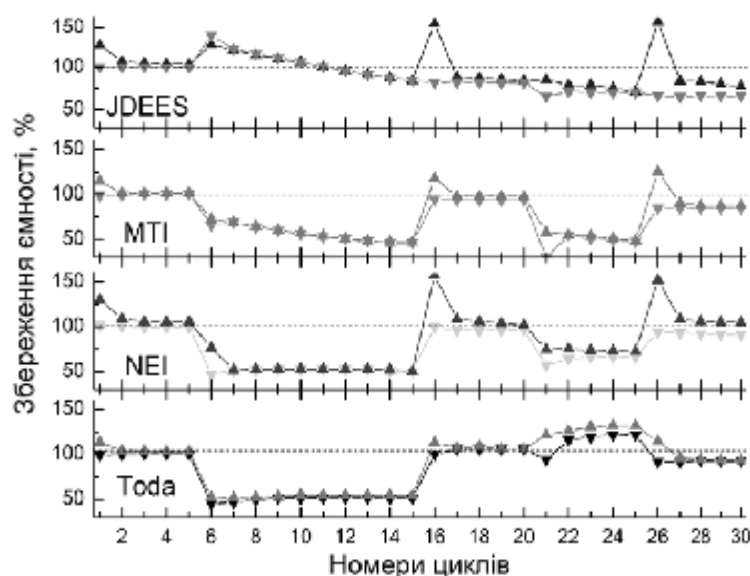


Рис. 2. Залежність питомої ємності процесів інтеркалювання–деінтеркалювання літію у зразках LiMn_2O_4 від діапазону потенціалів циклування.

Потім проводили циклування макетів у понижений області потенціалів (2.4–3.5 В, 6–15 цикли), зумовивши протікання реакції (2). При цьому, згідно зі значеннями питомої ємності, зразок JDEES виявляє здатність прийняти в структуру близько 1 грам-іону літію. На відміну від нього інші зразки (MTI, NEI, Toda) інтеркалюють/деінтеркалюють близько 0.5 грам-іону літію. Крім цього, для зразків JDEES і MTI фіксується поступовий спад ємності, як це й відмічено у літературі [8]. На циклічних вольт-амперних кривих (рис. 1) для всіх зразків видно пару піків у катодній та анодній області за потенціалу близько 2.9 В, що відповідає окисненню-відновленню $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ і переходу кубічної фази у тетрагональну [7, 8].

Далі електроди повторно циклували у стандартному діапазоні потенціалів (16–20 цикли). Для зразка JDEES спостерігалось зниження ємності, а для зразків MTI, NEI та Toda початкова ємність відтворювалася практично повністю. У порівнянні з циклом 5 циклічні вольт-амперні криві (рис. 1) при цьому змінюються незначно. Їх профіль зберігається сталим, а висота піків у відповідності до зменшення ємності знижується.

Наступне циклування проводили у діа-

пазоні потенціалів 1.5–3.5 В, імітуючи глибоке перерозрядження (цикли 21–25). При цьому виявляється, що за значеннями питомої ємності зразок JDEES здатний прийняти в структуру близько 0.75 грам-іону літію. Це менше, ніж під час першого перерозрядження у діапазоні потенціалів 2.4–3.5 В, тобто може розглядатись як пряме свідчення деградації нанорозмірного матеріалу. Зразки MTI та NEI інтеркалюють/деінтеркалюють ~0.5 та ~0.7 грам-іонів літію відповідно. Це приблизно стільки ж, скільки за умов першого перерозрядження. На відміну від них зразок Toda в цьому діапазоні потенціалів вбирає/виділяє до 1.25 грам-іонів літію. Це значно більше, ніж за першого перерозрядження.

Ці особливості добре помітні на циклічних вольт-амперних кривих (рис. 1). Для всіх зразків глибоке літіювання/делітіювання відображається у зсуві катодного піку в область нижчих значень, а анодного — в область вищих значень потенціалів. У порівнянні з процесами, що відбуваються в діапазоні потенціалів до 2.5 В, за глибокого літіювання/делітіювання до потенціалу 1.5 В для JDEES і MTI пікові струми знижуються, а для NEI та Toda — підвищуються (порівн. цикли 15 і 25 на рис. 1). Подібне явище спостерігали автори [14, 28] при циклуванні макетів з катодом на основі орторомбічного LiMnO_2 у діапазоні 4.2–1.0 В, який, про що йшлося вище, набував ознак змінення структури на шпінелеподібну. За результатами рентгенівського аналізу плато в районі 2.0 В віднесли до утворення багатої на літій метастабільної фази Li_2MnO_2 [28]. Цікавим видається те, що подібне явище не відзначається для стехіометричних зразків LiMn_2O_4 . Нами помічено, що циклічні вольт-амперні криві свідчать про підвищення ємності для зразків NEI та Toda, зумовлене появою на перших циклах глибокого літіювання (цикл 21) розмитой додаткової хвилі, що фіксується за потенціалів близько 2.0 В. Наступне циклування веде до сплюснен-

ня цієї хвилі, більш помітного в катодній області, причому це сплюснення спряжене зі зростанням інтенсивності піку за потенціалів ~ 3.0 В (цикл 25) до того ж значення, що й в діапазоні потенціалів до 2.5 В. Отже, знайдений ефект значного підвищення питомої ємності у трьохвольтовій області може бути пов'язаний зі структурними особливостями допованих літій-манганових шпінелей і потребує додаткових фізико-хімічних та електрохімічних досліджень.

Крім цього, для зразка NEI в катодній області при ~ 3.25 В (цикл 21) помічено хвилю, яка не має відповідності в анодній області. Проведені випробування залежності цієї хвилі від кінцевого потенціалу деінтеркалювання показують, що її висота визначається глибиною деінтеркалювання й практично стає рівною нулю при зарядженні шпінелі до 4.1 В. Таким чином, зворотній процес для хвилі інтеркалювання літію при 3.2–3.3 В знаходиться далеко у високовольтній області — вище 4.1 В.

Врешті було проведено останнє циклування у стандартному діапазоні потенціалів (26–30 цикли). При цьому ємність нанорозмірного зразку JDEES значно спадає, тобто перерозрядження справляє на нього найбільшу дію і приводить до глибокої деградації. Що ж до мікрокристалічних зразків MTI, NEI та Toda, їх ємність зменшується не більше, ніж на 10–15 %, причому для Toda втрати становлять лише 8–9 %. Циклічні вольт-амперні криві навіть на останньому циклі (цикл 30) зберігають форму, властиву вихідній літій-мангановій шпінелі. Значне зниження пікових струмів для JDEES свідчить про глибоку деградацію цього зразка. Менші зміни струмів властиві для MTI, а для NEI та Toda вони виявляються незначними. Таке зниження ємності пояснюється, скоріш за все, підвищенням опору електродів за рахунок утворення пасивних плівок при багаторазовому заходженні в область потенціалів до 1.5 В.

Електрохімічна поведінка зразків JDEES і MTI, з одного боку, і NEI суттєво відрізняються. Проте специфікації фірми NEI вказують на те, що матеріал BE-30 є звичайною стехіометричною шпінеллю LiMn_2O_4 . Відмінність ци-

клічних вольт-амперних кривих і наявність на них додаткових хвиль можуть бути пов'язані з модифікуванням хімічного складу матеріалу NEI. Мабуть, саме через це NEI BE-30 демонструє кращу стійкість до перерозрядження у порівнянні зі стехіометричними LiMn_2O_4 інших виробників (JDEES та MTI).

Потрібно також сказати, що на кожному першому скануванні у нормальній області потенціалу (рис. 2, цикли 1, 16 і 26) струм, витрачений на зарядження, виявляється значно більшим, ніж отриманий при розрядженні. Це може свідчити про формування на поверхні шпінелі твердоелектролітного шару, причому після кожного перерозрядження цей шар руйнується і має бути сформований знову.

ВИСНОВКИ. При інтеркалюванні літію у літій-манганові шпінелі (перерозрядженні) до потенціалу +1.5 В відносно Li^0/Li^+ у трьохвольтовій області не відбувається помітних фазових перетворень і матеріали зберігають електрохімічну активність у високовольтній області. Багаторазове циклування із заходженням у низьковольтну область зменшує питому ємність електродів.

Вперше показано, що після одноразового глибокого надлітійовання до 1.5 В питома ємність у трьохвольтовій області для модифікованих LiMn_2O_4 (MTI, Toda) значно підвищується. Отже, подальше дослідження впливу складу і структури літій-манганових шпінелей на характеристики оборотного інтеркалювання літію дозволить розробляти нові катодні матеріали високої питомої ємності для роботи у широкому діапазоні потенціалів (2.4–4.5 В).

Нанорозмірний LiMn_2O_4 абсолютно не прийнятний для роботи у низьковольтній області. Одиначні перерозрядження мікророзмірних LiMn_2O_4 не приводять до різкого зниження характеристик електродів. Модифікування алюмінієм збільшує стійкість матеріалу до надлітійовання. З іншого боку, нанорозмірний LiMn_2O_4 , на відміну від мікророзмірних зразків, здатний вбирати стехіометричну кількість надлишкового літію. Це може бути перспективним для одержання нових анодних матеріалів.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
СВЕРХЛИТИРОВАНИЯ LiMn_2O_4

В.В.Косілов, А.В.Потапенко, С.А.Кириллов*

Межведомственное отделение электрохимической
энергетики НАН Украины,
бульвар академика Вернадского, 38а, Киев,
03142, Украина
* e-mail: kir@i.kiev.ua

Исследованы изменения электрохимических характеристик литий-марганцевых шпинелей различного состава и морфологии за счет переразряда (сверхлитоирования). Обнаружено, что стехиометрический нанодисперсный материал абсолютно неприемлем для работы в низковольтной области. Установлено, что единичные переразряды микроразмерных LiMn_2O_4 не приводят к снижению характеристик электродов, а модифицирование алюминием значительно повышает устойчивость литий-марганцевых катодов к сверхлитоированию. Способность наноразмерного LiMn_2O_4 поглощать стехиометрическое количество избыточного лития может быть перспективной для получения новых анодных материалов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: переразряд, сверхлитоирование, LiMn_2O_4 , модифицирование.

PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL OVER-
LITHIATION OF LiMn_2O_4

V.V.Kosilov, A.V.Potapenko, S.A.Kirillov*

Joint Department of Electrochemical Energy
Systems of National Academy of Sciences of Ukraine,
38a Vernadsky Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: kir@i.kiev.ua

Overdischarge significantly affects the safety and reliability of lithium-ion batteries, and the impact of this phenomenon on electrode materials is studied insufficiently. This paper deals with the changes of the electrochemical performance upon overdischarge (overlithiation) of lithium-manganese spinels of different origin. It is found that a stoichiometric nanosized material is absolutely unacceptable for using at low voltages. Single overdischarges of micro-sized LiMn_2O_4 do not lead to a decrease in electrode performance, and modification by aluminum significantly increases the stability of lithium-manganese cathodes against overlithiation. An ability of nanosized LiMn_2O_4 to absorb the stoichiometric amount of extra lithium may be prospective for obtaining new anode materials.

К е у w o r d s: overdischarge, overlithiation, modification, LiMn_2O_4 .

ЛІТЕРАТУРА

1. Lee Y.S., Cheng M.W. Intelligent control battery equalization for series connected lithium-ion battery strings // IEEE Trans. Ind. Electro. -2005. -52. -P. 1297–1307.
2. Doughty D., Roth E.P. A general discussion of Li ion battery safety // Electrochem. Soc. Interface. -2012. -21. -P. 37–44.
3. Li H.F., Gao J.K., Zhang S.L. Effect of overdischarge on swelling and recharge performance of lithium ion cells // Chinese J. Chem. -2008. -26, №9. -P. 1585–1588.
4. Shu J., Shui M., Xu D. et al. A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries // J. Solid State Electrochem. -2012. -16, № 2. -P. 819–824.
5. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goode-nough J.B. Lithium insertion into manganese spinels // Mater. Res. Bull. -1983. -18, № 4. -P. 461–472.
6. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries // Adv. Mater. -1998. -10, № 10. -P. 725–763.
7. Ohzuku T., Kitagawa M., Hirai T. Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell // J. Electrochem. Soc. -1990. -137, № 2. -P. 769–775.
8. Thackeray M.M., de Kock A., Rossow M.H., Liles D. Spinel electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications // Ibid. -1992. -139, № 2. -P. 363–366.
9. Gummow R.G., Thackeray M.M. An investigation of spinel-related and orthorhombic LiMnO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries // Ibid. -1994. -141, № 5. -P. 1178–1182.
10. Vitinc G., West K. Lithium intercalation into layered LiMnO_2 // Ibid. -1997. -144, № 8. -P. 2587–2592.
11. Reimers J.N., Fuller E.W., Rossen E., Dohn J.R. Synthesis and electrochemical studies of LiMnO_2 prepared at low temperatures // Ibid. -1993. -140, № 12. -P. 3396–3401.
12. Armstrong A.R., Bruse P.G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries // Nature. -1996. -381, № 6582. -P. 499–500.
13. Gummow R.J., de Kock A., Thackeray M.M. Improved capacity in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells // Solid State Ionics. -1994. -69, № 1. -P. 59–67.
14. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Coowar F. et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry

- effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 // J. Electrochem. Soc. -1994. -**141**, № 6 -P. 1421–1431.
15. Tarascon J.M., Guyomard D. Li metal-free rechargeable batteries based on $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes ($0 \leq x \leq 0.1$) and carbon anodes // J. Electrochem. Soc. -1991. -**138**, № 10. -P. 2864–2868.
 16. Gummow R.J., Lives D.C., Thackeray M.M. Lithium extraction from orthorhombic lithium manganese oxide and the phase transformation to spinel // Mater. Res. Bull. -1993. -**28**, № 12. -P. 1249–1256.
 17. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Coowar F. et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 // J. Electrochem. Soc. -1994. -**141**, № 6. -P. 1421–1431.
 18. Amatucci G.G., Pereira N., Zheng T., Tarascon J.M. Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of LiMn_2O_4 compounds through the use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ solid solution // Ibid. -2001. -**148**, № 2. -P. A171–A182.
 19. Liu Q., Wang S., Tan H. et al. Preparation and doping mode of doped LiMn_2O_4 for Li-ion batteries // Energies. -2013. -**6**, № 3. -P. 1718–1730.
 20. Kim K.W., Lee S.W., Han K.S. et al. Characterization of Al-doped spinel LiMn_2O_4 thin film cathode electrodes prepared by liquid source misted chemical deposition (LSMCD) technique // Electrochim. Acta. -2003. -**48**, № 28. -P. 4223–4231.
 21. Sun Y., Li C. Synthesis and properties of the modification of micro-crystal $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ cathode material for Li-Ion batteries // J. Wuhan University Technology-Mater. Sci. Ed. -2012. -**27**, № 1. -P. 79–81.
 22. Wu C., Sun J., Zhu C. et al. Research on overcharge and overdischarge effect on lithium-ion batteries // Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC). -2015 IEEE. -P. 1–6.
 23. Guo R., Lu L., Ouyang M., Feng X. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries // Sci. Rep. -2016. -**6**, № 30248 -P. 1–8.
 24. Chen K., Donahoe A.C., Noh Y.D. et al. LiMn_2O_4 -based materials as anodes for lithium-ion battery // Functional Materials Lett. -2014. -**7**, № 01. -P. 1350070.
 25. Chen K., Xue D. Anode performances of mixed LiMn_2O_4 and carbon black toward lithium-ion battery // Ibid. -2014. -**7**, № 02. -P. 1450017.
 26. Potapenko A.V., Kirillov S.A. Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications // J. Energy Chem. -2014. -**23**, № 5. -P. 543–558.
 27. Potapenko A.V., Chernukhin S.I., Kirillov S.A. A new method of pretreatment of lithium manganese spinels and high-rate electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.033}\text{Mn}_{1.967}]\text{O}_4$ // Mater. Renew. Sustain. Energy. -2015. -**4**, № 1. -P. 1–8.
 28. Shu Z.X., Davidson I., McMillan R., Murray J. Electrochemistry of LiMnO_2 over an extended potential range // J. Power Sources. -1997. -**68**, № 2. -P. 618–622.

REFERENCES

1. Lee Y.S., Cheng M.W. Intelligent control battery equalization for series connected lithium-ion battery strings. *IEEE Trans. Ind. Electro.* 2005. **52**: 1297.
2. Doughty D., Roth E.P. A general discussion of Li ion battery safety. *Electrochem. Soc. Interface*. 2012. **21**: 37.
3. Li H.F., Gao J.K., Zhang S.L. Effect of overdischarge on swelling and recharge performance of lithium ion cells. *Chinese Journal of Chemistry*. 2008. **26** (9): 1585.
4. Shu J., Shui M., Xu D., Wang D., Ren Y., Gao S. A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2012. **16** (2): 819.
5. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goode-nough J.B. Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.* 1983. **18** (4): 461.
6. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 1998. **10** (10): 725.
7. Ohzuku T., Kitagawa M., Hirai T. Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell. *J. Electrochem. Soc.* 1990. **137** (2): 769.
8. Thackeray M.M., de Kock A., Rossow M.H., Liles D. Spinel electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications. *J. Electrochem. Soc.* 1992. **139** (2): 363.
9. Gummow R.G., Thackeray M.M. An investigation of spinel-related and orthorhombic LiMnO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1994. **141** (5): 1178.
10. Vitinc G., West K. Lithium intercalation into layered LiMnO_2 . *J. Electrochem. Soc.* 1997. **144** (8): 2587.
11. Reimers J.N., Fuller E.W., Rossen E., Dohn J.R. Synthesis and electrochemical studies of LiMnO_2 prepared at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 1993. **140** (12): 3396.
12. Armstrong A.R., Bruce P.G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*. 1996. **381** (6582): 499.
13. Gummow R.J., de Kock A., Thackeray M.M. Improved capacity in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells. *Solid State Ionics*. 1994. **69**: 59.
14. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Coowar F., Bowmer T.N., Amatucci G., Guyomard D. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 . *J. Electrochem. Soc.* 1994. **141** (6): 1421.

15. Tarascon J.M., Guyomard D. Li metal-free rechargeable batteries based on $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and carbon anodes. *J. Electrochem. Soc.* 1991. **138** (10): 2864.
16. Gummow R.J., Lives D.C., Thackeray M.M. Lithium extraction from orthorhombic lithium manganese oxide and the phase transformation to spinel // *Mater. Res. Bull.* 1993. **28** (12): 1249.
17. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Coowar F., Bowmer T.N., Amatucci G., Guyomard D. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 . *J. Electrochem. Soc.* 1994. **141** (6): 1421.
18. Amatucci G.G., Pereira N., Zheng T., Tarascon J.M. Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of LiMn_2O_4 compounds through the use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ solid solution. *J. Electrochem. Soc.* 2001. **148** (2): A171.
19. Liu Q., Wang S., Tan H., Yang Z., Zeng J. Preparation and doping mode of doped LiMn_2O_4 for Li-ion batteries. *Energies*. 2013. **6** (3): 1718.
20. Kim K.W., Lee S.W., Han K.S., Chung H.J., Woo S.I. Characterization of Al-doped spinel LiMn_2O_4 thin film cathode electrodes prepared by liquid source misted chemical deposition (LSMCD) technique. *Electrochim. Acta*. 2003. **48** (28): 4223.
21. Sun Y., Li C. Synthesis and properties of the modification of micro-crystal $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ cathode material for Li-Ion batteries. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2012. **27**: 79.
22. Wu C., Sun J., Zhu C., Ge Y., Zhao Y. Research on overcharge and overdischarge effect on lithium-ion batteries. *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*. 2015 IEEE. P. 1.
23. Guo R., Lu L., Ouyang M., Feng X. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* 2016. **6** (30248): 1.
24. Chen K., Donahoe A.C., Noh Y.D., Komarneni S., Xue D. LiMn_2O_4 -based materials as anodes for lithium-ion battery. *Functional Materials Lett.* 2014. **7**: 1350070.
25. Chen K., Xue D. Anode performances of mixed LiMn_2O_4 and carbon black toward lithium-ion battery. *Functional Materials Lett.* 2014. **7** (02): 1450017.
26. Potapenko A.V., Kirillov S.A. Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications. *J. Energy Chem.* 2014. **23** (5): 543.
27. Potapenko A.V., Chernukhin S.I., Kirillov S.A. A new method of pretreatment of lithium manganese spinels and high-rate electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.033}\text{Mn}_{1.967}]\text{O}_4$. *Mater. Renew. Sustain. Energy*. 2015. **4**: 1.
28. Shu Z.X., Davidson I., McMillan R., Murray J. Electrochemistry of LiMnO_2 over an extended potential range. *J. Power Sources*. 1997. **68** (2): 618.

Надійшла 1.11.2016

УДК 544.642+546.78:546.261(022.532):544.47

І.А.Новоселова^{1*}, С.В.Кулешов¹, О.М.Федоришена¹, М.А.Карпушин², В.М.Биков³
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ
ДЛЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна

² Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро з дослідним виробництвом ІЗНХ ім. Вернадського
НАН України, просп. Вернадського, 38а, Київ, 03680, Україна

³ Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03028, Україна

* e-mail: iness@ionc.kar.net

Парціальне і спільне електрохімічне відновлення вуглецю і вольфраму в системі $\text{Na,K[Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ вивчено методом циклічної вольтамперометрії, встановлено електродні реакції і механізми процесів. Нанорозмірні карбіди вольфраму (WC і W_2C) отримано методом високотемпературного електрохімічного синтезу (БЕС) із вказаної системи. Знайдено оптимальні умови і параметри електролізу для одержання вискодисперсного однофазного карбіду вольфраму WC різної морфології та композитних матеріалів на його основі. Властивості отриманих сполук проаналізовано за допомогою методів РФА, СЕМ, БЕТ і БДХ. Проведено оцінку електрокаталітичної активності карбідів вольфраму з площею поверхні $25 \text{ м}^2/\text{г}$ для реакції виділення H_2 у кислих електролітах. Активність as-prepared синтезованого карбіду вольфраму на кілька порядків нижче, ніж для Pt -катализатора, але знаходиться на рівні промислового катализатора (Vulkan XC-72).

Ключові слова: сольові розплави, електрохімічний синтез, нанорозмірні порошки карбіду вольфраму, електродні реакції, електрокаталіз.

ВСТУП. До теперішнього часу для катодного виділення водню в якості електрокатализатора використовувалася платина або композитні матеріали, що її містять. Через високу вартість благородних металів, а також їх чутливість до каталітичних отрут (H_2S , CO , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) виникла нагальна задача пошуку нових, дешевих, нетоксичних матеріалів для різних завдань електрокаталізу. Одними з дешевих і доступних каталітичних матеріалів є карбіди вольфраму [1–3].

Карбіди вольфраму (WC і W_2C) привертають увагу завдяки своїм унікальним фізикохімічним властивостям. Вони мають високу зносостійкість і твердість (по Роквеллу 92-94 HRA), яка досить стабільна і мало зменшується при підвищенні температури. У карбідів вольфраму також високі електронна провідність, селективність, корозійна стійкість і здатність протистояти багатьом каталітичним отрутам. Було по-

казано [4], що каталітична активність карбіду вольфраму схожа з каталітичною активністю металів Pt -групи завдяки подібній електронній структурі. Ці властивості дозволяють використовувати карбіди вольфраму як катализатори в різних електрокаталітичних процесах, зокрема в реакції виділення водню [5–8].

Варто зазначити, що для використання в якості електрокатализаторів WC повинен не тільки мати хорошу каталітичну активність, але також гарну електрохімічну стабільність у робочих умовах. Карбід вольфраму може окислюватися з утворенням на поверхні частинок оксиду вольфраму при досить високих анодних потенціалах, що при довгостроковій експлуатації пристроїв може погіршувати його роботу. Аналізуючи дані авторів [9], які вивчали електрохімічну стабільність карбіду вольфраму в широкому діапазоні рН розчинів і прикладених до електрода потенціалів, можна зро-

© І.А.Новоселова, С.В.Кулешов, О.М.Федоришена, М.А.Карпушин, В.М.Биков, 2016

бити висновок про те, що WC є електрохімічно стабільним в кислих середовищах і в катодній області потенціалів, тобто його можна використовувати в якості електродного матеріалу для реакцій виділення водню. На рис. 1 показані криві хроноамперометричного (ХА) та хронопотенціометричного (ХП) титрування для WC-електрода у діапазоні pH 0.5–13 (а) та при струмах 0.1 і 0 мА/см² (б).

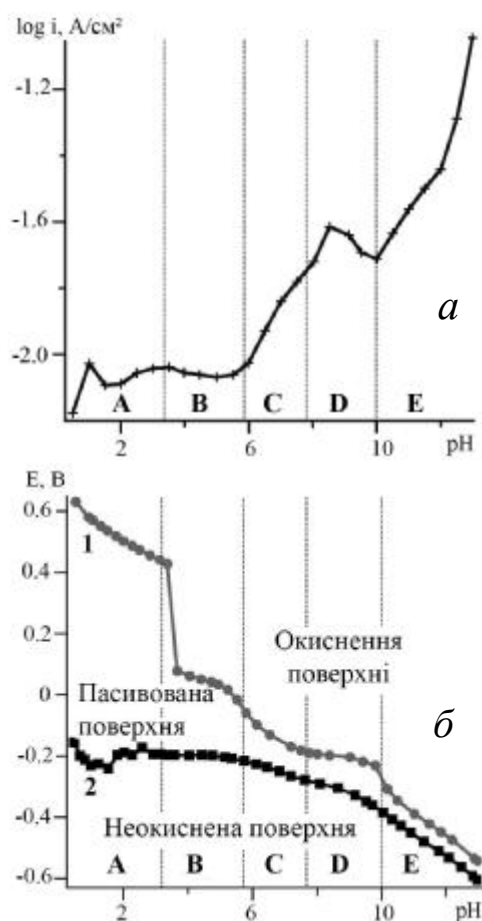


Рис. 1. Криві ХА (а) і ХП (б) титрування для WC: 1 — 0.1; 2 — 0 мА/см² [9].

У промислових масштабах карбід вольфраму отримують методом карбонізації порошків вольфраму (його оксиду) сажею або карбонвмісними газами (CO, CH₄). При цьому температура синтезу перевищує 1000 °С. Відомо, що каталітична активність карбіду вольфраму пов'язана з розмірами та морфологією частинок і є одним з ключових факторів,

які визначають його активність. Промисловими методами неможливо одержати нанорозмірні порошки карбідів вольфраму. Для того щоб отримати нанорозмірні частинки WC і W₂C, існує багато нетрадиційних методів: газозфазовий синтез, плазмохімічний синтез, самопоширюючий високотемпературний синтез, синтез в розплавах, механосинтез, детонаційний синтез, метод електровибуху металевих провідників та інші [10–14]. Але вони мають певні недоліки: багатостадійні, енергозатратні, вимагають дорогих прекурсорів і використання складного устаткування, тривалих і складних стадій очищення кінцевого продукту від середовища синтезу. Перспективним є метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС). За цим методом у сольових розплавах можна отримувати ультрадисперсні сполуки карбіду вольфраму високого ступеня чистоти, здійснювати легування та модифікацію продукту під час синтезу. Також він дозволяє вирішити надзвичайно важливу проблему ефективного утилізації діоксиду вуглецю. Для зменшення викидів CO₂ в атмосферу в світі розробляються технології та методи по його уловлюванню і утилізації. Вони спрямовані на перетворення CO₂ у комерційно вигідні продукти, такі як хімічні речовини, полімери, будівельні матеріали, паливо тощо.

Суть методу ВЕС полягає в спільному електровідновленні на катоді компонентів синтезу — сполук вольфраму і вуглецю — з подальшою взаємодією продуктів відновлення і утворенням карбідів. Як джерело вуглецю застосовують карбонати лужних і лужно-земельних металів або діоксиду карбону. Використання двоокису вуглецю для електрохімічного синтезу нанорозмірних композитних матеріалів на основі карбідів вольфраму є новою технологією, яка може внести свій вклад у розробку ефективних методів електрохімічної утилізації CO₂.

Теорія методу ВЕС і його практична реалізація для синтезу карбідів вольфраму була розроблена в ІЗНХ НАНУ під керівництвом члена-кореспондента НАНУ професора В.І.Шаповала в 80–90-х роках XX ст. Карбіди вольфраму на катоді утворюються за схемою, зображеною на рис. 2.

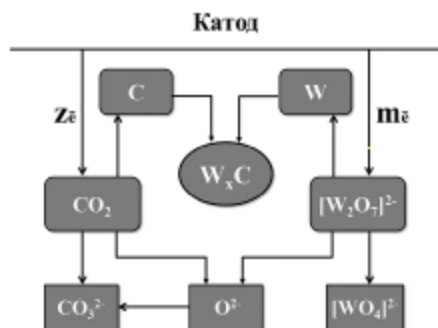


Рис. 2. Схема утворення карбідів вольфраму на катоді.

Мета роботи полягала в розробці нових систем для синтезу порошків карбідів вольфраму в сольових розплавах, з'ясуванні механізму синтезу, вивченні фізико-хімічних властивостей отриманих продуктів і оцінки їх електрокаталітичної активності в реакції відновлення водню.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Експерименти проводилися в електрохімічній установці, схему та зовнішній вигляд якої зображено на рис. 3. Даний реактор виготовлений із спеціальної нержавіючої жаростійкої сталі та здатен працювати при температурах 900–1000 °С і при тиску до 20 атм.

Реактор поміщався в вертикальну піч СШОЛ-1.1.6, де температура регулювалась за

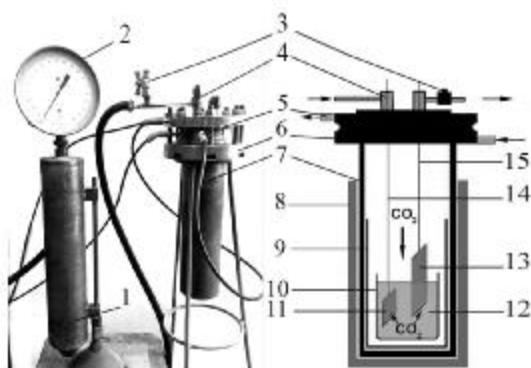


Рис. 3. Схема та зовнішній вигляд установки: 1 — сталевий ресивер; 2 — манометр; 3 — кран для зниження тиску; 4 — патрубок для подачі CO_2 ; 5 — система водного охолодження; 6 — сталеві кришка реактора; 7 — сталевий автоклав; 8 — піч; 9 — кварцевий стакан; 10 — Pt-тигель; 11 — катод; 12 — сольовий розплав; 13 — анод; 14 — Pt-струмопровід до катода; 15 — до анода.

допомогою електронного потенціометра КВП 1503. Контейнером для розплаву служив платиновий тигель, який був поміщений у кварцевий стакан з метою запобігання потрапляння до розплаву продуктів окислення матеріалу стінок реактора. В якості робочого електрода використовували платинові або скловуглецеві (СВ) пластинчасті електроди. Анодом служили напівзанурені СВ-пластини. Струмopоводами до електродів були платинові дріти діаметром 1 мм.

Для отримання карбідних матеріалів застосовували два склади електролітичних ванн: $\text{Na}_2\text{K}[\text{Cl}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{NaPO}_3]$ і $\text{Na}_2\text{K}[\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7]$.

Використовували хімічні реактиви NaCl , KCl , Na_2WO_4 , NaPO_3 кваліфікації х.ч., які попередньо сушили при температурі 150 °С протягом 12 год. За відсутності комерційно доступного $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ попередньо було синтезовано $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ за методикою [15]. Склад отриманого продукту досліджували методом РФА.

Джерелом вуглецю служив діоксид вуглецю (при надмірному тиску 10–17 атм). Вуглекислий газ (кваліфікації х.ч.) використовували з балона з наступним сушінням в проміжній ємності (об'єм 2л) за допомогою силікагелю.

Електрохімічні вимірювання, склад, фізико-хімічні властивості, структурні та морфологічні особливості карбідних продуктів досліджували методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА) (потенціостат ПИ-50-1), рентгенофазового аналізу (РФА) (дифрактометр DRON-UM1 на $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (JSM-35), капілярної конденсації азоту: методи Брюнера–Еммета–Теллера (БЕТ) та Баррета–Джойнера–Халенди (БДХ) (Quantachrome NOVA 2200 Station: A).

Електрокаталітичні випробування проводили в стандартній трьохелектродній комірці з використанням графітового стрижня з шаром WC на торці, платинового проти-електрода і хлорсрібного електрода порівняння.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Найбільш повно було досліджено систему $\text{Na}_2\text{K}[\text{Cl}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{NaPO}_3-\text{CO}_2]$. Як катод використовували СВ-пластини. У цій системі в якості пре-

курсору для отримання вольфраму застосовували вольфрамат натрію (Na_2WO_4) з кислотною добавкою метафосфату натрію. Джерелом вуглецю служив газ CO_2 при надмірному тиску. Умови синтезу, механізм утворення електрохімічно активної частинки та характеристики отриманих продуктів наведено у роботі [16], в якій вказано, що за допомогою введення $[\text{PO}_3]^-$ -аніону можна сформувати нову електрохімічно активну частинку — димерний вольфраматний комплекс $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$. Для спрощення системи і виключення додаткового компоненту (NaPO_3) із складу електролітичної ванни нами була розглянута система $\text{Na,K|Cl—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{—CO}_2$. У ній джерелом вольфраму виступає дивольфрамат натрію $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Було синтезовано і досліджено особливості його електровідновлення. $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ отримували із попередньо висушених при температурі 150°C Na_2WO_4 та WO_3 (кваліфікації х.ч.) реагентів. Суміш ретельно подрібнювали та перемішували в агатовій ступці, потім розплавляли в платиновому тиглі при 750°C протягом 10 хв. Після цього охолоджували на повітрі. На рис. 4 приведена дифрактограма синтезованого нами $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Положення та інтенсивність дифракційних піків відповідає запису № 96–210–6576 COD (Crystallography Open Database).

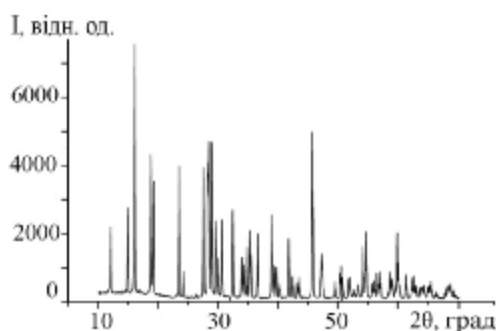


Рис. 4. Дифрактограма синтезованого $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено особливості парціального та спільного електровідновлення компонентів синтезу. На рис. 5 наведено циклічні вольтамперограми розплаву $\text{Na,K|Cl—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ на Pt-електроді при різних потенціалах звороту та швидкостях.

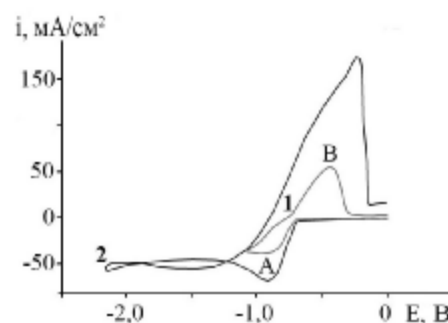


Рис. 5. Вольтамперограми розплаву $\text{Na,K|Cl—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (концентрація $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ $3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на Pt-електроді при різних потенціалах звороту та швидкостях: 1 — $E_{\text{зв}} = -1.1$ В, $V = 0.1$ В/с; 2 — $E_{\text{зв}} = -2.2$ В, $V = 0.05$ В/с.

На циклограмах спостерігається одна катодна хвиля А при потенціалі ~ -0.9 В і один анодний пік В на зворотному ході при потенціалі приблизно -0.25 — -0.4 В відносно платинового електрода порівняння. По значенням різниці між потенціалами катодного і анодного піка (~ 0.5 В) можна зробити висновок про незворотність електродного процесу.

Використовуючи дані отриманих вольтамперограм (рис. 6, а), були побудовані криві залежності катодних струмів хвилі А від концентрації деполяризатора (б) та виведено рівняння лінійної регресії при швидкостях 0.05 В/с (1) та 0.1 В/с (2):

$$I = 14.4550 \cdot C(\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7); \quad (1)$$

$$I = 25.9294 \cdot C(\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7). \quad (2)$$

Розраховані коефіцієнти детермінації R^2 0.9989 та 0.9962 свідчать про лінійну залежність між силою струму та концентрацією дивольфрамату натрію. Це означає, що електрохімічний процес, за своєю природою, має дифузійний характер.

Проведено потенціостатичний електроліз тривалістю 2 год при потенціалі -1.1 В. На поверхні платинового катода утворилось несучільне покриття чорного кольору. Середня товщина покриття — 1 мкм. Методом рентгенофазового аналізу (рис. 7) та СЕМ (рис. 8) встановлено, що продукт, осаджений на Pt-електроді, — наноструктурний вольфрам.

Виходячи із цих результатів можна сказати, що електровідновлення дивольфрамату

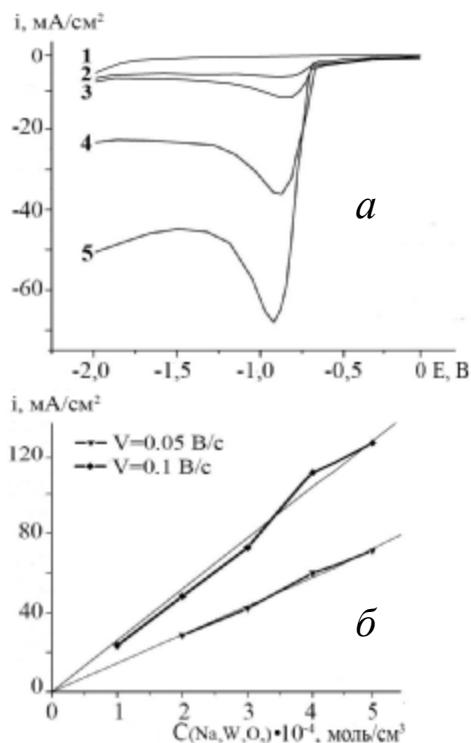


Рис. 6. Вольтамперограми системи $\text{Na,K[Cl]—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ при швидкості 0.1 В/с (а) та криві залежності струму піка хвилі А від концентрації $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ при різних швидкостях (б): 1 — розряд фоновому електроліту; 2 — при додаванні $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$; 4 — $2 \cdot 10^{-4}$; 5 — $3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

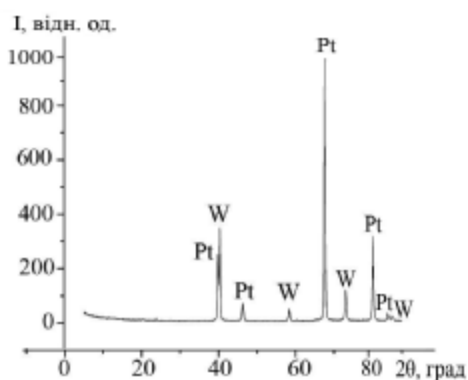
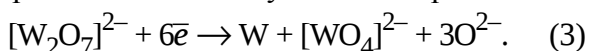


Рис. 7. Дифрактограма отриманого продукту на Pt-електроді.

натрію в системі відбувається за реакцією:



Вольт-амперометричні дослідження парціального електровідновлення діоксиду вуглецю на Pt-, Au-, СВ-електродах [17] показали,

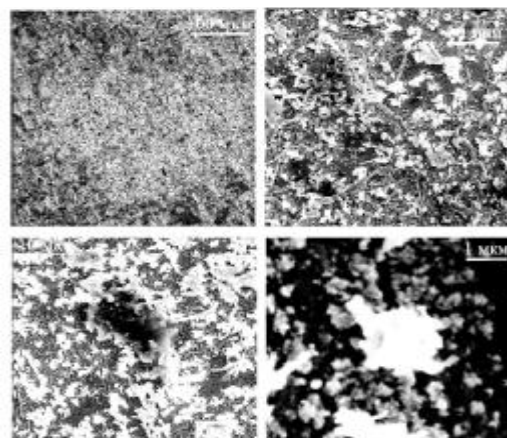


Рис. 8. Морфологія отриманого покриття.

що методом ВЕС можна отримувати нанорозмірні вуглецеві матеріали (нанотрубки, аморфний карбон, графіт).

Вивчено спільне електровідновлення вуглецю з CO_2 і вольфраму з дивольфрамату в системі $\text{Na,K[Cl]—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{—CO}_2$. На рис. 9 зображено вольтамперограми системи при різних тисках вуглекислого газу. Встановлено, що введення вуглекислого газу в систему приводить до зростання сили струму хвилі електровідновлення $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$.

Проведено електроліз у потенціостатичному та гальваностатичному режимах для системи $\text{Na,K[Cl]—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{—CO}_2$ при різних значеннях тиску газу CO_2 . У результаті одержано покриття темного кольору на електроді та чорний порошок на дні застиглого плаву. Методом декантації відмивали продукт від сольової фази. Встановлено, що в залежності від тиску CO_2 у системі можна отримати матеріал різного складу (W , W_2C , WC та їх су-

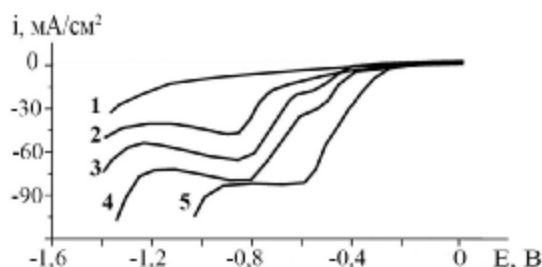


Рис. 9. Вольтамперограми системи Na K[Cl] (1), що містить $2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (2), при тиску CO_2 : 10 (3), 12.5 (4), 15 (5) атм.

міші). Аналіз дифрактограми отриманого продукту при тиску 15 атм (рис. 10, *a*) і розрахунків параметрів кристалічної ґратки ($a = 2.9079 \text{ \AA}$, $c = 2.8225 \text{ \AA}$) приводить до висновку, що отриманий продукт — гексагональний карбід вольфраму.

Слід зазначити, що співвідношення компонентних фаз у продуктах різних фракцій (з катода або з електроліту) є різним (рис. 10, *б*), якщо не реалізуються умови отримання монофазного продукту. Таке ж саме явище спостерігалось і при електролізі системи $\text{NaCl—KCl—NaWO}_4\text{—NaPO}_3$, що підтверджує припущення, висунуте в роботі [16] про те, що синтез карбіду вольфраму проходить не лише на поверхні катода, а і в об'ємі електроліту.

Із літературних джерел [18, 19] відомо, що наявність вільного карбону на поверхні карбіду вольфраму негативно впливає на його електрокаталітичні властивості. І тому була про-

ведена температурна обробка синтезованого продукту при температурі 400°C з метою видалення вільного вуглецю з поверхні WC. На рис. 11 показано, яким чином відбувається зміна морфології поверхні синтезованого карбіду вольфраму.

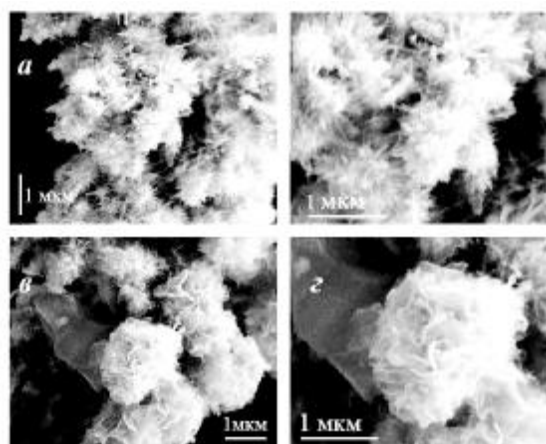


Рис. 11. СЕМ-зображення синтезованого продукту WC до температурної обробки (*a, б*) і після (*в, г*) при температурі 400°C . Збільшення: в 10000 (*a, в*) і 20000 раз (*б, г*).

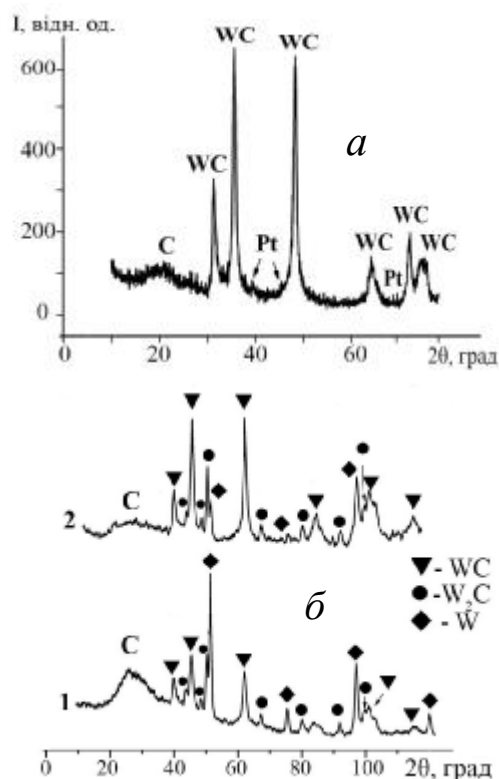


Рис. 10. Дифрактограми продуктів, одержаних при тиску CO_2 15 (*a*) і 7.5 атм (*б*) із системи $\text{NaCl—KCl—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$: 1 — фракція з катода; 2 — з об'єму електроліту.

З рис. 11, *a, б* видно, що до температурної обробки карбід вольфраму — конгломерований продукт, який складається із нанорозмірних частинок. Зверху ці частинки вкриті вуглецевою “шубою”, згорнуті в голчасту структуру, схожу на кактус. Після відпалу при температурі 400°C на повітрі відбувається окиснення вуглецю (враховуючи низьку температуру, очевидно, що це його аморфні структури), морфологія продукту радикально змінюється (рис. 11, *в, г*). Голчасті структури приймають форму викривлених пелюсток, об'єднуються між собою та утворюють структуру, що нагадує бутони квітів. У поверхневому шарі нанокристалітів знаходиться, виходячи з Раман-спектроскопії, хемосорбований кисень [16] і міститься значна кількість вакансійних агломератів, що свідчить про його рихлу структуру. Така морфологія нанокристалічного порошку карбіду вольфраму може бути наслідком розтріскування зерен по межах розділу неупорядкованої і впорядкованої фаз. Саме такі температурно оброблені порошки повинні мати

мезопористу структуру і успішно використовуватися в каталізі.

Методом капілярної конденсації азоту з'ясовано, що одержаний продукт є мезопористий, з питомою поверхнею до $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Ізотерма адсорбції (метод БЕТ) та крива розподілення радіуса пор (БДХ) для отриманого карбиду вольфраму зображені на рис. 12.

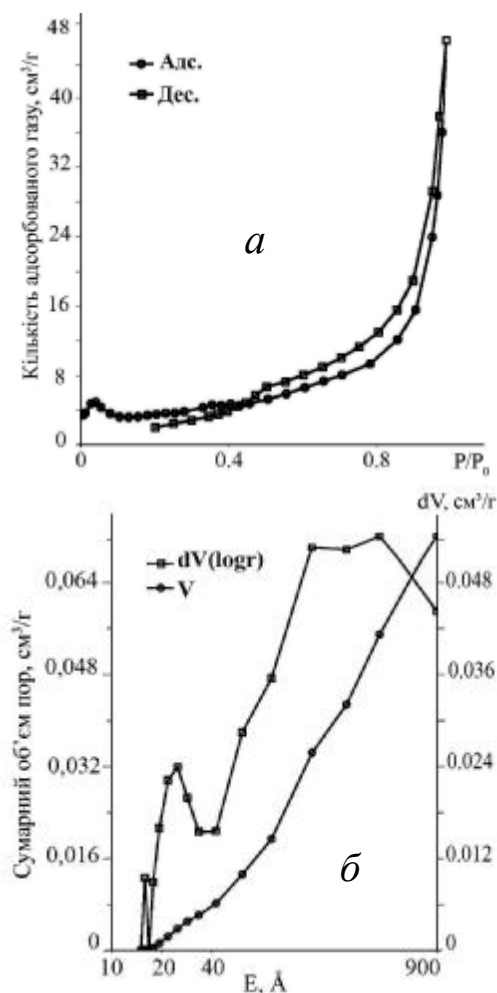


Рис. 12. Ізотерма адсорбції (а) та розподілення пор (б) для синтезованого WC.

Електрокаталітичні дослідження проводили на as-prepared зразках WC, на зразках після відпалу та на зразках, модифікованих Pt, для порівняння каталітичних властивостей. Вольтамперограму виділення водню на них показано на рис. 13.

Електроди для електрохімічних дослід-

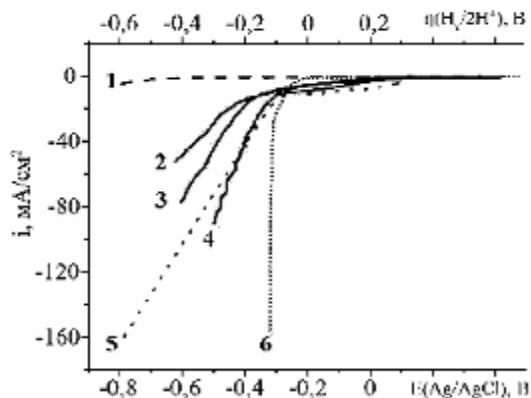


Рис. 13. Вольтамперограми виділення водню на електродах з полікристалічного графіту (1) із синтезованого WC: 2 — as-prepared, 3 — відпаленого, 4 — модифікованого Pt, Vulcan XC-72 20 % Pt (5) і на Pt (6) в 1 N розчині H_2SO_4 . $V = 5 \text{ мВ/с}$.

жень готували таким чином: на підготовлену поверхню торця полікристалічного графітового стержня діаметром 6 мм наносили суміш порошку карбиду вольфраму з 5 %-м розчином Nafion. Електрод сушили на повітрі, потім при температурі $110\text{--}120^\circ\text{C}$. Неробочу поверхню електрода екранували парафіном.

Встановлено, що перенапряга виділення водню на WC (вольт-амперні криві 2, 3 і 4, рис. 11) складає $100\text{--}150$, а на графітовому електроді $\sim 600 \text{ мВ}$ (крива 1, рис. 11). Сила струму на електроді при потенціалі -0.3 В становить 25, 40 та 85 мА/см^2 відповідно, що в кілька разів більше, ніж на немодифікованому графітовому електроді.

Варто звернути увагу на криву 4 рис. 13. Значення сили струму є близькою до сили струму на каталізаторі Vulcan XC-72, який широко використовується в промислових паливних елементах (дані взято з роботи [20]). З'ясовано, що до складу синтезованого нами карбиду вольфраму, який відповідає цій кривій, входить Pt (рис. 10, а). Тому надалі ми плануємо модифікувати порошки карбиду вольфраму під час синтезу платиною і металами, наприклад Co, Ni, що цілком можна зробити за допомогою методу ВЕС.

ВИСНОВКИ. Показано, що в сольових розплавах можна реалізувати електрохімічну утилізацію вуглекислого газу з утворенням цін-

ного хімічного продукту — нанорозмірного карбіду вольфраму з унікальними властивостями.

Досліджено нову систему $\text{Na,K|Cl—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{—CO}_2$ для синтезу карбідів вольфраму, яка дозволяє спростити процес одержання кінцевого продукту шляхом виключення додаткових компонентів ванни. Проведено вивчення фізико-хімічних властивостей отриманих продуктів. Синтезовані нанорозмірні карбіди вольфраму мають цікаву морфологію. Одержаний методом ВЕС WC складається з нанорозмірних голчастих структур, які об'єднуються в конгломерати. Після температурної обробки WC набуває рихлої форми, схожої на бутони квітів чи корали. Матеріали мають мезопористу структуру з питомою площею поверхні близько $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Оцінено каталітичну активність WC у реакції відновлення водню. Встановлено, що нанорозмірні порошки карбідів вольфраму володіють властивостями, необхідними для використання в електрокаталітичних реакціях виділення водню. Отриманий WC може розглядатися в якості перспективного дешевого електрокаталізатора.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА

І.А.Новоселова^{1*}, С.В.Кулешов¹, О.М.Федоришена¹, Н.А.Карпушин², В.М.Быков³

¹ Інститут общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академika Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина

² Специальное конструкторско-технологическое бюро с опытным производством ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Вернадского, 38а, Киев, 03680, Украина

³ Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Киев, 03028, Украина

* e-mail: iness@ionc.kar.net

Парциальное и совместное электрохимическое восстановление углерода и вольфрама в системе $\text{Na, K|Cl—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{—CO}_2$ изучены методом циклической вольтамперометрии, установлены электродные реакции и механизмы процессов. Наноразмерные карбиды вольфрама (WC и W_2C) получены методом высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) из указанной системы. Найдены оптимальные условия и параме-

тры электролиза для получения высокодисперсного однофазного карбида вольфрама WC разной морфологии и композитных материалов на его основе. Свойства соединений проанализированы с помощью методов РФА, СЭМ, БЕТ и БДХ. Проведена оценка электрокаталитической активности карбидов вольфрама с площадью поверхности $25 \text{ м}^2/\text{г}$ для реакции выделения H_2 в кислых электролитах. Активность as-prepared синтезированного карбида вольфрама на несколько порядков ниже, чем для Pt-катализатора, но находится на уровне промышленного катализатора (Vulkan XC-72).

К л ю ч е в ы е с л о в а: солевые расплавы, электрохимический синтез, наноразмерные порошки карбида вольфрама, электродные реакции, электрокатализ.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TUNGSTEN CARBIDES IN MOLTEN SALTS FOR ELECTROCATALYSIS

I.A.Novoselova^{1*}, S.V.Kuleshov¹, O.M.Fedoryshena¹, M.A.Karpushin², V.M.Bykov³

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

² Special engineering bureau with pilot plant of the V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 38a Vernadsky Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

³ Institute of physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nayki Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

* e-mail: iness@ionc.kar.net

The peculiarities of partial and joint electrochemical reduction of carbon and tungsten in the system $\text{Na,K|Cl—Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{—CO}_2$ were studied by cyclic voltammetry, the electrode reactions and processes mechanism were established. The nano-sized powders of tungsten carbides (WC and W_2C) were obtained by the method of high-temperature electrochemical synthesis from pointed system. Optimum conditions for obtaining highly dispersed tungsten carbide have been found. The properties of produced compounds were analyzed by XRD, SEM, BET and BJH methods. The estimation of electro-catalytic activity of tungsten carbides with the surface area of $25 \text{ м}^2/\text{г}$ was carried out for the reaction of H_2 evolution in acid electrolytes. The activity of as-prepared tungsten carbide is in few orders lower than that for Pt, but demonstrates good performance compared to the commercial catalyst (Vulkan XC-72).

K e y w o r d s: molten salts, electrochemical synthesis, nano-sized powders of tungsten carbides, electrode reactions, electrocatalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Liu Y., Kelly T.G., Chen J.G., Mustain W.E. Metal Carbides as Alternative Electrocatalyst Supports // *ACS Catalysis*. -2013. -**3**, № 6. -P. 1184–1194.
2. Hwu H.H., Chen J.G. Surface Chemistry of Transition Metal Carbides // *Chem. Rev.* -2005. -**105**, № 1. -P. 185–212.
3. Chen W-F., Sasaki K., Ma C. et al. Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel–molybdenum nitride nanosheets // *Ang. Chem.* -2012. -**51**, № 25. -P. 6131–6135.
4. Levy R.B., Boudart M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis // *Science*. -1973. -**181**, № 4099. -P. 547–549.
5. Shao M., Merzougui B., Shoemaker K. et al. Tungsten carbide modified high surface area carbon as fuel cell catalyst support // *J. Power Sourc.* -2011. -**196**, № 18. -P. 7426–7434.
6. Weimin Z., Ignaszak A., Song C. et al. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support // *Electrochim. Acta*. -2012. -**61**. -P. 198–206.
7. Zhao Z., Fang X., Li Y. et al. The origin of the high performance of tungsten carbides/carbon nanotubes supported Pt catalysts for methanol electrooxidation // *Electrochem. Commun.* -2009. -**11**. -P. 290–293.
8. Tomas-Garcia A.L., Li Q., Jensen J.O. et al. High surface area tungsten carbides: synthesis, characterization and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction in phosphoric acid at elevated temperatures // *Int. J. Electrochem. Science*. -2014. -**9**. -P. 1016–1032.
9. Weidman M.C., Esposito D.V., Hsu I.J., Chen J.G. Electrochemical stability of tungsten and tungsten monocarbide (WC) over wide pH and potential ranges // *J. Electrochem. Soc.* -2010. -**157**, № 12. -P. F179–F188.
10. Zhou X., Qiu Y., Yu J. et al. Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2011. -**36**. -P. 7398–7404.
11. Wang Y., He C. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation // *J. Power Sourc.* -2012. -**200**. -P. 8–13.
12. He C., Meng H. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2012. -**37**, № 10. -P. 8154–8160.
13. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z.Z. Plasma synthesis of tungsten carbide nanopowder from ammonium paratungstate // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2009. -**92**, № 3. -P. 655–660.
14. Tran-Nguyen D.-H., Jewell D., Fray D.J. Electrochemical preparation of tungsten, tungsten carbide and cemented tungsten carbide // *Mineral Proc. Extractive Met.* -2014. -**123**, № 1. -P. 53–60.
15. Liu S., Chen Q., Zhang P. Thermodynamic properties of $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7(\text{s})$ and $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{s})$ in the temperature range 298.15–1000 K // *Thermochim. Acta*. -2001. -**371**, № 1–2. -P. 7–11.
16. Новоселова И.А. Наконешная Е.П., Карпушин Н.А. и др. Электрохимический синтез композиционных материалов на основе наноразмерных порошков карбидов вольфрама из солевых расплавов // *Металлофизика и новейшие технологии*. -2014. -**36**, № 4. -С. 491–508.
17. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts // *Electrochim. Acta*. -2016. -**211**. -P. 343–355.
18. Sokolsky D.V., Palanker V.S., Baybatyrov E.N. Electrochemical hydrogen reactions on tungsten carbide // *Ibid.* -1975. -**20**. -P. 71–77.
19. Palanker V.S., Gajjev R.A., Sokolsky D.V. On adsorption and electro-oxidation of some compounds on tungsten carbide; their effect on hydrogen electro-oxidation // *Ibid.* -1977. -**22**. -P. 133–136.
20. Harnisch F., Sievers G., Schryder U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in the Ph neutral electrolyte solutions // *Appl. Catal. B: Environmental*. -2009. -**89**, № 3–4. -P. 455–458.

REFERENCES

1. Liu Y., Kelly T.G., Chen J.G., Mustain W.E. Metal Carbides as Alternative Electrocatalyst Supports. *ACS Catalysis*. 2013. **3**: 1184.
2. Hwu H. H., Chen J. G. Surface Chemistry of Transition Metal Carbides. *Chem. Rev.* 2005. **105**: 185.
3. Chen W-F., Sasaki K., Ma C., Frenkel A. I., Marin-kovic N., Muckerman J.T., Zhu Y., Adzic R.R. Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel–molybdenum nitride nanosheets. *Ang. Chem.* 2012. **51**: 6131.
4. Levy R.B., Boudart M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science*. 1973. **181**: 547.
5. Shao M., Merzougui B., Shoemaker K., Stolar L., Protsailo L., Mellinger Z.J., Hsu I.J., Chen J.G. Tungsten carbide modified high surface area carbon as fuel cell catalyst support. *J. Power Sourc.* 2011. **196**: 7426.

6. Weimin Zhu, Ignaszak A., Song C. Baker R., Hui R., Zhang J., Nan F., Botton G., Ye S., Campbell S. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support. *Electrochim. Acta*. 2012. **61**: 198.
7. Zhao Z., Fang X., Li Y., Wang Y., Shen P.K., Xie F., Zhang X. The origin of the high performance of tungsten carbides/carbon nanotubes supported Pt catalysts for methanol electrooxidation. *Electrochem. Commun.* 2009. **11**: 290.
8. Tomas-Garcia A.L., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J. High surface area tungsten carbides: synthesis, characterization and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction in phosphoric acid at elevated temperatures. *Int. J. Electrochem. Science*. 2014. **9**: 1016.
9. Weidman M.C., Esposito D.V., Hsu I.J., Chen J.G. Electrochemical stability of tungsten and tungsten monocarbide (WC) over wide pH and potential ranges. *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**: F179.
10. Zhou X., Qiu Y., Yu J., Yin J., Gao S. Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36**: 7398.
11. Wang Y., He C. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation. *J. Power Sourc.* 2012. **200**: 8.
12. He C., Meng H. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**: 8154.
13. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z.Z. Plasma synthesis of tungsten carbide nanopowder from ammonium paratungstate. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. **92**: 655.
14. Tran-Nguyen D.-H., Jewell D., Fray D.J. Electrochemical preparation of tungsten, tungsten carbide and cemented tungsten carbide. *Mineral Proc. Extractive Met.* 2014. **123**: 53.
15. Liu S., Chen Q., Zhang P. Thermodynamic properties of $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7(\text{s})$ and $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{s})$ in the temperature range 298.15–1000 K. *Thermochim. Acta*. 2001. **371**: 7.
16. Novoselova I.A., Nakonechnaya E.P., Karpushin N.A., Dovbeshko G.I., Rynder A.D., Bykov V.N. Electrochemical synthesis of composite materials based on nano-sized powders of tungsten carbide in molten salts. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2014. **36**: 491. [in Russian].
17. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochim. Acta*. 2016. **211**: 343.
18. Sokolsky D.V., Palanker V.S., Baybatyrov E.N. Electrochemical hydrogen reactions on tungsten carbide. *Electrochim. Acta*. 1975. **20**: 71.
19. Palanker V.S., Gajyev R.A., Sokolsky D.V. On adsorption and electro-oxidation of some compounds on tungsten carbide; their effect on hydrogen electro-oxidation. *Electrochim. Acta*. 1977. **22**: 133.
20. Harnisch F., Sievers G., Schröder U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in the Ph neutral electrolyte solutions. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2009. **89**: 455.

Надійшла 20.11.2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

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

Т е л е ф о н : (044) 424 03 22; ф а к с : (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 10.02.2016. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 95 экз. Заказ

Типография "Гордон". 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.