

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- Л. Б. Коваль, О. К. Трунова, В. І. Пехньо
РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ:
ВІД 30-Х рр. ХХ СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 2) 63

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

- І. А. Новоселова, С. В. Кулешов, А. О. Омельчук, В. М. Биков, О. М. Фесенко
ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ДИВОЛЬФРАМАТ- ТА КАРБОНАТ-АНІОНІВ
У ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ 97
- А. С. Островерх, Є. М. Островерх, Л. Л. Коваленко, А. В. Самелюк, О. В. Бездорожев,
О. Д. Васильєв, Ю. М. Солонін
ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ZnO В СТРУКТУРІ ВОДНЕВОЇ
ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ 109
- В. В. Трачевський, С. В. Прудіус, А. М. Милін
СТРУКТУРНО-ФУНКЦІОНАЛЬНА САМООРГАНІЗАЦІЯ
СИСТЕМИ $ZrO_2-SiO_2:Sn(IV)$ 121
- ДО 85-РІЧЧЯ ПРОФЕСОРА, ДОКТОРА ХІМІЧНИХ НАУК В. С. КУБЛАНОВСЬКОГО 137
- ПОКАЖЧИК СТАТЕЙ за 2021 рік. 142

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

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

DEVELOPMENT OF RESEARCH OF CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS
IN V.I. VERNADSKY INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

NAS OF UKRAINE: FROM THE 30'S TWENTIETH CENTURY (part 1) 63

PHYSICAL CHEMISTRY

I. A. Novoselova, S. V. Kuleshov, A. O. Omel'chuk, V. M. Bykov, O. M. Fesenko

ELECTROREDUCTION OF DITUNGSTATE AND CARBONATE ANIONS

IN CHLORIDE MELT 97

A.S. Ostroverkh, Y.M. Ostroverkh, L.L. Kovalenko, A.V. Samelyuk,

O.V. Bezdorozhev, O.D. Vasylyev, Yu.M. Solonin

FEATURES OF ZnO APPLICATION IN THE STRUCTURE

OF HYDROGEN FUEL CELL 109

V.V. Trachevskiy, S.V. Prudius, A.M. Mylin

STRUCTURE-FUNCTIONAL SELF-ORGANIZATION OF $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Sn(IV)}$ SYSTEM 121

TO THE 85th ANNIVERSARY OF PROFESSOR, DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES

V.S. KUBLANOVSKY 137

INDEX OF ARTICLES FOR 2021 142



До 90-літнього ювілею ІЗНХ ім. В. І. Вернадського

Шановні колеги, дорогі друзі!

Рік, що зовсім недавно минув, був ювілейним для нашого Інституту загальної та неорганічної хімії у системі НАН України – ми відзначали 90 років із дня заснування нашої поважної наукової установи.

Такий серйозний ювілей є причиною на хвильку оглянутися назад, відновити в пам'яті події минулого, без яких не було б багато чого в сьогоденні, обличчя колег, яких вже немає поруч.

Імена вчених різних поколінь – колег по справі нашого життя, ввійшли золотими літерами в історію України, адже «... завдяки історичній пам'яті людина стає особистістю, народ – нацією, країна – державою», як відзначив колись Михайло Грушевський.

За цієї пам'ятної ювілейної нагоди завдяки зусиллям Редколегії науковців нашої установи побачило світ науково-популярне видання з відповідною назвою «Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України на межі тисячоліть (1931–2021) до 90-річчя від дня заснування». Видання презентабельне, А-4 формату, ілюстроване, має гарний дизайн, змістовний текстовий блок та багато цікавих ч/б та кольорових фото. Така собі історія Інституту в особах та досягненнях.

Наш Інститут та «Український хімічний журнал» мають спільну і нерозривну біографію. Адже з далекого вже 1948 року Академія наук УРСР почала видавати цей журнал на базі саме Інституту загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) АН УРСР у Києві. Його було об'єднано з журналом «Записки Інститута хімії АН УРСР», від якого наш журнал успадкував кращі традиції. В різний час головними (відповідальними) редакторами часопису хімічної науки були провідні вчені не лише вітчизняної, але й світової науки: член-кореспондент АН УРСР і АН СРСР К. А. Красуський, професор М. О. Валяшко, академік АН УРСР, член-кореспондент АН СРСР А. В. Думанський, академік АН УРСР Є. О. Шилов, академік АН УРСР А. К. Бабко, академік АН УРСР Ю. К. Делімарський, академік АН УРСР О. В. Городиський, академік НАН України С. В. Волков.... Можна навести десятки прізвищ блискучих учених, які є справжньою гордістю українського народу і світового співтовариства. Більшість із них були авторами численних наукових статей і в нашому «Українському хімічному журналі» як дзеркалі досягнень хімічної науки.

Життя продовжується, а хімія на сьогодні лише розширює свої горизонти і можливості.

І справді, наука не може стояти на місці. Її історія, наша історія продовжується, а «Український хімічний журнал» сприяє тому, щоб її люди і події були гідно закарбовані в наукових анналах для прогресу і процвітання свого народу.

В. І. Пехньо,
директор Інституту загальної
та неорганічної хімії НАН України,
академік НАНУ, головний редактор
«Українського хімічного журналу»



Видання присвячено 90-річчю Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України – однієї з найстаріших та провідних у країні наукових академічних установ хімічного профілю з неорганічної хімії та електрохімії. У книзі висвітлено історію створення Інституту, розглянуто етапи 90-річної діяльності, структуру та результати фундаментальних досліджень, сучасний стан основних наукових напрямків, за якими працює Інститут.

Розраховано на широке коло читачів: хіміків, наукових та інженерно-технічних працівників, викладачів вищих навчальних закладів, аспірантів, студентів тощо.

ISBN 978-966-8398-70-4



9 789668 398704 >



РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ: ВІД 30-Х рр. ХХ СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 2)

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

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

*e-mail: trelkon@gmail.com

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

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

Початок огляду в № 11 за 2021 рік.

Низку робіт Н. А. Костроміної, Я. З. Волошина, Ю. А. Малетіна та їхніх колег у 90-х рр. і пізніше було присвячено дослідженням координаційних сполук, конструюванню гетероядерних, макроциклічних, макробіциклічних сполук і клатрохелатів із використанням темплатного синтезу. В опублікованих наукових виданнях [54, 55] автори розглянули основні поняття хімії координаційних сполук, навели огляд окремих класів координаційних сполук, їхню номенклатуру, методи дослідження. Описано основні принципи синтезу інерт-

них і лабільних комплексів, кінетику і механізм реакцій заміщення лігандів, ізомерію комплексних іонів. Велику увагу приділено хімії лабільних комплексних частинок, факторам, що впливають на їхню стійкість, способам визначення констант стійкості комплексних сполук у розчині. У монографії про клатрохелати, яку присвячено новому класу тривимірних координаційних сполук – макробіциклічним комплексам із капсульованим іоном металу (клатрохелатом), наведено не тільки літературні дані, а й роботи авторів книги – співробітників Інституту Н. А. Костроміної, Я. З. Волошина. Книгу у 2002 році було опубліковано

англійською мовою міжнародним видавництвом "Elsevier" (Амстердам, Данія).

Вже у перших працях Н. А. Костроміної, Я. З. Волошина та Н. Б. Субботіна із синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей клатрохелатів та фталоціанінів було розроблено темплатний синтез борвмісних диоксиматів заліза(II), який надалі застосовували для одержання різних класів клатрохелатів. Далі було розроблення методів синтезу фталоціанінів шляхом спікання реагентів: синтез безметального фталоціаніну із замісниками на периферії макроциклу, а також деяких змішанолігандних монофталоціанінів РЗЕ (β -дикетонато- та ацетато- і дифталоціанінів РЗЕ несиметричної будови [56, 57].

Встановлено, що в ряду монофталоціанінів РЗЕ природа центрального атома не впливає на положення смуг в електронних спектрах поглинання. Для дифталоціанінів РЗЕ досліджено вплив зменшення симетрії на властивості ЕСП. Спектрально-електрохімічні дослідження монофталоціанінів РЗЕ дозволили запропонувати їх як катодно-активні матеріали для літєвих хімічних джерел струму та електрохромних матеріалів [58].

Продовжуючи дослідження, розпочаті під керівництвом професора Н. А. Костроміної, в Інституті з початку 90-х років бурхливо розвивається хімія макроциклічних сполук (клатрохелатних та фталоціанінових комплексів та їхніх аналогів) під керівництвом академіка НАН України С. В. Волкова, а з 2016 р. вони продовжуються у відділі хімії комплексних сполук, який очолює член-кореспондент НАН України В. І. Пехньо (академік НАН України з 2021 р.). Синтезовано нові поліядерні біфункціональні

комплекси d- і f-металів на основі фталоціаніну, зокрема комплекси міді, нікелю, кобальту, а також алюмінію з фталоціанінами, де замісниками є карбонові та сульфокислоти. Дослідження систем методом електронної спектроскопії показало, що комплекси кобальту та алюмінію у системі вода – ДМСО не агрегують у широкому інтервалі концентрацій. Це дає змогу запропонувати ці сполуки як ефективні препарати для терапії онкологічних захворювань. Розроблено методи синтезу моно- ($PcLnX$) та біс- ($PCLnPC$) фталоціанінів РЗЕ – перспективних хеміо- та електрохромних систем. Отримано нові гетерогенні каталізатори для безлужної демеркаптізації легких моторних палив на основі фталоціанінів кобальту та заліза, закріплених на носіях за допомогою діамінів $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n=3-7$). Надалі під керівництвом д. х. н. Чернія В. Я. було вперше синтезовано низку змішанолігандних монофталоціанінових та монотетраазапорфіринових комплексів практично для всього ряду РЗЕ. Для отримання несиметричних сполук та їхніх аналогів було розроблено метод спрямованого синтезу, який полягає в тому, що при взаємодії двох нітрилів, один з яких має об'ємні групи в орто-положеннях до нітрильних, утворюється нестатистична суміш несиметричних сполук [58–61].

Впродовж багаторічної і багатогранної наукової діяльності в Інституті академіка НАН України С. В. Волкова, заслуженого діяча науки і техніки України, лауреата Державної премії України, широко відомого вченого в галузі фізико-неорганічної хімії, дослідження, присвячені координаційним сполукам в екстремальних умовах, мають першорядне значення.

Більшість напрацювань у галузі координаційної хімії присвячено синтезу, вивченню складу, будови, термодинаміки і кінетики протікання реакцій координаційних сполук у гомогенному – розчинах (водних, неводних, змішаних, розплавлених), твердій чи газовій фазі, або у гетерофазному середовищі. Дійсно, практичне використання координаційних сполук частіше за все реалізують на межі розподілу фаз (процеси екстракції, іонно-обмінної сорбції, CVD, електролізу або каталізу), так само як і досить нові сучасні процеси (темплатний гетерофазний синтез, прямий синтез комплексів із металів, прищеплення комплексів на поверхні тощо). С. В. Волков вважав, що такі процеси мають розглядати в рамках єдиної концепції гетерогенно-гетерофазної координаційної хімії.

Наукову роботу під керівництвом С. В. Волкова в різні часи виконувала значна частина співробітників Інституту. Серед його колег і учнів без перебільшення можна назвати кілька десятків докторів і кандидатів наук (Є. А. Мазуренко, В. А. Засуха, З. А. Фокіна, Н. І. Тимошенко, В. І. Пехньо, Н. А. Костроміна, В. М. Амірханов, А. В. Графов, Т. А. Мирна, Н. П. Євтушенко, М. І. Буряк, О. Б. Бабушкіна, В. Л. Колесніченко, В. А. Бандур, А. Ф. Гурко, В. Я. Зуб, В. Ф. Лапко, А. В. Боцман, Л. Р. Безарашвілі, Л. І. Железнова, А. І. Герасимчук, Л. Б. Харькова, Л. С. Лисюк, В. Я. Черній, О. Г. Янко, Г. Г. Яремчук, І. М. Третьякова, Н. Б. Субботін та інші), а також співробітників без наукового ступеня, але які багато років працювали у складі відділу (Е. М. Машкова, Н. Г. Александрова, К. І. Арсенін).

Дослідження координаційних сполук у тому чи іншому аспекті є практично в усіх

основних наукових напрямках, які були предметом і метою вивчення С. В. Волкова та його колег. Це синтез та вивчення властивостей комплексів платинових металів, розроблення технологій і методів аналізу рідкісних, дорогоцінних, платинових металів, виявлення нових координаційних сполук для розтопів: кластерних, гетероядерних, оксигенованих, рідкокристалічних і, зокрема, синтез і дослідження іонних рідких кристалів; це координаційна хімія в неводних молекулярних розплавах і розчинниках – галогенідах халькогенів, високотемпературна координаційна хімія в газовій фазі, квантово-, лазерохімічні, голографічні дослідження. Роботи С. В. Волкова удостоєні премій імені видатних науковців Л. О. Чугаєва, Л. В. Писаржевського, О. І. Бродського, Державної премії України в галузі науки і техніки і низки інших визначних нагород.

Наведемо лише декілька прикладів з величезної кількості виконаних під керівництвом С. В. Волкова робіт, присвячених координаційній хімії кольорових, рідкісних, РЗЕ, або благородних металів із різними лігандами, перспективних для практичного застосування.

Так, у 80-х рр. С. В. Волков, Є. А. Мазуренко, А. І. Герасимчук, Л. І. Железнова, В. Я. Зуб при дослідженні реакцій в газовій фазі одержали нові легколеткі комплекси перехідних металів, які мають практичне значення. Здійснено газотранспортні реакції за участю летких координаційних фторованих β -дикетонатних сполук алюмінію, хрому, нікелю та міді, на основі чого одержано металічні, діелектричні та інші покриття, стійкі до ерозії або високих температур, оксидні β -дикетонати для

оптоелектрооніки, ультрадисперсні порошки тощо. З використанням летких β -дикетонатів розроблено технологію газофазного отримання захисних покриттів на основі оксикарбідів хрому, алюмінію тощо на керамічні вироби складної геометричної конфігурації з метою запобігання взаємодії кераміки з хімічно активними металами [62].

А. В. Графов (доктор хімічних наук з 2000 року), який займався вивченням металоорганічних та координаційних сполук металів IV групи, Є. А. Мазуренко (доктор хімічних наук з 1988 року) та Л. І. Коваль провели комплексне ЯМР- та мас-спектроскопічне дослідження низки нових координаційних сполук титано-, цирконо- та гафноцену з аліциклічними каркасними алкоголятними лігандами. Стереохімічні особливості будови цих сполук встановлено за допомогою новітніх методик одомірної, двомірної кореляційної та багатоквантової кореляційної ЯМР-спектроскопії. Методом мас-спектрометрії у комбінації з MIKE-спектроскопією визначено напрямки фрагментації та закономірності деструкції металоценів у газовій фазі залежно від природи металу, будови та розташування замісників у каркасі алкоголятного ліганду. На підставі отриманих даних вибрано оптимальні прекурсори для отримання оксидних чи карбідних плівок Ti, Zr і Hf методом MOCVD, обґрунтовано можливість реалізації керованого процесу осадження з газової фази за допомогою модифікації структури вихідної металоорганічної сполуки.

Крім цього було досліджено каталітичні характеристики металоценових (біс-циклопентадієнільних та біс-інденільних) комплексів Ti, Zr і Hf у процесах гомогенної полімеризації α -ненасичених вуглеводнів.

Показано, що їхня каталітична активність та властивості одержуваних полімерів залежать від будови каркасного ліганду, найбільш перспективними є похідні алкілзаміщеного біциклогептану [2.2.1] та адамантану. Порівняно з традиційними дихлоридами металоценів комплекси на основі каркасних спиртів каталізують утворення більш кристалічно досконалих полімерів із більш високими молекулярною масою та температурою топлення.

Загалом у результаті одержаних численних експериментальних даних, квантово-хімічних розрахунків і теоретичних припущень сформульовано новий науковий напрям – хімія металоценових координаційних сполук елементів IV групи з аліциклічними каркасними лігандами та їхні різнофункціональні властивості як прекурсори для одержання функціональних покриттів і високоактивних та стереоселективних каталізаторів полімеризації ненасичених вуглеводнів [63–66].

На початку нового тисячоліття групою науковців у складі С. В. Волкова, М. І. Буряка, Т. А. Силінської проведено низку досліджень і встановлено утворення комплексних іонів платини та вольфраму в розплавах на основі карбаміду, що дозволяє підбирати низькотемпературні електроліти для керування електрохімічними процесами осадження та полірування цих металів. Із метою отримання наночастинок металів вищезазначені співробітники визначили стан сольватокомплексів Pd(II) в етанолі, етиленгліколі, диметилсульфоксиді та диметилформаміді в інтервалі температур 20–150 °C. Встановлено, що в етанолі та етиленгліколі утворюються сольватокомплекси $[\text{Pd}(\text{Et})_4]^{2+}$ та $[\text{Pd}(\text{EtGlu})_4]^{2+}$ плоскоква-

дратної будови симетрії D_{4h} , які за температури понад 60 і 100 °С, відповідно, відновлюються до металічного паладію з утворенням наночастинок. Також досліджено стан сольватокмплесів Ni(II), Pd(II), Pt(II) у спиртах (метанолі, етанолі, етиленгліколі, гліцерині) та їхню поведінку зі зміною температури в інтервалі 20–150 °С. У спиртах іони Ni(II) утворюють хромофори $[NiO_6]$ симетрії O_h ; а іони Pd(II) та Pt(II) – хромофори плоскочватратного типу $[PdO_4]$ та $[PtO_4]$ симетрії D_{4h} . За температури понад 60 °С у метанолі та етанолі і 100 °С в етиленгліколі та гліцерині відбувається руйнування утворених паладієвих або платинових сольватокмплесів із наступним відновленням Pd(II) і до Pt(II) до нуль валентних металів M^0 та одночасним утворенням відповідних альдегідів. За даними рентгенофазового аналізу та просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих частинок Pt без стабілізації становить 20–100 нм, а при введенні стабілізатора (поліетиленгліколя) розмір частинок зменшується до 7–10 нм. Спиртові сольватокмплеси Ni(II) стійкі в температурному відношенні і придатні для використання в реакційних середовищах [67].

Встановлено геометричну та електронну будову кмплесних іонів родію в низькотемпературних іон-органічних карбамідних розплавах при хімічному (1) та електрохімічному (2) введенні іонів: в (1) зафіксовано квазіоктаедричні аміачні кмплеси $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, а при анодному розчиненні (2) в карбамід-хлоридному розплаві утворюються кмплеси $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$. При електролізі карбамід-хлоридного розплаву з розчинним Rh анодом здійснено синтез наночасток Rh розміром 10÷20 нм та отри-

мано рівномірне родієве покриття товщиною до 3 мкм із хорошою адгезією до металів Pt, Mo. Результати досліджень є внеском в побудову загальної теорії рідкого стану, мають практичну цінність для керування електрохімічними процесами нанесення покриттів і синтезу наночастинок [68].

У книжковому виданні 2015 року, яке, на превеликий жаль, стало останнім у житті академіка НАН України С. В. Волкова, зібрано окремі оглядові статті автора, опубліковані й виголошені доповіді та презентації виступів на наукових форумах – своєрідний підсумок його багатогранної наукової діяльності, погляди на майбутній розвиток фізико-неорганічної, гетерогенно-гетерофазної координаційної хімії, екологічної «зеленої» хімії і перспективи втілення їх у життя [69].

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, починаючи з 70-х років ХХ століття, займає провідні позиції в країні та за кордоном у галузі досліджень хімії летких координаційних сполук *s*-, *p*-, *d*- та *f*-металів на основі β-дикетонів та їхніх фторованих похідних. Перші роботи в Україні з їхнього вивчення в газовій фазі проводили у Відділі високотемпературної неорганічної хімії (згодом – Відділ фізико-неорганічної хімії) під керівництвом академіка НАН України С. В. Волкова зі співробітниками Є. А. Мазуренком, А. І. Герасимчуком, Л. І. Железною, Ж. М. Бублик та іншими [70–73].

Було розроблено гомо- і гетерофазні методи синтезу β-дикетонатів та показано, що вони являють собою молекулярні кристали, в яких енергія міжмолекулярних зв'язків істотно менша енергії внутрішньо-молекулярних зв'язків. Цей факт і визначає

здатність переходу цих сполук у газоподібний стан без розкладання. Основну увагу в працях приділено виявленню та обґрунтуванню основних закономірностей взаємного впливу природи центрального атома металу і ліганду на утворення термічно стабільних легколетких сполук, дослідженню процесів їхнього переходу в газову фазу та їхню будову в ній, вивченню хімізму реакцій в газо-гетерогенних процесах за їхньої термічної дисоціації. Вперше теоретично обґрунтовано і експериментально доведено політопність зв'язку метал – кисень (азот) лігандів в координаційному вузлі комплексів («динамічна нежорсткість» координаційного вузла) та її відповідальність за термічну стабільність комплексів. За проведеними дослідженнями було встановлено закономірності будови прекурсорів та протікання CVD процесів, важливих для дизайну молекул і проектування систем і процесів.



Фото 8. Доктор хімічних наук, професор Є. А. Мазуренко

Подальше продовження досліджень із хімії β -дикетонатних комплексів проводили співробітники Відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук і матеріалів під керівництвом доктора хімічних наук, професора Мазуренка Є. А. (фото 8), кандидати хімічних наук Железнова Л. І., Герасимчук А. І., Овсянніков В. А., Зуб В. Я., Назаренко В. В., Медведев О. М. та інженер Врочинський С. Л.

При дослідженні реакцій в газовій фазі на базі теоретично розвинутих основ цілеспрямованого синтезу одержано нові легколеткі комплекси перехідних металів, які мають практичне значення. З використанням летких β -дикетонатів Al, Cr, Fe розроблено технологію газофазного отримання захисних покриттів та запропоновано новий метод захисту залізовуглецевих і кольорових сплавів безпосередньо в процесі термічного оброблення від окалиноутворення, окиснення, зневуглицювання і втрати легуючих компонентів сплавів шляхом створення на їхній поверхні бар'єрного захисного неконструкційного шару, який формується в газовій фазі, що різко уповільнює дифузію кисню до поверхні термообробних деталей. Особливо ефективним пропонується метод є в разі захисту від окиснення і зневуглицювання будь-яких пружин, внутрішніх порожнин прес-форм, що труться, валів, шпинделів, дроту і т. п. Оброблена поверхня готова для нанесення гальванічних і хімічних покриттів, а також для гарячого цинкування і алітирування без додаткової підготовки. Розроблену технологію успішно випробувано та впроваджено в авіакосмічній промисловості, верстатострою та машинобудуванні (Ташкентський завод, КІАП, КМЗ ім. О. К. Антонова, КБ Іллюши-

на, КБ «МІГ», Мелітопольський моторний завод, Курганський і Харцизький арматурні заводи, Київський верстатобудівний, Одеський завод радіально-свердильних верстатів, комбінати «Запоріжсталь», «Дніпроспецсталь», «Іжсталь» та ін.) [74–78].

Продовжуючи дослідження нових координаційних сполук, у Відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів було синтезовано низку нових d-d, f-d гетероядерних та різнолігандних комплексів із полідентатними лігандами різних класів (насиченими β -дикетонами та/або їхніми фторованими похідними, карбоновими кислотами, O,N-вмісними донорними лігандами), встановлено закономірності їхнього формування та особливості структури. Використовуючи синтезовані леткі β -дикетонатні комплекси як прекурсори для отримання функціональних матеріалів, було розроблено технологічні основи CVD-синтезу магніто-резистивних матеріалів перовскітної структури $[(\text{La}, \text{Ce})_{1-x}(\text{Zn}, \text{Cu})_x\text{MnO}_3]$, низькотемпературний високочастотний CVD-метод та метод спреї-піролізу для отримання складнооксидних нанокомпозитів (кобальтатів, нікелатів, купратів лантанідів), встановлено залежність складу продуктів піролізу від складу комплексних сполук. Показано, що використання β -дикетонатних прекурсорів дозволяє знизити максимальну температуру синтезу з 1100 до 800 °C та зменшити час термооброблення з 12 до 3 год порівняно з описаним у літературі режимом [79, 80].

В останні роки розвиток хімії спрямовано на отримання нанодисперсних систем та наноструктур. Склад наноструктур залежить, перш за все, від складу комплексу-прекурсора, який використовують для

отримання наночастинок. Крім металу, що формує комплекс, особливу роль відіграє сам ліганд. Цей факт продемонстровано на прикладі отримання наночастинок Ge(IV) з його летких комплексів на основі ацетилацетону (Hacac) і гексафторацетилацетону (Hhfa). Дослідження термічних властивостей комплексів $\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{hfa}/\text{acac})_2$ (низькі температури сублімації (90–110 °C) та розкладання (~140 °C)) показало, що комплекси повністю задовольняють вимогам до прекурсора для синтезу наночастинок германію, які було отримано методом високочастотного низькотемпературного активованого плазмою хімічного осадження з газової фази (rf PE MOCVD) на різних підкладках ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$; $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Au}$; $\text{SiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$). На їхній основі створено нанота субмікронні структури германію (нанотрубки, нановуса, нанодиски, сферичні наноглобулярні частинки), морфологія яких залежить від природи підложки. Германієві наноматеріали можна використати як компоненти оптоелектроніки чи матеріали електродів акумуляторів високої ємності [81–84].

Співробітники О. К. Трунова, Л. І. Железна та інші шляхом розкладу формиату кобальту на поверхні нанопоруватої кремнеземної матриці одержали наночастинки металевого Co розміром 100÷200 нм та тонкі плівки оксидів нікелю і індію для розроблення чутливих елементів сенсорів на легкі вуглеводні. Дослідження показали, що спільне осадження оксидів металів не призводить до утворення інтероксидних кристалітів: утворюється композит із хаотично зрощених нанокристалів NiO розміром ≈ 500 нм і окремих часток In_2O_3 сферичної форми розміром ≈ 90 нм [85–86].

Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук і матеріалів є єдиним науковим підрозділом в Україні, який займається синтезом та дослідженням полімерних сполук на основі ненасичених β -дикарбонільних металокомплексів лантанідів. Створено наукові основи синтезу нових β -дикетонів, які містять ненасичені замісники в α -положенні хелатного кільця та металокомплексів і металополімерів всього ряду лантанідів на їхній основі для отримання люмінесцентних наноматеріалів. Методом радикальної полімеризації та кополімеризації з промисловими мономерами (метилметакрилат, вінілкарбазол, стирол) одержано понад 200 макромолекулярних металокомплексів із високими люмінесцентними характеристиками. Одержані матеріали (плівки, порошки) є нанодисперсними (20–50 нм) та мають високі люмінесцентні характеристики в різному діапазоні спектру і можуть бути використані як прекурсори для створення лазерів, світлодіодів, біомаркерів, контрастних речовин для захисту цінних паперів. На основі отриманих полімерних комплексів розроблено та виготовлено експериментальні зразки нових світлодіодів із товщиною емісійного шару 30 нм із високими електролюмінісцентними характеристиками.

Одержано нові орґано-неорґанічні гібридні матеріали на основі полімерних матриць (поліметилметакрилату, полістиролу, полівінілкарбазолу, олігомерних силсеквіоксанів, модифікованих поліакриламідів) та встановлено, що порошкоподібні матеріали містять частинки сферичної форми розміром від 20 до 200 нм. Показано, що гібридні комплекси проявляють високу інтенсивність люмінесценції, яка перевищує

інтенсивність люмінесценції полімерних сполук, що дозволяє використовувати їх у ролі прекурсорів люмінесцентних матеріалів [87–91].

Створення сполук заданого складу з набором певних корисних властивостей є важливим завданням сучасної координаційної хімії. З цієї точки зору перспективними є комплекси з комплексонами – багатоосновними хелатуючими органічними кислотами. Полідентатний характер лігандів-комплексонів відкриває перспективи для отримання великої кількості високостійких комплексів різноманітних як за складом, так і за формою структур. При цьому синтезовані сполуки можуть володіти низкою унікальних властивостей, властивих як металу, так і самому ліганду. Крім класичних поліамінополікарбоневих кислот, синтезовано і широко вивчають кислоти, що містять і інші основні або, частіше, кислотні центри, здатні до активної взаємодії з металами. В Інституті упродовж багатьох років проводять дослідження гомо-, гетероядерних та різнолігандних комплексів 3d- та 4f-металів із низкою поліамінокарбоневих та амінокарбоксифосфонових комплексонів, які проявляють біологічну активність та люмінесценцію.

Наприкінці 70-х рр. мин. ст. під керівництвом доктора хімічних наук, професора Н. А. Костроміної в Інституті почали дослідження біологічно активних речовин для сільського господарства на основі комплексних сполук 3d-металів (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}), Mg^{2+} , Ca^{2+} тощо з комплексонами – етилендіаміндіантарною (edds) та оксіетилідендіфосфеновою кислотами. Було запропоновано, випробувано та впроваджено препарати, що підвищують утво-

рення насіння та продуктивність люцерни, врожайність винограду, плодових культур, бавовни. Ці роботи стали основою для розвитку в Інституті біонеорганічної хімії, у тому числі координаційних сполук із різними класами біолігандів (амінокислоти, модифіковані комплекси, похідні тіосечовини, гідразонів тощо). Продовжуючи вказаний напрямок досліджень, у відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів синтезовано та систематично досліджено моно-, гетерометалічні та різнолігандні комплекси 3d-металів з етилендіаміндіантарною кислотою у водних розчинах і твердому стані, вивчено їхні властивості (фізико- і фотохімічні, біологічно активні) і структурні особливості [92–95]. Встановлено основні закономірності формування комплексів заданого складу з прогнозованими властивостями [96].

Досліджено біодеградацію етилендіаміндіантарної кислоти і фотохімічну активність її комплексів з Mn(II) і Fe(III). Встановлено, що повне розкладання edds (рацемат) відбувається упродовж 98 діб, а її R-R-форми – за 28 діб. Встановлено, що комплекси є фотохімічно активними і за їхньої фотодеструкції утворюються 6 природних амінокислот, що зумовлює біологічну активність комплексів. Вперше одержано нанодисперсний комплекс Feedds із розміром частинок 14–28 нм. Токсикологічні випробування edds і комплексів із 3d-металами показали, що сполуки належать до речовин IV групи токсичності ($LD_{50}=5200\text{--}7000$ мг/кг). Поліфункціональність дії препаратів визначає широкий спектр їхнього застосування в *рослинництві* (злаки, технічні, кормові та городні культури, фрукти, квіти тощо) та

тваринництві (птахівництво, велика рогата худоба, свинарство, вівчарство, пушне звірівництво тощо). Показано, що оброблення рослин або підгодівля тварин комплексонатами металів в умовах забруднення ґрунтів радіонуклідами зменшує накопичення в рослинах або організмах тварин радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у 1,5–2,5 рази, тобто комплекси на основі 3d-металів і edds мають радіоблокуючий ефект.

На основі проведених досліджень розроблено безвідходну екологічно чисту енергозберігаючу технологію виробництва біологічно активних мікродобрив та кормових добавок. Розроблено технологічні умови на препарат «БАКМЕЛ» ТУ У 20.5-13666410-001:2015 та технологічний регламент для промислового виробництва мікродобрив, який передано на СКТБ ІЗНХ НАН України [97–99].

Проведено успішні дослідження препарату на основі комплексу Feedds для лікування хворих із залізодефіцитною анемією – вчені спостерігали збільшення гемоглобіну, кількості еритроцитів і феритину, зменшувалися основні клінічні прояви хвороби. Після закінчення приймання препарату рівень гемоглобіну у пацієнтів залишався у нормі понад 6 місяців, що свідчить про його пролонговану дію.

На початку XXI століття Н. А. Костроміна, Я. З. Волошин, Ю. А. Малетін, О. П. Крятова, О. А. Варзацький та інші науковці виконали серію досліджень, присвячених хімії гетероядерних комплексів металів і бору з органічними лігандами, зокрема, проведено аналіз складу, структури, властивостей в трьох класах гетероядерних комплексів. Піразолілборати (скорпіонати) синтезовані з металами, представниками всіх груп

періодичної системи, крім лужних та лужно-земельних. Комплекси бору з двома, трьома та чотирма молекулами піразолону виконують функції: хелатну, місткову або центру координації. Вивчення клатрохелатів на основі діоксиматів показало, що бор формує тримірну капсулу на матриці – комплексі металу з трьома молекулами діоксиму (MN_6). Необхідні умови для цього – висока стабільність комплексу MN_6 та стерична можливість утворення триподадних зв'язків B – O з обох боків комплексу. Завдяки цьому темплатний синтез у м'яких умовах реалізується тільки з d^6 -металами (Fe^{2+} , Co^{3+} , Ru^{2+}). Комплекси з різними діоксимами утворюються у розчинах та твердому стані. Проведені фундаментальні дослідження комплексоутворення в гетероядерних системах $B(OH)_3$ – ОЕДФ – M^{2+} , де ОЕДФ – оксиетилідендифосфонова кислота, M^{2+} – 3d-перехідні або лужноземельні метали залежно від концентрацій та співвідношень компонентів, рН розчину, природи металу. Було визначено склад комплексів, одержано дані про способи зв'язку та структуру комплексів, розраховано константи стійкості, знайдено області існування індивідуальних комплексів. Виділено в твердому стані комплекси, в яких бор і метал виконують різні функції (центрального іона, зшивки, місткову). Методом комп'ютерного моделювання показано стеричну можливість утворення комплексів $B(OЕДФ)_4M_8$, у центрі яких розташований бор, а іони металів із чотирма молекулами ОЕДФ утворюють зовнішню сферичну оболонку. Знайдено умови утворення таких комплексів у розчинах та кристалічному стані. Так, за даними ЯМР (^{11}B , ^{31}P) та ЕПР (Cu), встановлено склад гетероядер-

них комплексів цинку та міді з бором та ОЕДФ, побудовано діаграми рівноваг залежно від концентрації компонентів. Проведено комп'ютерне моделювання структур гетероядерних комплексів. Показано, що координація бору або металу в гетероядерних комплексах із незв'язаними у вихідний комплекс донорними групами ОЕДФ стабілізує цей комплекс. Вперше одержано змодельований на комп'ютері комплекс $B(OЕДФ)_4Zn_8$, у центрі якого розташований бор, а цинк утворює гідратовану оболонку навкруги комплексу, зв'язуючись із фосфоновими групами ОЕДФ (Н. А. Костроміна, О. П. Крятова). Автори отримали систематичні дані про склад і будову гетероядерних комплексів на основі ОЕДФ і бору з низкою двовалентних 3d-металів (цинком, міддю, нікелем), розроблено методики спрямованого конструювання гетероядерних комплексів у розчині та синтезовано комплекси у твердому стані з використанням як матриць комплексів бору або металу з ОЕДФ. На основі досліджень методами ЯМР, ЕПР, рН-потенціометрії та спектрофотометрії вперше виявлено утворення різних, у тому числі й нових типів гетерополіядерних комплексів у водному розчині в системах M^{2+} – H_3BO_3 – ОЕДФ ($M = Zn, Cu, Ni$). Розроблено методики синтезу малорозчинних гетероядерних комплексів, що містять водночас низку найважливіших рослинних біоелементів (3d-метали, бор і фосфор) і переходять у розчинну форму при $pH > 5$, які можна рекомендувати як перспективні мікродобрива пролонгованої дії [100–102].

Розвиваючи напрямок біологічно активних комплексонатів металів, у Відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів синтезовано та досліджено на

біологічну активність комплекси Ce(III), Pt(II) і Ca(II) з edds. Показано, що комплекс Ceedds має фунгіцидну дію і збільшує урожайність рослин до 22%, комплекс $K_2[PtH_2eddsCl_2] \cdot H_2O$ має протипухлинну активність, комплекс Caedds проявляє виражений антиметастатичний ефект [103–105].

Продовжуючи дослідження в галузі координаційної хімії комплексонів, у відділі під керівництвом (з 2012 року) доктора хімічних наук О. К. Трунової розроблено наукові підходи для отримання нових модифікованих комплексонів (амінокарбоксифосфонових, АКФК) та поліядерних комплексів із 3d-металами на їхній основі унікальної структури з прогнозованими функціональними властивостями. На основі амінокислот О. К. Трунова та співробітники Г. В. Шовкова, А. О. Гудима, Т. О. Макотрик вперше синтезували 3 нові кислоти: N-(фосфонометил)аміноянтарну, біс(фосфонометил)-аміноянтарну та N,N-біс(фосфонометил)-2-амінопропіонову кислоти та комплекси 3d-металів та лантанідів на їхній основі. Проведення конформаційного аналізу комплексонів показало, що найбільш стійкою є структура подандного типу, в якій за рахунок внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків утворюються 5-членні Н-цикли (фосфоногліциновий та гліциновий) та 6-членний β -аланіновий цикл. Така структура є матрицею для формування комплексів металів.

Супрамолекулярні кристалічні фосфоноамінокарбоксилатні комплекси містять 24-членний макроцикл, утворюючи порожнину тунельного типу в центрі якої знаходиться октаедрично координований атом натрію. Унікальна здатність комплексів до кавітації забезпечена сприятливою

просторовою суперпозицією донорних атомів ліганду.

Завдяки поліядерній краун-подібній структурі відкриваються перспективи для створення нових газових абсорбентів, ловушок для катіонів металів, магнітних, люмінесцентних (у тому числі гібридних) матеріалів, структур типу «господар – гість» за участю як неорганічних іонів, так і малих нейтральних молекул, гібридних пористих структур тощо. Встановлено, що АКФК та комплекси на їхній основі проявляють ріст-стимулюючу дію на мікроорганізми роду *Pseudomonas*. Комплекс Co(II) здатен ініціювати синтез одного з найбільш важливих гормонів росту – гетероауксину у грам-позитивних бактеріях *Pseudomonas fluorescens*. Завдяки високій біологічній активності комплекси АКФК можна використати як біопрепарати для агробіотехнологій [106–108].

Розроблено методику синтезу та синтезовано два нових тіовмісних комплексони: етилендитіодіаланін (edal) та карбокси-етилендитіодіаланін і комплекси Fe(III), Cu(II), Zn(II) та Mo(VI) на їхній основі та показано, що комплексони проявляють дентатність 8 і координуються до центральних атомів двома карбоксильними групами, двома атомами сірки і двома аміногрупами. Купрум-вмісний комплекс проявляє фунгістатичні властивості відносно патогенних бактерій *Candida* (основних збудників грибкових інфекцій). Спільно з Інститутом фтізіатрії та пульмонології АМН України за даними патоморфологічних досліджень встановлено яскраво виражений протитуберкульозний ефект для цинк-вмісних комплексів.

Проведено дослідження позитивного

впливу комплексів металів Fe(III), Co(II), Zn(II), Pt(II) з edds і edal на розчини ДНК, зокрема, Co-edds проявляє радіопротекторні властивості відносно ДНК.

Із 2010 року О. К. Трунова, А. М. Міщенко, Т. О. Макотрик, Г. В. Шовкова, Я. М. Гайдай проводять дослідження гомо- і f-d-гетероядерних комплексів лантанідів (Nd(III), Pr(III), Gd(III), Yb(III), Dy(III) Co(II), Zn(II)) із поліамінокарбоновими комплексонами (етилендіамінтетраоцтовою і етилендіаміндіантарною) для отримання матеріалів із високими люмінесцентними характеристиками. Показано, що синтез поліядерних комплексів доцільно проводити на основі моноядерних полікарбоксилатів 3d-металів, які мають вакантні донорні групи, і лантанідів («блоковий синтез»). Розраховано константи стійкості всіх синтезованих комплексів, виявлено області рН із максимальним накопиченням гетерометалічних комплексів. Гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіші моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів із донорними атомами ліганду. При переході від моно- до гетерометалічного комплексу в ряду аква-іон $\text{Ln(III)} >$ гомометалічний комплекс $>$ гетерометалічний комплекс зростає ковалентність зв'язку лантанід – ліганд, а зниження локальної симетрії іона лантаніду відбувається в ряду аква-іон $\text{Ln(III)} <$ гетерометалічний комплекс $<$ гомометалічний комплекс. Визначено спектрально-люмінесцентні характеристики гомо- та гетерометалічних лантанід-вмісних комплексонатів, розраховано квантові виходи 4f-люмінесценції. Показано, що в гетероядерних комплексах неодиму з кобальтом іон Co(II) сенсibilізує 4f-люмінесценцію як за рахунок перекрит-

тя спектрів люмінесценції Co(II) зі смугами збудження лантанід-вмісних сполук, так і за рахунок низько розташованого випромінюючого рівня лантаніду [109–111].

О. К. Труновою, Т. О. Макотрик, Г. В. Шовковою синтезовано низку сполук рідкоземельних елементів із біоактивними комплексонами, за результатами медико-біологічних випробувань з'ясовано їхню придатність до використання на заміну імпортованих магніто-контрастних препаратів для діагностики онкологічних захворювань [112].

У напрямі координаційної хімії наукові дослідження академіка НАН України В. І. Пехньо (фото 9) та очолюваного ним з 2002 року Відділу хімії комплексних сполук стосуються хімії неорганічних і координаційних сполук металів платинової групи з незвичними лігандами, розроблення нових технологій розділення та вилучення благородних металів, а також питань хімії простих та координаційних сполук дорогоцінних і ряду кольорових металів та металоїдів у водних, неводних, змішаних й розтоплених багатофункціональних O-, N-, S-, Se-, Te-, P-вмісних розчинниках-реагентах.



Фото 9. Академік НАН України В. І. Пехньо

Протягом двох останніх десятиліть основними виконавцями робіт з координаційної хімії у відділі були доктори хімічних наук Н. А. Костроміна, О. А. Варзацький, а залишаються й на сьогодні доктори хімічних наук В. Я. Черній, С. І. Орисик; кандидати хімічних наук О. М. Козачкова, Н. В. Чорненька, Л. І. Коваль, В. В. Бонь, С. В. Коробко, Л. М. Рибачук, інженери В. І. Дзюба, О. Л. Ільницька і ряд молодих співробітників.

Ще у 80–90-ті роки В. І. Пехньо разом з іншими співробітниками (С. В. Волков, З. А. Фокіна) займався синтезом і дослідженнями халькогенхлоридних комплексів осмію, іридію, платини і ренію; було одержано нові сполуки (наприклад, різноманітні за складом сірко- та селенвмісні хлориди ренію і осмію). Дослідження того періоду склали основу докторської дисертації В. І. Пехньо [113].

Одним із сучасних напрямів досліджень Відділу хімії комплексних сполук Інституту стало розроблення фізико-хімічних підходів до створення нових функціональних матеріалів на основі координаційних сполук, вивчення будови та властивостей синтезованих сполук та їхнього використання як мастильних композицій або інших технічних матеріалів. Історія цих робіт в Інституті починається у 80-х рр. мин. ст., коли Н. А. Костроміна, Т. В. Тернова та інші провели низку синтезів сполук рідкісноземельних елементів, розчинних в органічних розчинниках, з метою дослідження одержаних сполук як присадок до мастил, що збільшують зносостійкість поверхонь тертя поршневих двигунів авіаційної промисловості [26].

У новому столітті естафета подібних досліджень була передана Пехньо В. І., Коваль

Л. І., Дзюбі В. І., Ільницькій О. Л. Об'єктами дослідження цієї групи науковців є високорозчинні в органічних середовищах (ліпофільні) координаційні сполуки біометалів із бідентатними хелатуючими лігандами, що не містять шкідливих для довкілля сірко-, фосфор- та галогенорганічних фрагментів. У групі розроблено оригінальний метод синтезу β -кетоестерів вищих аліциклічних та каркасних спиртів без використання каталізаторів. На основі отриманих цим методом пролігандів, таких як додецил-, *трет*-бутил-, циклогексил-, борніл-, адамантіацетоацетат тощо, було синтезовано низку нових металохелатів Mg, Cu, Zn, Co, Ni, серед яких безводні гомолептичні гідрати, сольвати та піридин- / нікотинамідвмісні змішанолігандні комплекси, визначено їхні спектральні характеристики та будова у розчинах і твердому стані. За даними РСА, комплекси є триядерними, біядерними та моноядерними відповідно, що зумовлено умовами синтезу [114–116].

Крім цього співробітниками групи було розроблено альтернативні методики синтезу та одержано широкий ряд нових комплексів CuL_2 , MoO_2L_2 та VOCl_2 з гідроксамовими кислотами (HL), що містять при атомах N та C різні об'ємні гідрофобні аліфатичні, аліциклічні та/або ароматичні замісники. Окремо слід відзначити 4-азатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундекан-5-он-4-ол-гідроксамову кислоту нового типу та комплекси $\text{MoO}_2(\text{VI})$ і $\text{Cu}(\text{II})$ на її основі, що мають, за даними ЯМР та РСА, специфічну будову, об'єднуючи такі суттєві структурні особливості, як каркасність, гетероциклічність, жорстко фіксовану *цис*-орієнтацію кисневих атомів гідроксаматного фрагменту. Біс-гідроксамати MoO_2L_2 , за даними

РСА, мають будову викривленого октаедра з *цис*-розташуванням оксо-атомів та відносно атомів кисню хелатних циклів; суттєва відмінність стеричних властивостей замісників лігандів позначається на величинах дієдричних кутів між площинами хелатних циклів. Для комплексів VOCl_2 методом ^{51}V ЯМР за різних температур та концентрацій доведено існування у розчинах двох форм, що зливаються в одну при підвищенні температури. Зазначені комплекси на основі гідроксамових кислот перспективні та адаптовані за властивостями для створення сучасних лікарських засобів (протидіабетичних, противірусних тощо) на основі твердих ліпідних наночасток [117–119].

Стандартними методами випробувань (ASTM D 4172, ASTM D 6425) було досліджено трибологічні властивості певних комплексів Mo, Cu, Mg з декано-, N-метилдекано-гідроксамовими кислотами, додецилацетоацетатом (та інших) у розчинах етиллаурату (базова олива рослинного походження). Було показано, що комплекси є ефективними протизношувальними присадками, які, за даними ОЖЕ-спектроскопії, активно впливають на мікроструктуру і склад поверхневих шарів сталі в контактних зонах тертя внаслідок проникнення їхніх елементів як легувальних домішок вглиб металевої матриці досліджуваних зразків з утворенням антифрикційних та протизношувальних наночасток (зокрема, для біс(Nметилдеканогідроксамато)-діоксо-молібдену(VI) встановлено проникнення Mo на глибину до 760 нм). Показано, що на вказані процеси «трибоімплантації» впливають природа металу, будова координаційного поліедра, стеричні та електронно-донорні властивості замісників у

лігандах. Отримані результати свідчать, що досліджувані комплекси є перспективними прототипами присадок нового покоління до екологічно безпечних біо-базованих мастильних матеріалів [120, 121].

Останні 10–15 років В. І. Пехньо разом з очолюваним ним колективом науковців та колегами з інших наукових установ всі зусилля спрямував на дослідження в галузі хімії медичних сполук, де отримано вагомі результати. Ці роботи направлені на конструювання, синтез нових біологічно активних координаційних сполук – основи медичних засобів лікування найпоширеніших захворювань у світі – онкологічних, серцево-судинних, захворювань тканини кісток та сечокам'яної хвороби. Науковий підхід до моделювання їхнього складу як наслідок хімічних властивостей, форм знаходження в розчинах та будови в кристалічному стані дав змогу науковцям на чолі з В. І. Пехньо встановити кореляцію: склад лікарських сполук, їхні форми в розчинах, структура в твердому стані – біологічна активність. У підсумку проведених досліджень отримано цілу низку нових біологічно активних координаційних сполук, які за експериментальними даними перспективні при лікуванні певних онкологічних захворювань.

Інтерес до дифосфонових та амінодифосфонових кислот як сполук, які використовують в медицині для лікування хвороб кісткової системи та як полідентатних лігандів, зумовлено можливістю утворення комплексів різної будови з різною біологічною активністю. Ще на початку нового тисячоліття в Інституті співробітниками відділу хімії комплексних сполук В. І. Пехньо (керівник відділу), Н. А. Костроміною, О. М. Козачковою та Н. В. Царик було розпочато

дослідження з синтезу і з'ясуванню будови біоактивних цис-комплексів Pt й Pd складу $[MCl_2L]$ та $[(NH_3)_2ML]$, (де L – оксіетилідендифосфонова кислота). Більш детально і цілеспрямовано вони були розвинуті вивченням реакцій комплексоутворення сполук паладію K_2PdCl_4 , цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ та $Pd(en)Cl_2$ з дифосфоновими та амінодифосфоновими кислотами в розчинах із фізіологічними концентраціями хлорид-іонів (0.15 моль/л та 0.004 моль/л, що відповідають зовнішньоклітинній та внутрішньоклітинній концентрації, відповідно) [122, 123].

У процесі виконання досліджень методами рН-потенціометрії, спектроскопії UV-VIS та ЯМР встановлено кислотно-основні характеристики дифосфонових кислот, склад, будову, стійкість їхніх комплексів із паладієм, розраховано діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів залежно від рН та визначено домінантний склад комплексів, що утворюється при фізіологічних рН. Виявлено залежність складу комплексів та способу координації дифосфонових кислот від вихідної сполуки паладію(II) та хімічного складу ліганду. Показано, що при взаємодії в системі K_2PdCl_4 з дифосфоновими кислотами, які не містять в своєму складі атома нітрогену (метилендифосфонові та гідроксиетилідендифосфонові), або містять віддалену від гемінального вузла аміногрупу (3-амінопропілідендифосфонові та 4-амінобутилідендифосфонові), утворюються комплекси еквімолярного складу $[PdHLC_2]^{3-}$ та $[PdLCl_2]^{4-}$, в яких ліганди координовані до центрального іона металу двома атомами оксигену фосфонових груп із замиканням шестичленного $[-Pd-O-P-C-P-O-]$ циклу [124–127]. Аналогічний бідентатний спосіб

координації цих кислот визначено і в комплексах, які утворюються при взаємодії з цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ та $Pd(en)Cl_2$ [128, 129].

При взаємодії похідних сполук паладію(II) з α -амінодифосфоновими кислотами, які містили зв'язані з атомом вуглецю дифосфонатного вузла аміногрупу і вуглеводневий метильний, етильний, пропільний, бутильний, циклопропільний та ізопропільний замісники, при співвідношенні $M:L=1:1$ та $1:2$ утворюються комплекси еквімолярного і біслігандного складу. В цих комплексах α -амінодифосфонові кислоти координовані до центрального іона паладію(II) бідентатно атомами нітрогену аміногрупи та оксигену фосфонові групи із замиканням п'ятичленного $[-Pd-N-C-P-O-]$ циклу [130, 131].

Один з етапів цих досліджень полягав у синтезі нових 4 α -амінодифосфонових кислот, які було використано для вивчення реакцій комплексоутворення в розчинах, та 14 нових дифосфонатів паладію, структуру яких визначено методом рентгеноструктурного аналізу [132–136].

Для виявлення залежності між будовою дифосфонатів Pd(II) та їхньою біологічною активністю в співпраці з Державною установою «Інститут фармакології та токсикології Національної академії медичних наук України» було проведено дослідження цитотоксичної активності (IC_{50} – концентрація, яка викликає загибель 50% онкоклітин) розчинів вихідної сполуки паладію (K_2PdCl_4), самих дифосфонових кислот та комплексів Pd(II) з дифосфоновими кислотами відносно клітин остеосаркоми людини MG-63 та раку молочної залози людини MCF-7. Виявлено, що величина IC_{50} комплексів значно менша, ніж розчину K_2PdCl_4 та самих дифосфонових кислот, що

свідчить про те, що комплекси Pd(II) з дифосфоновими кислотами проявляють значно вищу протипухлинну активність, ніж розчин вихідної сполуки паладію та дифосфонових кислот. Серед досліджених дифосфонових кислот найвищу цитотоксичну активність на клітинних лініях MG-63 та MCF-7 проявляють 3-амінопропілідендифосфорова, 4-амінобутилідендифосфорова та золедренова кислоти, які за антирезорбційною активністю належать до 2 та 3 поколінь дифосфонатів, які використовують у медицині [137, 138].

Значно меншу цитотоксичну активність мають дифосфонові кислоти, які не мають у своєму складі атома нітрогену і належать до першого покоління дифосфонових препаратів або містять аміногрупу в α -положенні відносно дифосфорового вузла.

Проведено вивчення впливу розчинів комплексів паладію з дифосфоновими кислотами на зростання експериментальної пухлини при їхньому введенні. Параметром ефекту був відсоток гальмування росту пухлин за масою. Результати досліджень свідчать, що введення мишам із саркомою-180 розчинів комплексів Pd(II) з метилендифосфоровою та золедреновою кислотами призводило до гальмування росту пухлини вище або близько до критерію значущості (50%). Дослідження протипухлинної активності цих комплексів потребує подальшого продовження.

Досліджені комплекси Pd(II) з гідроксидилідендифосфоровою кислотою характеризуються значно меншим проявом специфічної токсичності по відношенню до печінки та нирок порівняно з цисплатиною, що свідчить про перспективність дифосфонатів паладію для створення ма-

лотоксичних протипухлинних препаратів для лікування певних онкозахворювань.

Групою доктора хімічних наук С. І. Оришак, яку створено у 2002 році під керівництвом В. І. Пехнью, проведено цикл фундаментальних досліджень від розроблення методів синтезу координаційних сполук із цінними фізико-хімічними та медико-біологічними властивостями до вивчення їхньої функціональної дії у співдружності з іншими інститутами НАН України: Інститутом органічної хімії НАН України (*Відділ механізмів органічних реакцій* під керівництвом член-кор. НАН України, д. х. н., проф. Вовка М. В.), Інститутом молекулярної біології та генетики НАН України (*Відділ молекулярної та квантової біофізики*, група к. х. н., ст. н. с. Пальчиковської Л. Г.), Інститутом поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України (група к. х. н., ст. н. с. *Севериновської О. В.*) та установами МОН України: Навчально-науковим центром «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка (*група під керівництвом д. б. н., проф. Гарманчук Л. В.*).

Важливою фундаментальною проблемою координаційної хімії перехідних металів є встановлення закономірностей впливу природи та структури лігандів на просторову будову та властивості координаційних сполук, що визначається не тільки взаємодією метал – ліганд, але й взаємодією лігандів між собою. Розуміння факторів, що визначають стереобудову координаційного вузла, дозволяє спрямовувати процеси самозбірки різноманітних комплексів від моно- бі- та поліядерних до надмолекулярних (супрамолекулярних) структур.

У ролі полідентатних лігандів для вивчення процесу комплексоутворення з пе-

рехідними d-металами використано функціонально заміщені гідразиди, іміни і тіоаміди (розроблені в Інституті органічної хімії НАН України). В синтетичному аспекті їхній інтерес зумовлено наявністю O,N,S-донорних центрів функціональних груп OH, NH, C=N, C=S, геометрія розташування яких призводить до одержання нових моно-, бі- і поліядерних металохелатів із різним способом локалізації координаційного зв'язку. В практичному аспекті вони належать до фізіологічно активних речовин, а також мають широке застосування в аналітичній хімії, біохімії, каталізі та медицині, і тому є об'єктами вивчення як фундаментальних, так і прикладних галузей науки.

Саме групою у складі С. І. Орисик, Л. М. Рибачук, В. В. Боня, О. О. Жолоб, Г. Г. Репича, П. В. Боровик проведено низку фундаментальних досліджень, одним із напрямків яких є комплексоутворення перехідних металів із заміщеними гідразонами карбонових кислот, гіроксимінами та карботіоамідами для з'ясування факторів, які впливають на будову різноструктурних комплексів, що необхідно для подальшого моделювання сполук відповідної будови з біологічною або каталітичною активністю. Як наслідок, у групі було захищено 5 кандидатських робіт та одна докторська [139–144].

Основними металами-комплексоутворювачами для проведення синтезу різноманітних координаційних сполук вибрано життєво необхідні **біометали** Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) та **платинові метали** Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II). Зазначені біметали входять до складу багатьох ензимів і протеїнів, які є біологічними мішенями при розробленні нових лікар-

ських препаратів. Платинові метали мають непрямий вплив на метаболізм живих організмів, однак їхні сполуки відомі своєю протипухлинною, противірусною, протимікробною, протигрибковою активністю, тому є перспективними об'єктами для розроблення нових фармацевтичних засобів. Крім цього, в сучасній аналітичній хімії і технології платинових металів актуальною проблемою є розроблення методів їхнього визначення, вилучення та розділення в промислових та природних об'єктах. Разом із цим вони відрізняються електронною будовою, координаційною здатністю та спорідненістю до донорних атомів, що робить їх перспективними об'єктами в дослідженні реакцій комплексоутворення і конкурентної координації лігандів та зумовлює актуальність виявлення закономірностей комплексоутворення і розширює критерії відбору сполук для практичного використання.

У результаті проведених досліджень встановлено, що хімічною особливістю комплексів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) аніонного типу на основі **гідразонів** карбонових кислот є їхня здатність утворювати іонні асоціати з основними (ціаніновими) барвниками. Такі іонні асоціати легко вилучають за допомогою різних органічних розчинників, що є актуальним в аналітичній хімії для розроблення екстракційно-фотометричного методу визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) із природної або вторинної сировини.

Як основний барвник застосовано стійкий до лужного та кислого середовища астрафлосин. У ході спектрофотометричних досліджень виявилось, що для іонних асоціатів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) характерна

різна швидкість утворення та різний оптимальний проміжок рН, в якому відбувається максимальне їхнє вилучення. При цьому оптимальний проміжок рН має точку, в якій один метал вилучається максимально, а інший – мінімально, що дозволяє проводити екстракцію в сумісній присутності цих металів.

Оптимальним аналітичним реагентом для визначення та вилучення іонних асоціатів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) виявився гідразон *пара*-нітробензойної кислоти та саліциліденгідразон алілтіосемикарбазону [24, 26, 28, 30]. Зазначені реагенти зміщують оптимальний проміжок рН вилучення іонних асоціатів металів у кислу область, що є важливим для розроблення екстракційно-фотометричних методів визначення платинових металів. Цю особливість було використано для розроблення екстракційно-фотометричного методу вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) як окремо, так і в сумісній присутності їх у модельних розчинах їхніх хлоридів, сульфатів, хлоратів, у присутності кольорових металів, а також у промислових електролітах (родіювання або рутеніювання). Розроблена методика дозволяє проводити розділення цих елементів у тому випадку, коли визначення їх у сумісній присутності є неможливим [139, 141, 143, 145].

Показано, що гідразони карбонових кислот з іонами Cu^{2+} реагують як тридентатні ліганди. Подібно до комплексних сполук Ru(III), при збільшенні концентрації Cu^{2+} в розчині утворюються біядерні та полімерні сполуки. В середовищі піридину, що сприяє підвищенню рН, відбувається перехід гідразидів в імідольну таутомерну форму з подальшою їхньою взаємодією у формі

дианіонів з O,N,O-координацією їх до центрального іона металу. В комплексах іони Cu^{2+} формують координаційні поліедри плоско-квадратної, квадратно-пірамідальної та октаедричної будови з відповідним ступенем тетрагональності [142, 143].

Окрім цього, у низці робіт [24–38] продемонстровано вплив електронної будови іонів перехідних металів та таутомерних форм лігандів на будову координаційних поліедрів у синтезованих сполуках. У підсумку дослідження взаємодії заміщених карботіоамідів з іонами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} показано наступне:

- біслігандні комплекси з N,S-хелатною координацією карботіоамідів та *плоскоквадратною* будовою координаційного вузла мають різну стереобудову, зумовлену відмінністю таутомерних форм координованого ліганда. Тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин, а тіольна – *цис*-положенню в координаційному поліедрі таких іонів, як Pd^{2+} і Pt^{2+} [142, 143, 146–153];
- при взаємодії карботіоамідів з іонами Ni^{2+} і Cu^{2+} , для яких характерним є формування різних поліедрів, встановлено, що тіонна форма ліганду забезпечує формування комплексів з октаедричною формою координаційного вузла, натомість тіольна сприяє формуванню плоскочватратних поліедрів [143];
- введення в молекулу карботіоаміду алільного фрагмента сприяє проходженню металопротомованих реакцій, що супроводжуються внутрішньомолекулярною циклізацією ліганду з формуванням додаткових гетероциклів (наприклад, триазолу, дигідротіазолу або дигідропі-

римідинтіону), також координованих до іона металу. Як наслідок, це призводить до утворення змішанолігандних комплексних сполук із різною функціональною дією;

- наявність алільного фрагменту в карбогітіоамідах, які не містять інших нуклеофільних функціональних груп, призводить до формування π -комплексів хелатного типу з такими «м'якими» іонами, як Pd^{2+} , Pt^{2+} і Ag^+ . При цьому схильність аргентуму до полінуклеації призводить до утворення полімерних π -комплексів за рахунок формування полімерних зв'язків Ag-S-Ag^+ [142, 144].

Результати прикладних досліджень.

На основі заміщених тіоамідів отримано низку n, π -хелатних комплексів паладію та платини, які за будовою є аналогами відомого протипухлинного агента цисплатину. Було встановлено, що за аналогією їхньої будови з цисплатином вони проявляють ефективну протипухлинну дію: антипроліферативну, цитотоксичну, анти-метастатичну, проапоптичну.

Однак, на відміну від цис-платину – вони виявилися значно ефективнішими за наступних причин: а) є стійкими в широкому діапазоні рН; б) мають можливість подолати резистентність патогенних клітин до дії протипухлинних агентів, що показали досліди за їхнього впливу на фермент *гама*-глутамінтранспептидазу. Це можливо за рахунок координації до центрального іона металу заміщених тіосечовин, внаслідок чого унеможливується їхня взаємодія в цитоплазмі крові з тіоловмісними речовинами та, як наслідок, забезпечується їхня доставка до молекул ДНК; в) проявляти більш широкий спектр дії, що пока-

зали досліди на модельних (*Allium sepa*) та пухлинних клітинах (Hela, MCF-7, L1210, LLC), а також низки ферментів (*гама*-глутамін-транспептидази, цитохромоксидази та сукцинатдегідрогенази) [142–144, 150, 152]. Все це зумовлює подальші дослідження отриманих сполук як перспективних субстанцій для протиракових препаратів.

Загалом, на основі функціонально заміщених гідразидів та тіоамідів із перехідними металами Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II), Ag(I) було отримано понад 300 складних моноядерних, біядерних та полімерних координаційних сполук, які, окрім медицини, можна застосовувати в різних галузях науки та техніки, зокрема як каталізатори гідрування та окиснення олефінів, для розроблення мембран у біофільтрувальних процесах (сполуки аргентуму), для зберігання газоподібних речовин у пористих полімерних сполуках (полімерні сполуки цинку і аргентуму).

Таким чином, за багаторічну історію існування Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського накопичено величезний матеріал стосовно проблем сучасної координаційної хімії. Вагомі дослідження в цій галузі належать українським вченим, які довго та плідно працювали в Інституті, як-от: А. К. Бабко, К. Б. Яцимирський, Я. А. Фіалков, І. А. Шека, С. В. Волков, Н. А. Костроміна, які створили наукові школи, відомі не лише в Україні, а й за кордоном. На сьогодні свою увагу науковці Інституту перенесли з класичних мономерних до бігетероядерних, поліядерних, різнолігандних комплексів, що зумовлено, передусім, інтенсивними пошуками нових функціональних матеріалів: оптичних та

магнітних, біологічно активних речовин, а також ефективних адсорбентів, хімічних сенсорів, каталізаторів технологічних і біохімічних процесів.

В Інституті проводять цілеспрямований синтез координаційних сполук із наступним їхнім дослідженням за логічним ланцюжком: *синтез комплексів* → *їхній склад* → *будова* → *властивості* → *функціональне навантаження*. При цьому склад та будову сполук визначають набором сучасних фізико-хімічних методів дослідження: елементний хімічний аналіз, ІЧ, ЕСП, РФС, спектроскопія дифузійного відбиття, гетероядерна ЯМР-спектроскопія (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F) термогравіметрія, РСА.

Сучасна хімія координаційних сполук відіграє інтегруючу роль у хімічній науці. Комплесні сполуки використовують практично у всіх галузях хімії, біохімії, медицини та у багатьох технологічних процесах. Тому розроблення нових підходів щодо синтезу нових КС із високим виходом цільового продукту, встановлення їхньої будови та фізико-хімічних властивостей є дуже актуальним завданням сьогодення. Варіювання складу і будови молекул-прекурсорів дозволяє встановити найбільш ефективні способи управління властивостями одержуваних матеріалів із забезпеченням їхньої однорідності. Варіювання якісним та кількісним складом металів-комплексотворювачів, поєднаних різними структурними фрагментами, дозволяє створювати нові гібридні матеріали з оптичними, магнітними, каталітичними, біохімічними та іншими властивостями. На вирішення цих завдань і спрямовані зусилля вчених Інституту.



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

DEVELOPMENT OF RESEARCH OF CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS IN V.I. VERNADSKY INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY NAS OF UKRAINE: FROM THE 30'S TWENTIETH CENTURY (part 2)

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

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

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

The review considers the main stages of development of the chemistry of coordination compounds at the Institute of General and Inorganic Chemistry. VI Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine on the occasion of the 90th anniversary of its founding. An overview of complex compounds of p, d, f-metals with different classes of ligands (inorganic and organic), features of their synthesis, study of the structure and properties of the obtained compounds, contains current material on the use of synthesized complexes to create functional materials for different purposes. Methods of synthesis have been developed, dozens of new coordination compounds with de-

rivatives of hydrazones, amines, azomethanes, and thiosemicarbazones have been synthesized and isolated in the individual state. Their composition, structure and physicochemical properties are determined. The general regularities that take place in the process of complexation of metals with ligands, as well as factors influencing the composition, structure and physicochemical properties of the obtained coordination compounds are established.

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

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

ЛІТЕРАТУРА

54. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 1990. 432 с.
55. Костромина Н. А., Волошин Я. З., Назаренко А. Ю. Клатрохелаты: синтез, строение, свойства. К.: Наукова думка, 1992. 236 с.
56. Субботин Н. Б., Томилова Л. Г., Костромина Н. А., Лукьянец Е. А. Фталоцианины и родственные соединения. XXVIII. Синтез и спектрально-электрохимическое исследование монофталоцианинов редкоземельных элементов // Журн. общ. химии. 1986. **56** (2): 397.
57. Субботин Н. Б., Томилова Л. Г., Черных Е. В., Костромина Н. А., Лукьянец Е. А. Синтез несимметричных дифталоцианинов редкоземельных элементов // Журн. общ. химии. 1986. **56** (1): 232.
58. Nemykin V. N., Tsivadze A. Yu., Subbotin N. B., Kostromina N. A., Volkov S. V. Synthesis and Spectra of the Mixed-Ligand Monophthalocyanine Complexes of Rare-Earth Elements with Bidentate Oxygen-Containing Ligands.// Russian Journal of Coordination Chemistry. 1996. **22** (4): 297.
59. Nemykin V. N., Volkov S. V. Mixed-Ligand Complexes of Lanthanides with Phthalocyanine and Its Analogues: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2000. **26** (6): 436.
60. Немыкин В. Н., Миронюк Т. И., Зуб В. Я., Волков С. В. Хемioxромизм смешаннолигандных фталоцианиновых комплексов лантанидов, содержащих фталоцианиновый катион-радикал // Укр. хим. журн. 1998. **64** (10): 75.
61. Немыкин В. Н., Костромина Н. А., Субботин Н. Б., Волков С. В. // Синтез и физико-химические свойства высокорастворимых тетра-трет-бутил-2,3-нафталоцианиновых комплексов лантанидов // Изв. АН, Сер. хим. 1996 (1): 99.
62. Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України: нарис. К.: Наукова думка, 1993. 70 с.
63. Графов А. В. Особливості утворення металоценових комплексів з бі- та трицикліч-

- ними каркасними лігандами // Укр. хім. журн. 1997. 63 (10): 97.
64. Grafov A.V, Koval L.I., Traldi P., Catinella S., Battiston G. A., Zanella P. Mass-spectrometric study of some zirconocene and hafnocene dialcoholates containing a norbornane moiety // Rapid commun. Mass-Spectrom. 1996. **10** : 1758.
65. Grafov A.V., Traldi P., Koval L.I., Battiston G.A. Fragmentation patterns of zircono- and hafnocene dialcoholates containing menthane and bicyclo [3.1. 1] heptane moieties // Rapid commun. Mass-Spectrom. 1998. **12**: 1281.
66. Графов А. В., Брага Ф., Коваль Л. И., Мазуренко Е. А., Баттистон Дж. А. ЯМР-спектры и стереохимические особенности комплексов цирконо- и гафноцена с адамантолами // Укр. хім. журн. 1998. 64 (7): 3.
67. Волков С. В. Научные направления и достижения в области физико-неорганической химии // Укр. хім. журн. 2004. 70: 9.
68. Буряк М. І., Волков С. В. Низькотемпературний синтез металевих наночастинок та наногетероструктур родію із комплексів в органічних розчинниках // Укр. хім. журн. – 2012. 78 (7) : 32.
69. Волков С. В. Избранные заметки и зарисовки современной химии. К.: Издат.-полиграф. центр «Киевский университет», 2015. – 191 с.
70. Волков С. В., Железнова Л. И., Мазуренко Е. А. // Укр. хім. журн. 1977. **43** (3): 289.
71. Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А., Волков С. В., Маслов В. Г. // Теорет. и эксп. химия. 1978. **15**(2): 220.
72. Бублик Ж. Н., Мазуренко Е. А., Волков С. В. // Укр. хім. журн. 1978. **44** (11): 1214.
73. Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А., Волков С. В. // Журн. структур. химии. 1980. **21**(2): 168.
74. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I., Mechanism and kinetics of high-dispersed metals and oxides powders formation by use volative metal chelates // Electrochem. Soc. Proc. 1997. **97** (25): 216.
75. Мазуренко Е. А., Герасимчук А. И. Механизм и кинетика образования высокодисперсных порошков металлов и их оксидов в процессах CVD // Укр. хім. журн. 1999. **65** (6) : 83.
76. Городыский А. В., Мазуренко Е. А., Назаренко В. В., Врочинский С. Л. Способ термической обработки железо-углеродистых сталей/// Авт. свид. N1453904, от 8 октября 1988 г.
77. Врочинский С. Л., Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А., Медведев А. М. Перспективы применения химического осаждения из газовой фазы координационных соединений металлов в порошковой металлургии: сб. Металлургия XXI века состояние и стратегия развития. Алматы, 2006: 48.
78. Врочинський С. Л., Герасимчук А. І., Мазуренко Є. А., Медведев А. М., Моляр А. Г. Утворення технологічних захисних покриттів хімічним осадженням з газової фази // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2006. (5): 51.
79. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Trunova E. Spectroscopis and Thermal Study of Mixed Ligand Complexes of Cobalt (II) with β -Diketones and Pyrazinamide. J.Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2018. **672** (3): 123. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542114>;
80. Железнова Л. І., Слюсарчук Л. І., Іваха Н. Б., Кулешов С. В., Трунова О. К. Синтез та дослідження ацетилацетонатного гетероядерного комплексу Nd(III) та Ni(II) як прекурсору для отримання складнооксидних структур. // Укр. хім. журн. 2019. **85** (8): 83. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.8.2019.83-93>.
81. Мазуренко Е. А., Дорошенко М. Н., Гера-

- симчук А. И. Кремниевые и германиевые нанотрубки: синтез, свойства и моделирование // Укр. хим. журн. 2008. **74** (11): 3.
82. Дорошенко М. М., Железнова Л. И., Трачевский В. В., Мазуренко Е. А. Синтез и свойства дигидроксо-бис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионата германия (IV) прекурсора наноструктур // Укр. хим. журн. 2012. **78** (12): 94.
83. *Gerasimchuk A.I. Doroschenko M.M., Mazurenko Y.A.* Formation of Nanostructured Surfaces And Nanotubes By Chemical Vapor Deposition. // *Nanoclusters and Nanostructured Surfaces* Edited by Asok K. Ray. Stevenson. Ranch, CA: American Scientific Publishers, Valencia, California, USA. 2010. 449.
84. Дорошенко М. Н., Железнова Л. И., Мазуренко Е. А. RF PE MOCVD-синтез и морфологические характеристики германиевых наночастиц // Укр. хим. журн. 2012. **78** (8): 75.
85. Железнова Л. И. Трунова О. К., Слюсарчук Л. И., Роговцов О. О. Спосіб одержання летких гетерометалічних гексафторацетилацетонатних комплексів індію з перехідними металами. Патент на корисну модель, 2016 р., МПК C01G 15/00, 3/00, 51/00, 9/00, 99/00.
86. Железнова Л. И., Слюсарчук Л. И., Трунова Е. К. Гетерофазный синтез биметаллических гексафторацетилацетонатных комплексов индия с переходными металлами // Укр. хим. журн. 2016 **82** (4): 69.
87. Бережницкая А. С., Савченко И. А., Трунова Е. К., Роговцов А. А., Иваха Н. Б. Новые прекурсоры для получения наноматериалов на основе комплекса неодима. // ДАН. – 2012. (11): 132.
88. Savchenko I., Berezhnytska O., Smola S., Fedorov Ya., Ivaha N., Trunova E. Novel electroluminescent materials on polymer metal complexes // *Functional materials*. 2012. **19** (4): 551.
89. Ефрюшина Н. П., Трунова Е. К., Русакова Н. В., Смола С. С., Бережницкая А. С., Фадеев Е. Н. Новые типы нанокompозитных систем полифункционального действия на основе лантанидсодержащих излучателей. «Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине»: кол. монография под ред. А. Г. Наумовца. К.: Академперіодика, 2014. 668 с.
90. Savchenko I., Berezhnytska O., Trunova O., Fedorov Ya. Etc. Monomer and metalopolymer compounds of Tb(III) as precursors for OLEDs. *Applied Nanoscience*, 2018, DOI 10.1007/s13204-018-0736-6.
91. Трунова О. К., Бережницка О. С., Федоров Я. В., Русакова Н. В., Смола С. С. Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів Sm (III) з ненасиченими β-дикетонами. // *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. (4): 163. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-125-4-163-171>.
92. Трунова Е. К., Тананаева Н. Н., Костромина Н. А., Мазуренко Е. А. Биядерные цитратные комплексы железа (III). // Укр. хим. журн. 1993. **59** (8): 787.
93. Трунова Е. К., Роговцов А. А., Мазуренко Е. А., Макотрик Т. А., Штеменко Н. И. Фотохимическая активность комплексов Mn(II) с этилендиаминдиантарной кислотой. // Укр. хим. журн. 2001. **67** (1) : 7.
94. Осадчая Е. В., Трунова Е. К. Смешанно-лигандные биметалльные комплексонаты меди (II) и кобальта(II) / Е. В. Осадчая, Е. К. Трунова // Укр. хим. журн. 2008. **74** (3) : 3.
95. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly[(bis((R,S)-Ethylenediamin-N,N-disuccinato)-di-cobalt(III) disodium) tetrahydrate.// *Acta Crystall. Section E*: –2011. **67** (11): 1547.

96. Трунова Е. К. Закономерности комплексообразования 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой в растворах. // Укр. хим. журн. 2013. (79). № 11. С. 4–12.
97. Трунова О. К., Макотрик Т. О., Мазуренко Є. А., Роговцов О. О. Використання кормової добавки «Анімофер» для годівлі сільськогосподарських тварин // Науковий вісник НАУ. 2004. (79): 140.
98. Шадчина Т. М., Прядкина Г. О., Трунова О. К. Антихлорозні властивості комплексонатів мікроелементів (заліза та міді) // Физиология и биохимия культурных растений. 2008. **40** (5): 435.
99. Застосування комплексонату $K_2Zn(edds)_2 \cdot H_2O$ як радіозахисної сполуки. І. М. Гудков, В. В. Груша, О. К. Трунова. Патент на корисну модель № 46569, Україна, МПК (2009) G21F9/00 C05D 11/00. Заяв. № u200907568 17.07.2009. Опубл. 25.12.2009. Бюл. № 24. 3 с.
100. Костромина Н. А., Крятова О. П., Трачевский В. В., Герасимчук А. И. ЯМР-исследование и компьютерное моделирование структур гетероядерных комплексов бора с оксиэтилидендифосфоновой кислотой и цинком. // Укр. хим. журн. 1997. **63** (10): 90.
101. Костромина Н. А., Левчук О. В., Трачевский В. В. Гетероядерные комплексы кальция и стронция с оксиэтилидендифосфоновой кислотой и бором // Укр. хим. журн. 2000. **66** (7): 9.
102. Костромина Н. А., Крятова О. П., Малетин Ю. А. Комплексные соединения металлов с борсодержащими лигандами // Укр. хим. журн. 2000. **66** (12): 67.
103. Трунова Е. К., Васин А. В., Мазуренко Е. А., Мельник О. В. Синтез и исследование галогенсодержащих этилендиамин-S,S'-ди-сукцинатов платины (II) // Доповіді НАН України. 2004. (2): 161.
104. Трунова Е. К., Роговцов А. А. Комплексообразование в системе Ce(III)–этилендиаминдиантарная кислота. // Укр. хим. журн. – 2006. **72** (12): 74.
105. Трунова Е. К., Федоров Я. В., Подгаевская Т. П. Комплексонаты Ca(II) на основе стереоизомеров этилендиаминдиантарной кислоты. // Укр. хим. журн. 2004. **70** (9): 28.
106. Шовкова Г. В., Трунова О. К., Гудима А. О. Синтез та дослідження комплексоутворення нового фосфоровмісного комплексону з 3d-металами. // Укр. хім. журн. 2010. **76** (8): 79.
107. Трунова О. К., Шовкова Г. В., Гудима А. О., Макотрик Т. О. та ін. Комплекси міді (II) з біс(фосфометил)аміноянтарною кислотою // Укр. хім. журн. 2015. **81** (7): 38.
108. 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-(Phosphonomethyl-amino)succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural, and Magnetic Properties. // Inorg. Chem. 2013. **52** (13): 7467.
109. Трунова О. К., Русакова Н. В., Шовкова Г. В., Гайдай Я. М. Синтез та дослідження гетерометалічних комплексів Nd(III) та Zn(II) з етилендіаміндиантарною кислотою // Укр. хім. журн. 2014. **80** (3): 3.
110. Трунова Е. К., Бережницкая А. С., Макотрик Т. А. Бигетероядерные комплексы 3d- металлов с этилендиаминдиантарной кислотой // Укр. хім. журн. 2017. **83** (11): 3.
111. Трунова О. К., Міщенко А. М., Макотрик Т. О. Синтез та спектральні характеристики гетерометалічних комплексів Pr(III) із Zn(II), Co(II) на основі етилендіамінтетраоцтової та етилендіаміндиантарної кислот // Укр. хім. журн. 2021. **87** (3): 3. [https://doi: 10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17](https://doi:10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17).
112. Трунова О. К., Шовкова Г. В., Гайдай Я. М., Русакова Н. В., Макотрик Т. О., Григорашева І. М. Синтез, фізико-хімічні властивості

- комплексів Gd(III) і Dy(III) з етилендіаміндіантарною кислотою // Укр. хім. журн. 2015. **81** (5): 22.
113. Пехньо В. І. Халькогенхлоридні комплекси платинових металів (синтез, будова, властивості, використання): автореферат дис. ... докт. хім. н. Київ, 1997.
114. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Efficient transesterification of ethylacetate with higher alcohols without catalysts // Tetrahedron Letters. 2008. **49** (10): 1645 (doi: 10.1016/j.tetlet.2008.01018).
115. Koval L.I., Dzyuba V.I., Bon V.V., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium (II) with β -ketoesters of higher alcohols // Polyhedron. 2009. **28**: 2698. (doi:10.1016/j.poly.2009.05.034).
116. Штоквиш О. О., Коваль Л. І., Пехньо В. І. Синтез та дослідження комплексів кобальту(II) з естерами ацетоектової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів // Укр. хім. журн. 2015. **81** (12): 92.
117. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo-molybdenum (VI) bis(hydroxamato) complexes // Polyhedron. 2010. **29**: 2900. (doi:10.1016/j.poly.2010.07.014).
118. Dzyuba V.I., Koval L.I., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. N-Hydroxyhomoazaadamantanone and its complexes with dioxomolybdenum(VI) and copper(II): synthesis and structure // J. Coordination Chemistry 2014. **67** (8): 1437. (<http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.910598>).
119. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamato)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure // Polyhedron 2020. **180**: 114421. (<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114421>).
120. Коваль Л. І., Дзюба В. І., Ільницька О. Л., Пехньо В. І., Міщук О. О. Координаційні сполуки металів життя та біолігандів як модельні добавки до екобезпечних мастильних композицій // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2015. **6** (1): 147.
121. Міщук О. О., Коваль Л. І., Дзюба В. І., Пехньо В. І. Особливості біс-хелатних комплексів магнію(II), як екологічно безпечних високоефективних змащувальних добавок нового покоління, в аспектах механохімії сталевих поверхні // Допов. Нац акад. наук Укр. – 2020. (6): 83. (<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.083>).
122. Царик Н. В., Козачкова А. Н., Костромина Н. А., Пехньо В. І. Определение состава и констант образования комплексов палладия с оксиэтилидендифосфоновой кислотой // Укр. хим. журн. 2006. **72** (1): 19.
123. Козачкова А. Н., Царик Н. В., Костромина Н. А., Пехньо В. І. Взаимодействие цис-диаминдихлоропалладия(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой. // Укр. хим. журн. 2007. **73** (3): 15.
124. Царик Н. В., Козачкова А. Н., Трачевский В. В., Роженко А. Б., Пехньо В. І. Комплексы палладия(II) с 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислотой. // Корд. Химия. 2008. **34** (7): 500.
125. Козачкова А. Н., Царик Н. В., Пехньо В. І., Толсторожев Г. Б., Скорняков И. В. Комплексообразование палладия(II) с метиленидифосфоновой кислотой. // Укр. хим. журн. 2012. **78** (3): 15.
126. Козачкова А. Н., Дудко А. В., Царик Н. В., Трачевский В. В., Роженко А. Б., Пехньо В. І. Взаимодействие K_2PdCl_4 с аминокислотами // Жур. неорган. хим. 2011. **56** (9): 1571.
127. Козачкова А. Н., Дудко А. В., Царик Н. В., Трачевский В. В., Роженко А. Б., Пехньо В. І. Различные способы координации аминокислот в комплексах

- с палладієм(II). // Корд. химия. 2011. – 37 (12): 943.
128. Козачкова А. Н., Царик Н. В., Трачевский В. В., Лаврик Р. В., Пехньо В. И. Комплексообразование дихлор(этилендиамин)палладия(II) с метилендифосфоновой кислотой // Укр. хим. журн. 2018. **84** (9): 3.
129. Kozachkova O.M., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Trachevskiy V.V., Rozhenko A.B., Dyakonenko V.V. / Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium (II) with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid. // Inorganica Chimica Acta. 2018. **474**: 96.
130. Дудко А. В., Царик Н. В., Козачкова А. Н., Пехньо В. И. Взаимодействие палладия(II) с 1-аминоэтилендифосфоновой кислотой. // Укр. хим. журн. 2008. **72** (7): 12.
131. Пехньо В. И., Козачкова О. М., Царик Н. В., Куценко И. П., Трачевский В. В., Шарикина Н. И., Толсторожев Г. Б. Особливості комплексоутворення паладію(II) з бісфосфоновими кислотами. // Укр. хим. журн. 2014. **80** (7–8): 23.
132. Дудко А. В., Бонь В. В., Козачкова А. Н., Царик Н. В., Пехньо В. И. Синтез и структура 1-аминоэтилендифосфоновой кислоты. // Укр. хим. журн. 2008. **72** (10): 104.
133. Bon V.V., Dudko A.V. Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. Oxonium ammonio(cyclopropyl)methylenebis(hydrogenphosphonate) monohydrate. // Acta Cryst. 2008. **E64**: 2344.
134. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I./Oxonium (dihydrogen 1-aminoethane-1,1-diyl)diphosphonato-2N,O)[hydrogen (1-amino-1-phosphonoethyl)phosphonato-2N,O]palladium(II) trihydrate. // Acta Cryst. 2010. **E66**: 170.
135. Babaryk A.A., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. Binary salt of Pd(II) complex with (phosphonomethyl)phosphonic (medronic) acid comprising "handbell"-like $[Pd(\mu-CH_2(PO_3)_2)_3]$ units. // Acta Cryst. 2012. **C68**: 242.
136. Kutsenko I.P., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Rusanova J.A. Poly[[tri-1-aqua-dodecaaquatris(μ 3-1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonato)tricalcium(II)tripalladium(II)] pentahydrate]. // Acta Cryst. – 2014. **E70**: 291.
137. Пехньо В. И., Козачкова А. Н., Царик Н. В., Куценко И. П., Шарыкина Н. И., Григорьева Т. И., Лукьянова Н. Ю., Тодор И. Н., Чехун В. Ф. Противоопухолевые, малотоксичные, адресной доставки, широкого спектра действия, наноразмерные фосфонаты палладия(II) потенциальные лекарственные субстанции // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол.: А. Г. Наумовец (глав. ред.); НАН Украины. К.: Академперіодика. 2014. 486.
138. Толсторожев Г. Б., Бельков М. В., Скорняков И. В., Пехньо В. И., Козачкова А. Н., Царик Н. В., Куценко И. П., Шарыкина Н. И. Методы инфракрасной спектроскопии в контроле химиотерапии онкологической патологии комплексами палладия. // Оптика и спектроскопия. 2014. **117** (5): 876.
139. Рибачук Л. М. Синтез, властивості, будова координаційних сполук Ru(III) з гідразонами саліцилового альдегіду: автореферат дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2005.
140. Бонь В. В. Синтез, будова, властивості координаційних сполук Rh(III) та Pd(II) з ароматичними похідними саліцилальдімів та карботіоамідів: автореферат дис. ... канд. хім. н. Київ, 2007.
141. Жолоб О. О. Координаційні сполуки перехідних металів з похідними гідроксиімінооцтової кислоти і карботіоамідів. Синтез, будова, біоактивність, аналітичні форми: автореферат дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2015.
142. Реніч Г. Г. Синтез, будова та спектральні

- характеристики комплексів Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) з похідними тіосечовини, гідразонів та тіосемикарбазонів: автореферат дис. ... канд. хім. н. Київ, 2016.
143. Орисик С. І. Координаційна хімія ряду 3d-, 4d-металів з амбідентатними функціонально заміщеними гідрازیдами, імінами та карботіоамідами: автореферат дис. ... д-ра хім. н. Київ, 2017.
144. Боровик П. В. Синтез, будова та властивості координаційних сполук Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II) та Ag(I) з N-алілзаміщеними карботіоамідами: автореферат дис. ... канд. хім. н. Київ, 2021.
145. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-Hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or proligand: Synthesis, crystal structures and analytical application. // Polyhedron. 2013. **51**: 211.
146. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovski Yu.L., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Staninets V.I., Vovk M.V. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide // Inorganica Chimica Acta. 2012. **382**: 127.
147. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Vovk M.V. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn(II) complexes with N-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide // Polyhedron. 2012. **38**: 15.
148. Orysyk S.I., Repich G.G., Bon V.V., Dyakonenko V.V., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Shishkin O.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as ligand: Synthesis, crystal structures and spectral characteristics // Inorganica Chimica Acta. 2014. **423**: 496.
149. Orysyk S.I., Zholob O.O., Bon V.V., Nikulina V.V., Orysyk V.V., Nikolaienko T.V., Garmanchuk L.V., Zborovskii Yu.L., Tolstanova G.M., Khranovskaya N.N., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel chelate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) derived from *anti*- and *syn*-isomers of 2-(2-aminothiazole-4-yl)-2-hydroxyiminoacetic acid with pro-/antiproliferative actions on endothelial cells // Polyhedron. 2015. **85**: 208.
150. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylychenko O.V., Storozhuk O.S., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π -coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability. // Journal of Inorganic Biochemistry. 2017. **168**: 98.
151. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H., Severynovska O.V., Zborovskii Yu. L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag (I) π -coordination polymeric complexes based on N-allylmorpholine-4-carbothioamide // J. Molecular Structure. 2020. **1208**: 127866.
152. Borovyk P.V., Orysyk S.I., Repich H.H., Likhanov A.F., Mishchenko A.M., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Palchikovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Spectral characteristics and cytostatic effect of Pd(II) and Pt(II) carbothioamide π -complexes on *Allium Cepa* L Meristem cells. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2020. (3): 34.
153. Боровик П. В., Літвінчук М. Б., Бентя А. В., Орисик С. І., Зборовський Ю. Л., Орисик В. В., Пехньо В. І., Вовк М. В. Синтез та спектральні характеристики комплексів

Ru(III,II), Rh(III) і Pd(II) з N-алілтіоамідами і продуктами їх протоно- та йодоциклізації // Укр. хім. журн. 2020. **86** (4): 63.

REFERENCE

54. Kostromina N.A., Kumok V.N., Skorik N.A. *Chemistry of coordination compounds*. Moscow: Higher school, 1990 [in Russian].
55. Kostromina N.A., Voloshin Ya.Z., Nazarenko A.Yu. *Clathrochelates: synthesis, structure, properties*. Kyev: Naukova dumka, 1992 [in Russian].
56. Subbotin N.B., Tomilova L.G., Kostromina N.A., Lukyanets E.A. Phthalocyanines and related compounds. XXVIII. Synthesis and spectral-electrochemical study of rare-earth monophthalocyanines. *Russian J. General Chemistry*. 1986. **56** (2): 397.
57. Subbotin N.B., Tomilova L.G., Chernykh, E.V., Kostromina N.A., Lukyanets E.A. Synthesis of unsymmetrical diphthalocyanines of rare earth elements. *Russian J. General Chemistry*. 1986. **56** (1): 232.
58. Nemykin V.N., Tsivadze A.Yu., Subbotin N.B., Kostromina N.A., Volkov S.V. Synthesis and Spectra of the Mixed-Ligand Monophthalocyanine Complexes of Rare-Earth Elements with Bidentate Oxygen-Containing Ligands. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1996. **22** (4): 297.
59. Nemykin V.N., Volkov S.V. Mixed-Ligand Complexes of Lanthanides with Phthalocyanine and Its Analogues: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2000. **26** (6): 436.
60. Nemykin V.N., Mironkzh T.I., Zub V. Ya., Volkov S.V. Chemiochromism of mixed-ligand phthalocyanine complexes of lanthanides containing phthalocyanine radical cation. *Ukr. Chem. J.* 1998. **64** (10): 75.
61. Nemykin V.N., Kostromina N.A., Subbotin N.B., Volkov S.V. // Synthesis and physico-chemical properties of highly soluble tetra-tert-butyl-2,3-naphthalocyanine complexes of lanthanides. *Russian Chemical Bulletin*. 1996. (1): 99.
62. *Institute of General and Inorganic Chemistry*. (Kyiv: Naukova dumka, 1993) [in Ukrainian].
63. Grafov A.V. Features of the establishment of metallocene complexes with tricyclic framework ligands. *Ukr. Chem. J.* 1997. **63** (10): 97.
64. Grafov A.V., Koval L.I., Traldi P., Catinella S., Battiston G. A., Zanella P. Mass-spectrometric study of some zirconocene and hafnocene dialcoholates containing a norbornane moiety. *Rapid commun. Mass-Spectrom.* 1996. **10**: 1758 .
65. Grafov A.V., Traldi P., Koval L.I., Battiston G.A. Fragmentation patterns of zircono- and hafnocene dialcoholates containing menthane and bicyclo [3.1. 1] heptane moieties. *Rapid commun. Mass-Spectrom.* 1998. **12**: 1281.
66. Grafov A.V., Braga F., Koval L.I., Mazurenko E.A., Battiston J.A. NMR spectra and stereochemical characteristics of complexes of zircon- and hafnocene with adamantanol. *Ukr. Chem. J.* 1998. **64** (7): 3.
67. Volkov S.V. Scientific directions and achievements in the field of physical and inorganic chemistry. *Ukr. Chem. J.* 2004. **70** (7): 9.
68. Buryak M.I., Volkov S.V. Low-temperature synthesis of metal nanoparticles and nanoheterostructures of rhodium and from complexes in organics. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (7): 32.
69. Volkov S.V. *Selected notes and sketches of modern chemistry*. Kyiv: Publishing and Printing Center "Kyiv University", 2015.
70. Volkov S.V., Zheleznova L.I., Mazurenko E.A. Electronic absorption spectra of Co (II) divitinate in the gas phase. *Ukr. Chem. J.* 1977. **43** (3): 289.

71. Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Volkov S.V., Maslov V.G. Calculation of the electronic structure of β -diketonate complexes of nickel, copper and zinc by the CNDO method. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1978. **15**(2): 220.
72. Bublik Zh.N., Mazurenko E.A., Volkov S.V. Chromatographic method for determining the vapor pressure of coordination compounds of metals. *Ukr. Chem. J.* 1978. **44** (11): 1214.
73. Volkov S.V., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A. Study of the geometric and electronic structure of pentadione-2,4, 1,1,1-trifluoropentanedione-2,4, 1,1,1,5,5,5-heskafluoropentanedione-2,4, and lithium-pentanedione-2, 4 by the method CNDO. // *Russian J. Structural Chemistry*. 1980. **21** (2): 168.
74. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. Mechanism and kinetics of high-dispersed metals and oxides powders formation by use volatile metal chelates. *Electrochem. Soc. Proc.* 1997. **97** (25): 216.
75. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. Mechanism and kinetics of the formation of highly dispersed powders of metals and their oxides in CVD processes. *Ukr. Chem. J.* 1999. **65** (6): 83.
76. Gorodysky A.V., Mazurenko E.A., Nazarenko V.V., Vrochinsky S.L. *Method of heat treatment of iron-carbon steels* // Avt. svid. USSR №. 1453904, dated October 8, 1988.
77. Vrochinsky S.L., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Medvedev A.M. Prospects for the use of chemical vapor deposition of metal coordination compounds in powder metallurgy. *Collection of Metallurgy of the XXI century - the state and development strategy of Almaty*. 2006. 48.
78. Vrochinsky S.L., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Medvedev A.M., Moliar A.G. Establishment of technological pokriti in chemical precipitation from the gas phase. *Physical and chemical mechanics of materials.*, 2006. (5): 51.
79. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Trunova E. Spectroscopis and Thermal Study of Mixed Ligand Complexes of Cobalt (II) with β -Diketones and Pyrazinamide. *J.Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. **672** (3): 123. (<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542114>).
80. Zheleznova L.I., Slyusarchuk L.I., Ivaha N.B., Kuleshov S.V., Trunova O.K. Synthesis of the synthesis of an acetylacetonate heteronuclear complex Nd (III) and Ni (II) as a precursor for the removal of folding oxide structures. *Ukr. Chem. J.* 2019. **85** (8): 83. (<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.8.2019.83-93>).
81. Mazurenko E.A., Doroshenko M.N., Gerasimchuk A.I. Silicon and germanium nanotubes: synthesis, properties and modeling. *Ukr. Chem. J.* 2008. **74** (11): 3.
82. Doroshenko M.M., Zheleznova L.I., Trachevsky V.V., Mazurenko E.A. Synthesis and properties of germanium (IV) dihydroxo-bis-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate – a precursor of nanostructures. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (12): 94.
83. Gerasimchuk A.I. Doroshenko M.M., Mazurenko Y.A. Formation of Nanostructured Surfaces And Nanotubes By Chemical Vapor Deposition. *Nanoclusters and Nanostructured Surfaces*. (American Scientific Publishers, Valencia, California, USA, 2010): 449.
84. Doroshenko M.N., Zheleznova L.I., Mazurenko E.A. RF PE MOCVD synthesis and morphological characteristics of germanium nanoparticles. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (8): 75.
85. Zheleznova L.I., Trunova O.K., Slyusarchuk L.I., Rogovtsov O.O. Method of producing volatile heterometallic hexafluoroacetyl-acetonate complexes of indium with transition metals. Utility model patent №119253, Ukraine, Publ. 25/09/2017, Bull. № 18.
86. Zheleznova L.I., Slyusarchuk L.I., Trunova

- E.K. Heterophase synthesis of bimetallic hexafluoroacetylacetonate complexes of indium with transition metals. *Ukr. Chem. J.* 2016. **82** (4): 69.
87. Berezhnitskaya A.S., Savchenko I.A., Trunova E.K., Rogovtsov A.A., Ivaha N.B. New precursors for nanomaterials on the base of a neodymium complexes. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2012. (11): 132. (<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/84790>).
88. Savchenko I., Berezhnitska O., Smola S., Fedorov Ya., Ivaha N., Trunova E. Novel electroluminescent materials on polymer metal complexes. *Functional materials*. 2012. **19** (4): 551.
89. Efryushina N.P., Trunova E.K., Rusakova N.V., Smola S.S., Berezhnitskaya A.S., Fadeev E.N. New types of polyfunctional nanocomposite systems based on lanthanide-containing emitters. Collective monograph, ed. A.G. Naumovets *Nanoscale systems and nanomaterials: research in Ukraine*. Kyev: Academperiodica, 2014: 668.
90. Savchenko I., Berezhnitska O., Trunova O., Fedorov Ya. Monomer and metalopolymer compounds of Tb(III) as precursors for OLEDs. *Applied Nanoscience*. 2018. DOI 10.1007/s13204-018-0736-6.
91. Trunova O.K., Berezhnitska O.S., Fedorov Ya.V., Rusakova N.V., Smola S.S. Spectral-luminescent properties of Sm(III) complexes with unsaturated β -diketones. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. (4): 163. (<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-125-4-163-171>).
92. Trunova E.K., Tananaeva N.N., Kostromina N.A., Mazurenko E.A. Binuclear citrate iron (III) complexes. *Ukr. Chem. J.* 1993. **59** (8): 787.
93. Trunova E.K., Rogovtsov A.A., Mazurenko E.A., Makotrik T.A., Shtemenko N.I. Photochemical activity of Mn (II) complexes with ethylenediaminedisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2001. – **67** (1): 7.
94. Osadchaya E.V., Trunova E.K. Mixed-ligand bimetal complexonates of copper (II) and cobalt (II). *Ukr. Chem. J.* 2008. **74** (3): 3.
95. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly [(bis((R,S)-Ethylenediamin-N,N-disuccinato)-di-cobalte(III) disodium) tetrahydrate. *Acta Crystall. Section E*. 2011. **67** (11): 1547.
96. Trunova E.K. Regularities of the complexation of 3d-metals with ethylenediaminedisuccinic acid in solutions. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79** (11): 4.
97. Trunova O.K., Makotrik T.O., Mazurenko E.A., Rogovtsov O.O. Use of Animofer feed additive for feeding farm animals. *Scientific Bulletin of NAU*. 2004. (79): 140.
98. Shadchina T.M., Pryadkina G.O., Trunova O.K. Antichlorotic properties of trace elements of trace elements (iron and copper). *Physiology and biochemistry of cultivated plants*. 2008. **40**, (5): 435.
99. Gudkov I.M., Grusha V.V., Trunova O.K. Use of $K_2Zn(edds) \cdot 2H_2O$ complexate as a radioprotective compound. Utility model patent № 46569, Ukraine, Publ. 12/25/2009, Bull. № 24.
100. Kostromina N.A., Kryatova O.P., Trachevsky V.V., Gerasimchuk A.I. NMR research and computer modeling of the structures of heteronuclear boron complexes with oxyethylidene diphosphonic acid and zinc. *Ukr. Chem. J.* 1997. **63** (10): 90.
101. Kostromina N.A., Levchuk O.V., Trachevsky V.V. Heteronuclear complexes of calcium and strontium with oxyethylidene diphosphonic acid and boron. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (7): 9.
102. Kostromina N.A., Kryatova O.P., Maletin Yu.A. Complex compounds of metals with boron-containing lands. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (12): 67.
103. Trunova E.K., Vasin A.V., Mazurenko E.A.,

- Melnik O.V. Synthesis and study of halogenated ethylenediamine-S, S'-disuccinates of platinum (II). *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2004. (2): 161.
104. Trunova E.K., Rogovtsov A.A. Complexation in the system Ce(III)- ethylenediaminedisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2006. **72** (12): 74.
105. Trunova E.K., Fedorov Ya.V., Podgaevskaya T.P. Ca (II) complexonates based on ethylenediaminadisuccinic acid stereoisomers. *Ukr. Chem. J.* 2004. **70** (9): 28.
106. Shovkova G.V., Trunova O.K., Gudima A.O. Synthesis and research of complex formation of a new phosphorus-containing complex with 3d metals. *Ukr. Chem. J.* 2010. **76** (8): 79.
107. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gudima A.O., Makotrik T.O. Copper (II) complexes with bis (phosphonomethyl) aminosuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (7): 38.
108. 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-(Phosphonomethyl-amino)succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 2013. **52** (13): 7467.
109. Trunova O.K., Rusakova N.V., Shovkova G.V., Gaidai Ya.M. Synthesis and study of heterometallic complexes of Nd (III) and Zn (II) with ethylenediaminadisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80** (3): 3.
110. Trunova E.K., Berezhnitskaya A.S., Makotrik T.A. Biheteronuclear complexes of 3-d metals with ethylenediaminedisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2017. **83** (11): 3.
111. Trunova O.K., Mishchenko A.M., Makotrik T.O. Synthesis and spectral characteristics of heterometallic complexes of Pr(III) with Zn(II), Co(II) based on ethylenediamine-tetraacetic and ethylenediaminadisuccinic acids. *Ukr. Chem. J.* 2021. **87** (3): 3.
[https:// doi: 10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17](https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17)
112. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gaidai Ya.M., Rusakova N.V., Makotrik T.O., Grigorasheva I.M. Synthesis, physicochemical properties of complexes of Gd (III) and Dy (III) with ethylenediaminadisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (5): 22.
113. Pekhnyo V.I. Chalcogen chloride complexes of platinum metals (synthesis, structure, properties, use). Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 1997) [in Ukrainian].
114. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Efficient transesterification of ethylacetate with higher alcohols without catalysts. *Tetrahedron Letters*. 2008. **49** (10): 1645.
[doi: 10.1016/j.tetlet.2008.01018](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.01018).
115. Koval L.I., Dzyuba V.I., Bon V.V., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium (II) with β -ketoesters of higher alcohols // *Polyhedron*. – 2009. **28**: 2698. [doi:10.1016/j.poly.2009.05.034](https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.034).
116. Shtokvysh O.O., Koval L.I., Pekhno V.I. Synthesis and research of cobalt (II) complexes with esters of acetoacetic acid of primary, secondary and tertiary alcohols. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (12): 92.
117. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo-molybdenum (VI) bis(hydroxamato) complexes. *Polyhedron*. 2010. **29**: 2900.
[doi:10.1016/j.poly.2010.07.014](https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.07.014).
118. Dzyuba V.I., Koval L.I., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. N-Hydroxyhomoazaadamantanone and its complexes with dioxomolybdenum(VI) and copper(II): synthesis and structure. *J. Coord. Chem.* 2014. **67** (8): 1437. (<http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.910598>).
119. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamato)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure. *Polyhedron*. 2020. **180**: 114421.
(<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114421>).

120. Koval L.I., Dziuba V.I., Ilnytska O.L., Pekhno V.I., Mishchuk O.O. Coordination compounds of life metals and bioligands as model additions to environmentally friendly lubricating compositions. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2015. **6** (1): 147.
121. Mishchuk O.O., Koval L.I., Dziuba V.I., Pekhno V.I. Features of bis-chelate complexes of magnesium (II), as environmentally friendly high-performance lubricating additives of new generation, in aspects of mechanochemistry of steel surface. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2020. (6): 83. (<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.083>).
122. Tsarik N.V., Kozachkova A.N., Kostromina N.A., Pehnyo V.I. Determination of the composition and constants of formation of palladium complexes with oxyethylidenediphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2006. **72** (1): 19.
123. Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Kostromina N.A., Pehnyo V.I. Interaction of cis-diamine dichloropalladium (II) with oxyethylidenediphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2007. **73** (3): 15.
124. Tsarik N.V., Kozachkova A.N., Trachevsky V.V., Rozhenko A.B., Pekhnio V.I. Palladium (II) complexes with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid. *Russian J. Coordination Chemistry*. 2008. **34** (7): 500.
125. Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Pekhnio V.I., Tolstozheev G.B., Skorniyakov I.V. Complexation of palladium (II) with methylene diphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (3): 15.
126. Kozachkova A.N., Dudko A.V., Tsarik N.V., Trachevsky V.V., Rozhenko A.B., Pekhnio V.I. Interaction of K_2PdCl_4 with aminoalkyl diphosphonic acids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2011. **56** (9): 1571.
127. Kozachkova A.N., Dudko A.V., Tsarik N.V., Trachevsky V.V., Rozhenko A.B., Pekhnio V.I. Various methods of coordination of aminoalkyldiphosphonic acids in complexes with palladium (II). *Russian J. Coordination Chemistry*. 2011. **37** (12): 943.
128. Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Trachevsky V.V., Lavrik R.V., Pekhnio V.I. Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium (II) with methylene diphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2018. **84** (9): 3.
129. Kozachkova O.M., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Trachevskyi V.V., Rozhenko A.B., Dyakonenko V.V. Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium (II) with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid. *Inorganica Chimica Acta*. 2018. **474**: 96.
130. Dudko A.V., Tsarik N.V., Kozachkova A.N., Pekhnio V.I. Interaction of palladium (II) with 1-aminoethylidene diphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2008. **72** (7): 12.
131. Pekhnio V.I., Kozachkova O.M., Tsarik N.V., Kutsenko I.P., Trachevsky V.V., Sharikina N.I., Tolstozheev G.B. Features of complexation of palladium (II) with bisphosphonic acids. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80** (7–8): 23.
132. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of 1-aminoethylidenediphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2008. **72** (10): 104.
133. Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. Oxonium ammonio(cyclopropyl) methylenebis(hydrogenphosphonate) monohydrate. *Acta Cryst.* 2008. **E64**: 2344.
134. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I. Oxonium (dihydrogen 1-aminoethane-1,1-diyl)diphosphonate-2N,O[hydrogen (1-amino-1-phosphonoethyl)phosphonate-2N,O]palladium(II) trihydrate. *Acta Cryst.* 2010. **E66**: 170.
135. Babaryk A.A., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. Binary salt of Pd(II) complex with (phosphonomethyl) phosphonic (medronic) acid comprising "handbell"-like $[Pd(\mu-CH_2(PO_3)_2)_3]$ units. *Acta Cryst.* 2012. **C68**: 242.

136. Kutsenko I.P., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Rusanova J.A. Poly[[tri-1-aqua-dodecaaquatris(μ_3 -1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonato)tricalcium(II)tripalladium(II)]pentahydrate]. *Acta Cryst.* 2014. **E70**: 291.
137. Pekhnyo V.I., Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Kutsenko I.P., Sharykina N.I., Grigorieva T.I., Lukyanova N.Yu., Todor I.N., Chekhun V.F. Antineoplastic, low-toxic, targeted delivery, broad-spectrum, nanosized palladium (II) phosphonates are potential medicinal substances. Collective monograph, ed. A.G. Naumovets *Nanoscale systems and nanomaterials: research in Ukraine*. Kyiv: Academperiodica, 2014: 486.
138. Tolstorozhev G.B., Belkov M.V., Skorniyakov I.V., Pekhnyo V.I., Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Kutsenko I.P., Sharykina N.I. Methods of infrared spectroscopy in the control of chemotherapy oncological pathologists with palladium complexes. *Optics and Spectroscopy*. 2014. **17** (5): 876.
139. Rybachuk L.M. Synthesis, properties, structure of coordination compounds of Ru (III) with hydrazones of salicylic aldehyde: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 20057). [in Ukrainian].
140. Bon V.V. Synthesis, structure, properties of coordination compounds of Rh (III) and Pd (II) with aromatic derivatives of salicylaldehydes and carbothioamides: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2007) [in Ukrainian].
141. Gholob O.O. Coordination compounds of transition metals with derivatives of hydroxyiminoacetic acid and carbothioamides. Synthesis, structure, bioactivity, analytical forms: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2015) [in Ukrainian].
142. Repich G.G. Synthesis, structure and spectral characteristics of complexes of Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II), Pt (II), Ag (I) with derivatives of thiourea, hydrazones and thiosemicarbazones : PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2016) [in Ukrainian].
144. Borovik P.V. Synthesis, structure and properties of coordination compounds Ru(III), Rh(I-II), Pd(II), Pt(II) and Ag(I) with N-allyl-substituted carbothioamides: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2021) [in Ukrainian].
145. Orsyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orsyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-Hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or proligand: Synthesis, crystal structures and analytical application. *Polyhedron*. 2013. **51**: 211.
146. Orsyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovskii Yu.L., Orsyk V.V., Pekhnyo V.I., Staninets V.I., Vovk M.M. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide. *Inorganica Chimica Acta*. 2012. **382**: 127.
147. Orsyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., Zborovskii Yu.L., Orsyk V.V., Vovk M.V. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn(II) complexes with N-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide. *Polyhedron*. 2012. **38**: 15.
148. Orsyk S.I., Repich G.G., Bon V.V., Dyakonenko V.V., Orsyk V.V., Zborovskii Yu.L., Shishkin O.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as ligand: Synthesis, crystal structures and spectral characteristics. *Inorganica Chimica Acta*. 2014. **423**: 496.
149. Orsyk S.I., Zholob O.O., Bon V.V., Nikulina V.V., Orsyk V.V., Nikolaienko T.V., Garmanchuk L.V., Zborovskii Yu.L., Tolstanova G.M., Khranovskaya N.N., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel chelate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) derived from *anti*- and *syn*-isomers of 2-(2-aminothiazole-4-yl)-2-hydroxyiminoacetic acid with pro-/antiproliferative

- actions on endothelial cells. *Polyhedron*. 2015. **85**: 208.
150. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylchenko O.V., Storozhuk O.S., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π -coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability. *J. Inorganic Biochemistry*. 2017 **168**: 98.
151. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H., Severynovska O.V., Zborovskii Yu. L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag (I) π -coordination polymeric complexes based on N-allyl-morpholine-4-carbothioamide. *J. Molecular Structure*. 2020. **1208**: 127866.
152. Borovyk P.V., Orysyk S.I., Repich H.H., Likhanov A.F., Mishchenko A.M., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Palchikovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Spectral characteristics and cytostatic effect of Pd(II) and Pt(II) carbothioamide π -complexes on *Allium Cepa* L Meristem cells. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. (3): 34.
153. Borovik P.V., Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Orysyk S.I., Zborovsky Y.L., Orysyk V.V., Pekhno V.I., Vovk M.V. Synthesis and spectral characteristics of complexes of Ru (III, II), Rh (III) and Pd (II) with N-allylthioamides and products of their proton and iodocyclization. *Ukr. Chem. J.* 2020. **86** (4): 63.

Стаття надійшла 07.12.2021.

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ДИВОЛЬФРАМАТ- ТА КАРБОНАТ-АНІОНІВ У ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ

І. А. Новоселова^{1}, С. В. Кулешов¹, А. О. Омельчук¹, В. М. Биков², О. М. Фесенко²*

¹Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

²Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ 03028, Україна

*e-mail: inessa_nov@ukr.net, sergiykuleshov@gmail.com

У роботі представлено результати досліджень, спрямованих на одержання карбідів вольфраму електрохімічним методом у хлоридних розплавах. Розраховано рівноважні потенціали розкладання вольфрам- і вуглецьвмісних сполук (Na_2WO_4 , MgWO_4 , $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 та CO_2). Для $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 та CO_2 теоретично розрахована різниця значень рівноважних потенціалів виділення вольфраму і вуглецю не перевищує 0,2 В, що дозволяє реалізувати електрохімічний синтез карбідів вольфраму в «термодинамічному» режимі. Здійснено вольтамперометричне дослідження парціального й сумісного електровідновлення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ та Li_2CO_3 на фоні розпавленої суміші NaCl-KCl (1:1 мол.%) під тиском CO_2 (0,1; 0,25; 1,0 МПа) за температури 750 °С. Визначено оптимальні умови (концентрації компонентів синтезу, густина струму та напруга на ванні) для електрохімічного синтезу карбіду вольфраму в системі, яку досліджують. Синтезовано композит складу WC/C напівсферичної морфології з високою питомою поверхнею до 140 м²/г.

Ключові слова: електровідновлення, електрохімічний синтез, електродні реакції, розплави солей, карбіди вольфраму.

ВСТУП. На сьогодні карбіди вольфраму широко використовують у різних промислових процесах, включаючи гетерогенний каталіз та електрохімічні джерела струму (паливні елементи) [1–5]. Для таких застосувань необхідно, щоб матеріали були хімічно та електрохімічно стабільними, стійкими до каталітичних отрут, мали високу електронну провідність і питому поверхню. Сучасні методи синтезу карбідів вольфраму (механосинтез, плазмохімічний метод,

електричний вибух провідника, самопоширювальний високотемпературний синтез) дозволяють одержувати матеріали з необхідними властивостями, але мають певні недоліки: вони є багатадійними, енерговитратними, вимагають дорогих прекурсорів і використання складного устаткування, тривалих та складних стадій очищення кінцевого продукту від середовища синтезу. Перспективним є метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС).

Вперше порошки карбідів вольфраму (молібдену) за цим методом синтезували J.L. Andrieux та G. Weiss у 1948 році із розплаву $\text{LiF}-\text{BaF}_2-\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{MeO}_3$ (де $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) [6]. Температура синтезу складала 800°C , щоб запобігти розкладанню карбонату, який виступав у ролі джерела вуглецю. Згідно з [6], у 1965 році H.J. Heinen, C.L. Barber та D.H. Baker із розплавів $\text{KCl}-\text{KF}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ та $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Na}_2\text{CO}_3$ одержали суміш $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}/\text{W}/\text{C}$. У їхніх дослідженнях джерелом вольфраму слугував WO_3 , а вуглецю – графітовий анод. Подальший розвиток ВЕС карбідів був пов'язаний з його теоретичним обґрунтуванням і реалізацією на практиці (К. Н. Stern, М. L. Deanhardt, D. C. Topor та J. R. Selman) [7, 8]. Вагомий внесок у розвиток методу зроблено групою українських вчених під керівництвом В. І. Шаповала в Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України [9,10]. Дослідження не припиняють і дотепер (Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів ІЗНХ НАН України, Кабардино-Балкарський державний університет ім. Х. М. Бербекова) (Російська Федерація, м. Нальчик)) [11–14].

Одержання дисперсних порошків карбіду вольфраму і композитів на його основі визначеного складу та із заданими властивостями є можливим лише за детального вивчення та з'ясування електрохімічної поведінки кожної карбідної складової. Такі дослідження полягають у визначенні областей потенціалів розряду та парціальних струмів, з'ясуванні механізму електродних процесів, пошуку способів зближення потенціалів відновлення компонентів синтезу тощо. Також для успішної реалізації методу ВЕС необхідно цілеспрямовано провести

підбір складу електролітичної ванни, вибір матеріалів електродів, температурних режимів та інших параметрів електролізу.

Метою цієї роботи є вольтамперометричне дослідження парціального й сумісного електровідновлення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ та Li_2CO_3 на фоні розплавленої суміші $\text{NaCl}-\text{KCl}$ під тиском CO_2 за температури 750°C .

Перед експериментальною частиною проведено теоретичний аналіз можливих шляхів електровідновлення прекурсорів, а саме термодинамічні розрахунки. На основі аналізу даних цих розрахунків, для синтезу карбідів вольфраму було вибрано температури ($700-800^\circ\text{C}$) та системи такого складу: $\text{Na}, \text{K}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7-\text{CO}_2$, $\text{Na}, \text{K}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7-\text{Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}, \text{K}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7-\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2$. У них джерелом вольфраму виступає $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, а вуглецю – Li_2CO_3 та CO_2 . Вибір саме цих систем зумовлений такими міркуваннями. По-перше, електрохімічний синтез може проходити у двох режимах «термодинамічному» (квазірівноважному) і «кінетичному» [9,10,15]. Синтез у «термодинамічному» режимі реалізують за умови близьких значень рівноважних потенціалів виділення компонентів синтезу або якщо їхня різниця ($\Delta E_{\text{в}}^0$) не перевищує $(0,2 - \frac{\Delta G_1^0}{n \cdot F})$, де ΔG_1^0 – стандартна вільна енергія утворення хімічної сполуки; n – кількість електронів, які беруть участь в електросинтезі сполуки. У цьому випадку склад кінцевого продукту не залежить від густини струму в широкому інтервалі і продукт можна одержувати як у вигляді покриттів, так і порошків. У «кінетичному» режимі ($\Delta E_{\text{в}}^0 > 0,2 - \frac{\Delta G_1^0}{n \cdot F}$) склад продукту буде суттєво залежати від густини струму, напруги на ванні та тривалості електролі-

зу. Із практичного погляду «термодинамічний» режим є кращим для реалізації електрохімічного синтезу.

Розрахунки та порівняння рівноважних потенціалів розкладання вольфрам- та вуглецьовмісних сполук згідно реакцій, вказаних у таблиці 1, дали змогу встановити, що «термодинамічний» режим можливий

для таких пар: $\text{WO}_3\text{--CO}_2$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CO}_2$, $\text{MgWO}_4\text{--CO}_2$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CaCO}_3$, $\text{MgWO}_4\text{--CaCO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$, $\text{MgWO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{CO}_3$. На рис. 1. показано температурні залежності потенціалу виділення вуглецю і вольфраму (діаграми Еллінгама) для розрахованих вольфрамат-карбонатних систем.

Таблиця 1. Рівноважні потенціали виділення вольфраму та вуглецю відносно Pt/O_2 електрода порівняння за різних температур

Реакція розкладання	$E^0, \text{В}$			
	630 °C	730 °C	830 °C	930 °C
$2\text{WO}_3 = 2\text{W} + 3\text{O}_2$	-1,054	-1,011	-0,969	-0,928
$\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{W} + \text{Na}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2$	-1,560	-1,527	-1,494	-1,462
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 = \text{W} + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 3/2\text{O}_2$	-1,092	-1,054	-1,015	-0,977
$2\text{MgWO}_4 = 2\text{W} + 2\text{MgO} + 3\text{O}_2$	-1,174	-1,131	-1,088	-1,045
$\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2$	-1,244	-1,210	-1,176	-1,144
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2$	-1,517	-1,484	-1,451	-1,419
$\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{K}_2\text{O} + \text{O}_2$	-1,688	-1,650	-1,613	-1,576
$\text{MgCO}_3 = \text{C} + \text{MgO} + \text{O}_2$	-0,929	-0,888	–	–
$\text{CaCO}_3 = \text{C} + \text{CaO} + \text{O}_2$	-1,126	-1,089	-1,051	-1,015
$\text{BaCO}_3 = \text{C} + \text{BaO} + \text{O}_2$	-1,330	-1,289	-1,250	-1,215
$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$	-1,025	-1,026	-1,026	-1,026

По-друге, температурний інтервал вибрано 700–800 °C, оскільки за вищих температур компоненти електрохімічної ванни можуть розкладатися з утворенням побічних продуктів, а також є можливим випаровування розплаву. Занадто низька температура не забезпечує повноту взаємодії W та C і монокарбід вольфраму не утворюється. Також враховано те, що для CO_2 процес електрохімічного утворення вуглецю буде найбільш енергетично вигідним до

температури 730 °C, а за вищих температур можливе утворення монооксиду вуглецю.

По-третє, компонентами фонового електроліту було вибрано еквімолярну суміш NaCl--KCl , тому що за температур 700–800 °C потенціали катодного розкладання NaCl та KCl є негативнішими порівняно з прекурсорами синтезу. До того ж, NaCl та KCl є дешевими і добре розчинними у воді сполуками, що спрощує відмивання кінцевого продукту від середовища синтезу.

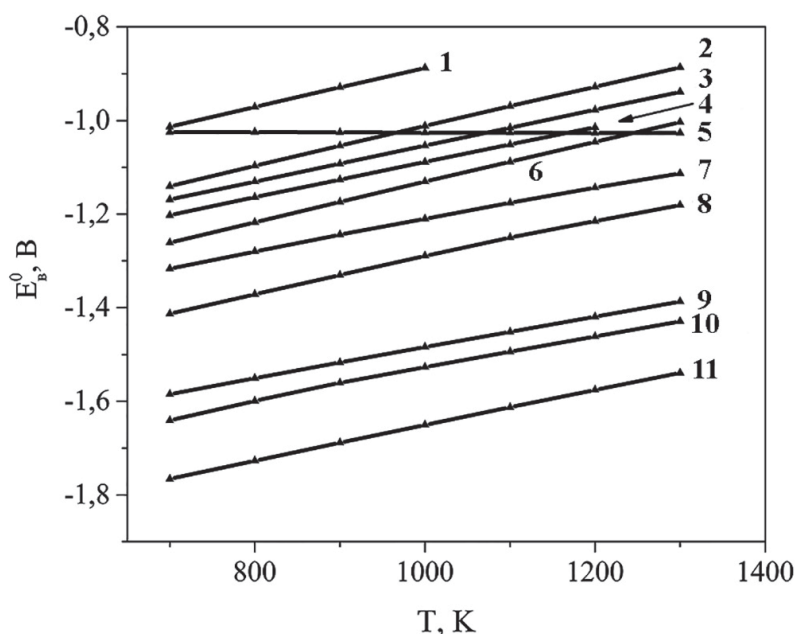


Рис. 1. Діаграма Еллінгама для вольфрамат-карбонатних систем: (1) MgCO_3 , (2) WO_3 , (3) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, (4) CaCO_3 , (5) CO_2 , (6) MgWO_4 , (7) Li_2CO_3 , (8) BaCO_3 , (9) Na_2CO_3 , (10) Na_2WO_4 , (11) K_2CO_3

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дивольфрамат натрію $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ одержували сплавленням у платиновому тиглі протягом 10 хв за температури 750°C висушених Na_2WO_4 та WO_3 в мольному співвідношенні 1:1. Підтвердження утворення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ здійснювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) [13]. Карбонат літію висушували упродовж 24 годин за температури 200°C . Як фоновий електроліт використовували еквімолярний розплав NaCl-KCl (1:1). Його одержували з попередньо просушених (за температури 150°C упродовж 12 годин) NaCl та KCl сплавленням за температури 700°C . Усі вищезазначені реактиви мали кваліфікацію «х. ч.».

Для РФА використовували дифрактометр «ДРОН-3М» із $\text{CuK}\alpha$ -випроміненням ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Знімання рентгенограм здійснювали методом порошку з фокусуван-

ням за схемою Бреґґа – Брентано в інтервалі кутів $10\text{--}90^\circ$ із кроком $0,04\text{--}0,05^\circ$ та експозицією 3–5 с. Сила струму аноду рентгенівської трубки – 20 мА, напруга – 30 кВ. Похибка приладу складала 0,01%. Морфологічні особливості синтезованих продуктів досліджували методами сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (растровий мікроскоп «JEOL JSM-35»). Аналіз структури вуглецевих фаз здійснювали методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС). Зйомку спектрів проводили на приладі «Renishaw inVia Raman Microscope» із He-Ne-лазером (довжина хвилі 633 нм). Порометричні дослідження (визначення площі питомої поверхні) синтезованих зразків здійснювали на приладі «NOVA 4200e» фірми «Quantachrome».

Вольтамперометричні дослідження проводили у герметичній сталевій комірці, за-

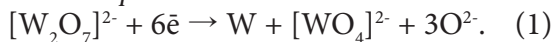
гальну схему якої показано в роботі [16], за температури 750 °С. Нагрів електрохімічної комірки здійснювали у печі «СШОЛ-1.1.6» із вертикальною нагрівальною шахтою. За контроль температури відповідав електронний потенціометр «КВП-1503» із плати-нородій-платиновою термопарою як датчиком температури. Для задання опорного значення потенціалу та вимірювання сили струму і напруги використовували програматор «ПР-8» та потенціостат «ПІ-50-1». Робочими та допоміжними електродами слугували платинові ($S = 3,6 \text{ см}^2$) і скловуглецеві ($\sim 7 \text{ см}^2$) пластинки. Як електрод порівняння (ЕП) використовували Pt тигель (контейнер для розплаву) або платиновий дріт діаметром 1 мм, занурений в розплав. В умовах експерименту він діє як платино-кисневий електрод $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$. Швидкість сканування потенціалу – 0,1 В/с.

Спочатку були докладно досліджено парціальні процеси розряду прекурсорів синтезу карбіду вольфраму (дивольфрамату натрію та карбонату літію) у системі $\text{Na,K}|\text{Cl}$ у широкому інтервалі концентрацій деполяризаторів, швидкостей сканування потенціалу, у різних газових середовищах над розплавом [13, 16]. Це дозволило встановити механізми електродних процесів, вибрати оптимальні концентрації прекурсорів, область потенціалів та густини струму для реалізації синтезу. Далі вивчали особливості спільного електровідновлення прекурсорів синтезу. Здійснювали це в такий спосіб. На початку експерименту знімали вольтамперограму розряду фонового електроліту, потім у розплав додавали $6 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$ дивольфрамату натрію, витримували протягом 20 хв, щоб добавка повністю розчинилася, та проводили запис

вольтамперограм. Після появи чіткої хвилі електровідновлення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ у розплав додавали $1 \times 10^{-3} \text{ моль/см}^3 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ і через 10 хв проводили знімання. Потім поступово в системі збільшували тиск CO_2 (до 1,0 МПа) і записували вольтамперні криві. На рис. 2 а показано вольтамперограми розплаву $\text{Na,K}|\text{Cl}$ (крива 1), який містив дивольфрамат натрію (крива 2), карбонат літію на повітрі (крива 3). Механізм електровідновлення карбонату літію в різних газових середовищах детально розглянуто в роботі [16]. На рис. 2 б представлено трансформацію вольтамперограм спочатку при додаванні карбонату літію до розплавленої системи $\text{Na,K}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (крива 1), а потім при створенні в системі $\text{Na,K}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7-\text{Li}_2\text{CO}_3$ надлишкового тиску вуглекислого газу (криві 2–4).

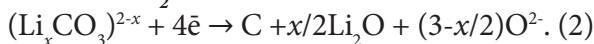
Як видно з рис. 2 а (крива 1), розряд фонового електроліту відбувається при потенціалі, близькому до -2,3 В. Після додавання в електроліт дивольфрамату натрію (рис. 2 а, крива 2) на вольтамперограмі фіксується катодна хвиля K_1 ($E = -1,0 \text{ В}$) електровідновлення W згідно рівняння (1) та хвиля його окиснення A_1 ($E = -0,3 \text{ В}$). Особливості цього процесу детально розглянуто у роботі [13]:

Хвиля K_1 :



На повітрі електровідновлення Li_2CO_3 до вуглецю відбувається згідно реакції (2), яку докладно вивчено у праці [16], цьому відповідає хвиля K_2 на вольтамперограмі (крива 3, рис. 2 а):

Хвиля K_2 :



O^{2-} , який вивільняється при розряді компонентів синтезу згідно реакції (9) і може спричиняти утворення на катоді твердих оксидів згідно реакції (10), які уповільнюють кінетику відновлення $[CO_3]^{2-}$ та $[WO_4]^{2-}$ (ефект катодної пасивації):



За тиску CO_2 понад 0,5 МПа на вольтамперограмах при потенціалах -0,4 В є невисокий катодний струм (хвиля K_3 , рис. 2 б,

крива 4) електровідновлення самого діоксиду вуглецю згідно реакції (3). Тобто за цих умов сумісне електровідновлення літєвих комплексів вольфрамат- та карбонат-аніонів відбувається на граничному струмі відновлення CO_2 , тобто процес синтезу карбідів вольфраму відбувається у змішаному «термодинамічно-кінетичному» режимі. Можна припустити, що продукт електролізу при потенціалах -1,2– -1,8 В буде містити вільний вуглець.

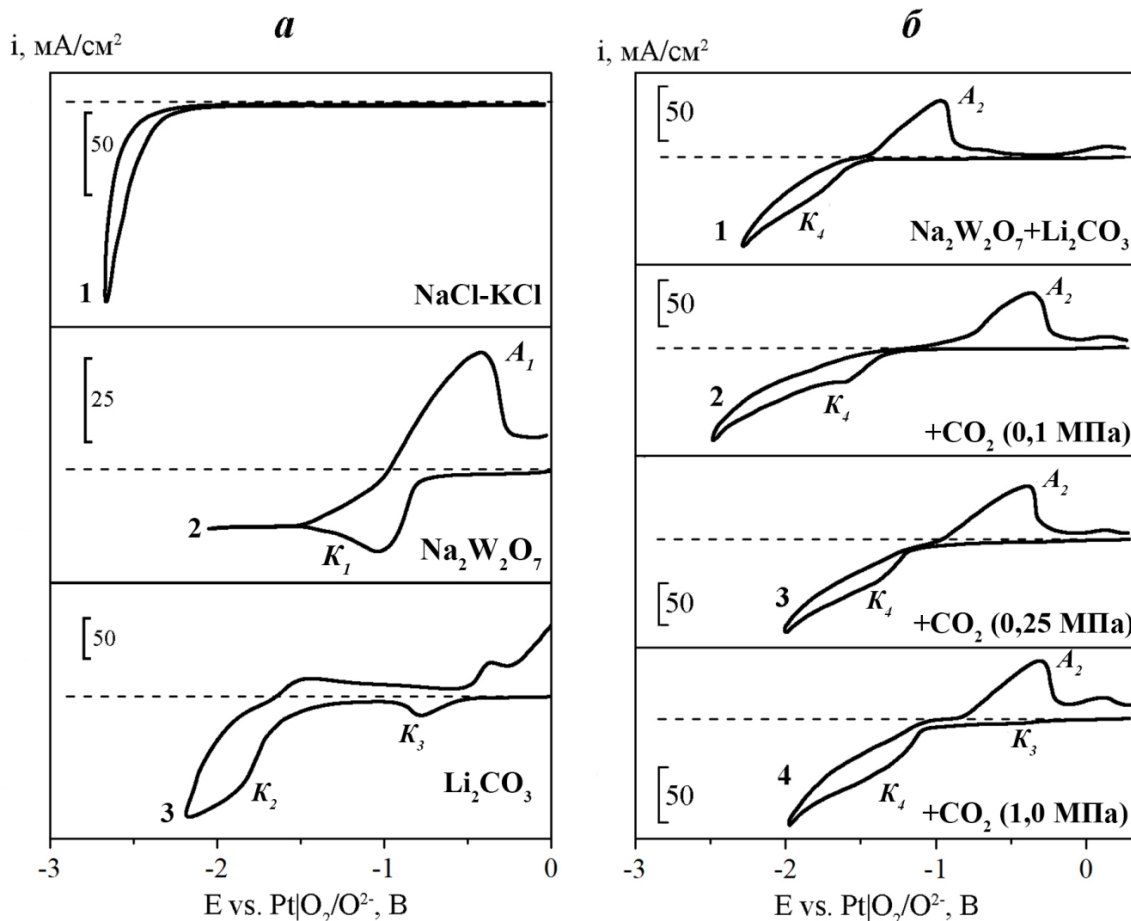


Рис. 2. Вольтамперограми парціального електровідновлення (а) – розплаву Na,K|Cl (1), $Na_2W_2O_7$ (6×10^{-4} моль/см³) (2), Li_2CO_3 (1×10^{-3} моль/см³) (3); сумісного (б) – $Na_2W_2O_7$ та Li_2CO_3 (1), із тиском CO_2 , МПа: 0,1 (2), 0,25 (3), 1,0 (4). Температура розплаву 750 °С, $V = 0.1$ В/с, $S_k = 3,6$ см², Pt|O₂/O₂⁻ ЕП

Утворення композитів WC із вільним вуглецем після потенціостатичного електролізу при потенціалах -1,65– -1,8 В підтверджено рентгенофазовим аналізом (рис. 3 а), сканувальною електронною мікроскопією (СЕМ) (рис. 3 б) та спектроскопією комбінаційного розсіювання світла (КРС) (рис. 3 в). Карбід вольфраму має розмір частинок ~ 10 нм (розраховано з допомогою рівняння Селякова – Шерера). Параметри кристалічної решітки ($a = 2,8953$, $c = 2,8384$ Å) відрізняються від стандартних, що свідчить про дефектність кристалічної ґратки. Із СЕМ-зображень (рис. 3 б) видно, що агломерати складаються з порожнистих сферичних структур, які складаються з пластинок. На спектрах КРС (рис. 3 в, крива 1) є наявними піки, частотне положення та характер яких відповідає вуг-

лецевим сполукам (характеристичні піки G, D, D', G', D+G та T). Піки чистого WC не зафіксовано, оскільки жорсткість структури кристалічної решітки WC не дає сигналу КРС. Але при збільшенні потужності лазера до 100% відбувається часткове окиснення карбіду вольфраму й на спектрах (рис. 3 в, крива 2) фіксують типові коливальні моди O–W–O ($130, 254, 690, 800$ cm^{-1}). Наявність піку за частоти ~ 980 cm^{-1} пояснюють коливальними модами W=O термінального оксигену або наявністю кластерів WO_3 нанометрового розміру.

Методом капілярної конденсації азоту з'ясовано, що одержаний продукт є мезопористим. Разом із вільним вуглецем питома поверхня таких карбідів знаходиться в межах від 120 до 140 $\text{m}^2/\text{г}$. Об'єм та розмір пор 0,4 $\text{cm}^3/\text{г}$ і 6 нм відповідно.

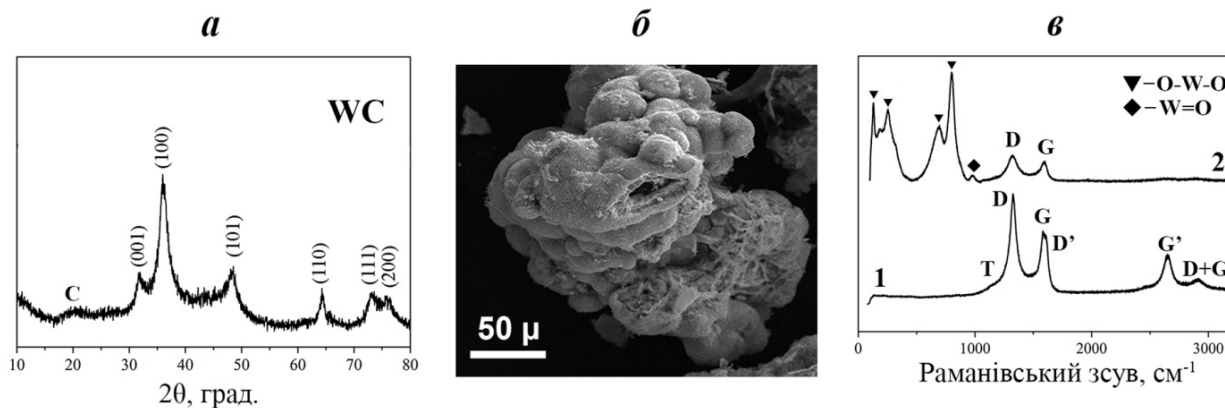


Рис. 3. Дифрактограма катодного продукту (а), СЕМ-зображення агломерату WC/C (б), спектр КРС порошку (в): (1) – потужність Ne–He лазера 10%; (2) – 100 %

ВИСНОВКИ. Сумісне відновлення компонентів системи $\text{Na,K[Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$, а саме дивольфрамат- та карбонат-аніонів, відбувається при близьких потенціалах на граничному струмі від-

новлення CO_2 , що забезпечує можливість стабільного одержання дисперсного композиту WC/C за потенціалів -1,65 – -1,8 В (відносно $\text{Pt[O}_2\text{/O}^{2-}$ ЕП). З'ясовано, що синтез протікає у змішаному «термодинаміч-

но-кінетичному» режимі. Властивості синтезованого композиту, а саме: дефектність структури, наявність вільного вуглецю (до 5 мас.%), сферична морфологія, нанометровий розмір частинок та високі значення питомої поверхні дозволяють використовувати його як ефективний електрокаталізатор у реакції виділення водню у кислих водних розчинах [13, 17].



Ця публікація підтримана джерелом фінансування Національної академії наук України № 0118U003438.

ELECTROREDUCTION OF DITUNGSTATE AND CARBONATE ANIONS IN CHLORIDE MELT

**I. A. Novoselova^{1*}, S. V. Kuleshov^{1*},
A. O. Omel'chuk¹, V. M. Bykov², O. M. Fesenko²**

¹*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

²*Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nauky Avenue, Kyiv 03032, Ukraine*

**e-mail: inessa_nov@ukr.net,
sergiykuleshov@gmail.com*

Electrocatalysis is one of the actively developing fields of application of tungsten carbides. For the synthesis of catalytically active carbides (materials with a large specific surface area, small particle size and structural defects) a large number of different technologies are

being developed in the world. The method of high-temperature electrochemical synthesis is promising one. For its successful realization, it is necessary to study in detail the electrochemical behavior of each carbide component (tungsten and carbon) and the features of their partial and joint discharge. The aim of this paper is a voltammetric study of the partial and joint electroreduction of $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ and Li_2CO_3 in molten NaCl-KCl electrolyte under CO_2 pressure at a temperature of 750 °C.

As a result of research, it was found that in the system $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ joint reduction of tungsten carbide synthesis components occurs from lithium complexes of tungstate $(\text{Li}_x\text{WO}_4)^{2-x}$ and carbonate $(\text{Li}_x\text{CO}_3)^{2-x}$ anions at potentials -1.65 – -1.8 V. Introduction of CO_2 into the system (creation of its excess pressure in the cell) is necessary for the binding of oxide anions O^{2-} , released during the discharge of anionic complexes, into a carbonate complex. The released oxide anion in the near-electrode layer inhibits the cathodic process. Also, a necessary condition for the sustainability production of tungsten monocarbide WC is the presence of free carbon, which is formed during the decomposition of CO_2 .

Nanosized composites of tungsten carbides with free carbon WC/C (5 wt%) were obtained by potentiostatic electrolysis at a potential of -1.8 V as a cathode product. The properties of the obtained compounds were analyzed by XRD, SEM, BET, and Raman spectroscopy. Tungsten carbide has a particle size of ~ 10 nm and consists of hollow spherical structures. The synthesized composite is mesoporous material with a specific surface area of ~ 140 m²/g.

The properties of the synthesized composite, namely: structural defects, the presence of free carbon, spherical morphology, nanometer

size and high specific surface area, make it possible to use it as an effective electrocatalyst, for example, in the reaction of hydrogen evolution in acidic aqueous solutions.

Keywords: electroreduction, electrochemical synthesis, electrode reactions, molten salts, tungsten carbides.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sun J., Zhao J., Huang Z., Yan K., Shen X., Xing J., Gao Y., Jian Y., Yang H., Li B. A review on binderless tungsten carbide: development and application. *Nano-Micro Letters*. 2020. **12** (13). P. 1–37.
2. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U. Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. **126**. P. 225–230.
3. Zhang Q., Jiang Z., Tackett B.M., Denny S.R., Tian B., Chen X., Wang B., Chen J.G. Trends and descriptors of metal-modified transition metal carbides for hydrogen evolution in alkaline electrolyte. *ACS Catalysis*. 2019. **9** (3). P. 2415–2422.
4. Lori O., Gonen Sh., Kapon. O., Elbaz L. Durable tungsten carbide support for Pt-based fuel cells cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. **13** (7) P. 8315–8323.
5. Bretzler P., Köhler K., Nikiforov A.V., Christensen E., Berg R.W., Bjerrum N.J. Efficient water splitting electrolysis on a platinum-free tungsten carbide electrocatalyst in molten CsH_2PO_4 at 350–390 °C. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. **45** (41). P. 21262–21272.
6. Gomes J.M., Wong M.M. *Preparation of Tungsten Carbide by Electrodeposition*. Washington : U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1969. 13 p.
7. Stern K.H., Deanhardt M.L. Electroplating of tungsten carbide from molten fluorides. *Journal of The Electrochemical Society*. 1985. **132** (8) P. 1891–1895.
8. Topor D.C., Selman J.R. Molten salt electrodeposition of refractory metal carbide: II. Mechanism and nucleation studies. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993. **140** (2). P. 352–361.
9. Шаповал В. И., Малышев В. В., Новоселова И. А., Кушхов Х. Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–VI групп. *Успехи химии*. 1995. **64** (2). P. 133–141.
10. Новосёлова И. А., Малышев В. В., Шаповал В. И., Кушхов Х. Б., Девяткин С. В. Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах. *Теоретические основы химической технологии*. 1997. **31** (3). P. 286–295.
11. Карданов А. Н. Электрохимический синтез нанопорошков твердосплавных композиций на основе карбидов молибдена и вольфрама : автореф. дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.05. Екатеринбург, 2013. 25 с.
12. Kushkhov Kh.B., Kuchmezova F.Yu., Adamokova M.N., Asanov A.M. Electrodeposition of coatings of double carbides of tungsten and molybdenum from tungstate–molybdate–carbonate solutions. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016. **57** (5). P. 515–520.
13. Новоселова И. А., Кулешов С. В., Федорина О. М., Карпушин М. А., Биков В. М. Електрохімічний синтез карбідів вольфраму в сольових розплавах для електрокаталізу. *Український хімічний журнал*. 2016. **82** (11). P. 67–76.
14. Кушхов Х. Б., Карацукова Р. Х., Ашинова О. Б., Цагова Д. М., Рахаева М. К., Шогенов З. Р. Исследование закономерностей электрокристаллизации карбидов вольфрама из вольфраматно-карбонатных рас-

плавов. *Успехи современной науки*. 2017. **1** (5) Р. 89–95.

15. Барабошкин А. Н. *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей*. Москва : Наука, 1976. 280 с.
16. Новоселова I. А., Кулешов С. В., Омельчук А. О., Биков В. М., Фесенко О. М. Особливості електровідновлення Li_2CO_3 в еквімолярному розплаві хлоридів натрію та калію. *Український хімічний журнал*. 2021. **87** (6). Р. 70–81.
17. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshena E.N., Bykov V.N. Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and applications. *ECS Transactions*. 2018. **86** (14). Р. 81–94.

REFERENCES

1. Sun, J., Zhao, J., Huang, Z., Yan, K., Shen, X., Xing, J., Gao, Y., Jian, Y., Yang, H. and Li, B. (2019). A review on binderless tungsten carbide: development and application. *Nano-Micro Lett.*, **12**(13): 1–37.
2. Wirth, S., Harnisch, F., Weinmann, M. and Schröder, U. (2012). Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal., B*, **126**: 225–230.
3. Zhang, Q., Jiang, Z., Tackett, B.M., Denny, S.R., Tian, B., Chen, X., Wang, B. and Chen, J.G. (2019). Trends and descriptors of metal-modified transition metal carbides for hydrogen evolution in alkaline electrolyte. *ACS Catal.*, **9**(3): 2415–2422.
4. Lori, O., Gonen, S., Kapon, O. and Elbaz, L. (2021). Durable tungsten carbide support for Pt-based fuel cells cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **13**(7): 8315–8323.
5. Bretzler, P., Köhler, K., Nikiforov, A.V., Christensen, E., Berg, R.W. and Bjerrum, N.J. (2020). Efficient water splitting electrolysis on a platinum-free tungsten carbide electrocatalyst in molten CsH_2PO_4 at 350–390 °C. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**(41): 21262–21272.
6. Gomes, J.M., Wong, M.M. and United States. Bureau Of Mines (1969). Preparation of tungsten carbide by electrodeposition. Washington, D.C.: U.S. Dept. Of The Interior, Bureau Of Mines.
7. Stern, K.H. and Deanhardt, M.L. (1985). Electroplating of tungsten carbide from molten fluorides. *J. Electrochem. Soc.*, **132** (8): 1891–1895.
8. Topor, D.C. and Selman, J.R. (1993). Molten Salt Electrodeposition of Refractory Metal Carbide: II . Mechanism and Nucleation Studies. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (2), pp. 352–361.
9. Shapoval, V.I., Malyshev, V.V., Novoselova, I.A., Kushhov, H.B. (1995). Sovremennye problemy vysokotemperaturnogo elektrohimicheskogo sinteza soedinenij perehodnyh metallov IV–VI grupp. *Usp. Khim.*, **64** (2):133–141 (in Russian).
10. Novoselova, I.A., Malyshev, V.V., Shapoval, V.I., Kushhov, H.B., Devjatkin, S.V. (1997). Teoreticheskie osnovy tehnologij vysokotemperaturnogo elektrohimicheskogo sinteza v ionnyh rasplavah. *Theor. Found. Chem. Eng.*, **31**(3): 286–295 (in Russian).
11. Kardanov, A.N. (2013). Electrochemical synthesis of nanopowders of hard alloy compositions based on molybdenum and tungsten carbides: Author's thesis [Elektrohimicheskij sintez nanoporoshkov tverdospлавnyh kompozicij na osnove karbidov molibdena i vol'frama: avtoref. dis. ... kand. him. nauk], Yekaterinburg. 25 p. (in Russian).
12. Kushkhov, Kh.B., Kuchmezova, F.Yu., Adamokova, M.N. and Asanov, A.M. (2016). Electrodeposition of coatings of double carbides of tungsten and molybdenum from tungstate–molybdate–carbonate solutions. *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, **57**(5): 515–520. (in Russian).
13. Novoselova, I.A., Kuleshov, S.V., Fedoryshena, O.M., Karpushin, M.A., Bykov, V.M. (2016). Electrochemical synthesis of tungsten carbides

- in molten salts for electrocatalysis. *Ukr. Khim. Zh.*, **82** (11): 67–76 (*in Ukrainian*).
14. Kushhov, H.B., Karacukova, R.H., Ashinova, O.B., Cagova, D.M., Rahaeva, M.K., Shogenov, Z.R. (2017). Issledovanie zakonomernostej elektrokristallizatsii karbidov vol'frama iz vol'framatno-karbonatnyh rasplavov. *Usp. Sovr. Nauki*, **1** (5): 89–95 (*in Russian*).
 15. Baraboshkin, A. (1976), Electrocrystallization of metals from molten salts. [Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennyh solej], Nauka, Moscow, 280 p. (*in Russian*).
 16. Novoselova, I.A., Kuleshov, S.V., Omel'chuk, A.O., Bykov, V.M., Fesenko, O.M. (2021). Peculiarities of electroreduction of Li_2CO_3 in the equimolar melt of sodium and potassium chlorides. *Ukr. Khim. Zh.*, **87**, (6): 70–81 (*in Ukrainian*).
 17. Novoselova I. A., Kuleshov S. V., Fedoryshe-na E. N., Bykov V. N. (2018) Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and applications. *ECS Transactions*. **86** (14): 81–94.

Стаття надійшла 16.12.2021.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ZnO В СТРУКТУРІ ВОДНЕВОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ

А. С. Островерх¹, Є. М. Островерх¹, Л. Л. Коваленко², А. В. Самелюк¹,
О. В. Бездорожев¹, О. Д. Васильєв¹, Ю. М. Солонін¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3, 03142 Київ

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
email: anna.ostroverkh84@gmail.com

Роботу присвячено оксиду цинку та перспективам його використання для потреб водневої енергетики. Визначено вплив оксиду цинку на матеріали електроліту для керамічних паливних комірок та особливості його використання в структурі анод – електроліт – катод. Властивості кераміки на основі 8YSZ досліджували при додаванні 0,5 мас.% нанодисперсного порошку оксиду цинку за методикою досліджень оксид-цинкової кераміки для керамічних паливних комірок. Електрична провідність 8YSZ в атмосфері кисню показує кращу характеристику провідності, проте 8YSZ-ZnO кераміка має кращі механічні властивості та вищу реакційну здатність у реальних умовах паливної комірки.

Ключові слова: оксид цинку, водневе матеріалознавство, електроліт, провідність, декарбонізація.

ВСТУП. За даними ВООЗ, 91% населення нашої планети проживає в місцевостях, де якість повітря не відповідає нормам, що, своєю чергою, призводить до майже 8 млн людських смертей щорічно. Зростаючі обсяги викидів CO₂ упродовж XX–XXI століть визначено головним чинником забруднення атмосфери, що критично впливає на зміну клімату (Рамкова конвенція ООН про зміну клімату 1994 р., Україна підтримала 1996 р.). Вирішення цієї проблеми полягає у досягненні світової економіки з нульовою чистотою до 2050 року, що пе-

редбачає енергетичний перехід на чисті джерела енергії та процеси декарбонізації (Паризька угода в межах Рамкової конвенції ООН про зміну клімату 2015 року щодо регулювання заходів зі зменшення викидів діоксиду вуглецю з 2020 р).

В умовах збільшення кількості населення планети і як наслідок енергетичних потреб перехід на так звану «водневу енергетику» є неминучим для виживання людини, оскільки лише незабруднювальні технології дадуть шанс людству та екосистемі планети. Водневі технології, а саме

система з паливних комірок та електролізера паливно-комірчастого типу є найефективнішою заміною традиційних акумуляторів та має перевагу при застосуванні для стабілізації переривчастого добутку від відновлювальних джерел енергії (ВДЕ), оскільки при виробництві акумуляторів, їхньому перезарядженні від діючих мереж та подальшій утилізації після недовготривалого строку життя викиди CO_2 у повітря є критичними.

$$\text{паливна комірка} \quad 1 \text{ кг } \text{H}_2 + 8 \text{ кг } \text{O}_2 = 9 \text{ кг } \text{H}_2\text{O} + (\approx 39 \text{ кВт г} + 5 \text{ кВт г}); \quad (1.1)$$

$$\text{електролізна комірка} \quad 9 \text{ кг } \text{H}_2\text{O} + (\approx 39 \text{ кВт г} + 6-11 \text{ кВт г}) = 1 \text{ кг } \text{H}_2 + 8 \text{ кг } \text{O}_2. \quad (1.2)$$

Енергетичні розрахунки в реакціях (1.1) та (1.2) показують значення електричної та теплової енергії, яку можна отримати чи необхідно використати для забезпечення процесу. Такі значення можна отримати при використанні паливно-комірчастих технологій керамічного типу, що характеризуються найвищим коефіцієнтом корисної дії (ККД). Паливна комірка керамічного типу має ККД 85 %, із них електрична енергія сягає 65% та 20 % складає тепло. При використанні електролізної комірки керамічного типу ефективність утворення водневого палива досягає 98 %. Схематично процес електрохімічного перетворення водневого палива та окиснювача на воду та електричну енергію проілюстровано на рис. 1. Молекули водню та кисню через газові канали на пластині (interconnect) потрапляють до поруватої структури анода та катода відповідно, які з'єднані між собою щільним матеріалом електроліту. Анод, електроліт та катод формують мембранно-електродний комплекс паливної комірки, в якому відбувається електрохімічний процес. Молекули водню на каталітичному компоненті мате-

Перехід на водневі технології забезпечує отримання електричної енергії при електрохімічному перетворенні водневого палива та окиснювача на воду, а отримання зеленого водню відбувається при зворотному процесі (електроліз) із використанням енергії від відновлювальних джерел енергії. З практичної точки зору та за сучасного розвитку водневого матеріалознавства цей процес можна описати наступними елементарними реакціями:

ріалу аноду дисоціюються на *протони* та *електрони*. Йонізований на катоді кисень мігрує до аноду з участю електроліту, тобто в структурі матеріалу електроліту, який присутній в аноді та катоді, де з'єднується з вільними протонами та електронами, які пройшли шлях по зовнішньому контуру з участю матеріалу електричного провідника. В результаті такої реакції відбувається утворення води. Але можливе й катодне утворення води при використанні додаткового зовнішнього контуру та електричного провідника. Такий тип комірки називається протон-провідним, а головною характеристикою матеріалу електроліту є протонна провідність. У випадку коли матеріал електроліту проводить йони (наприклад, кисню), то утворення води відбувається на аноді паливної комірки, а головною характеристикою матеріалу електроліту в такому випадку вважають йонну провідність. Останнім часом лабораторії різних країн фокусуються на дослідженні паливних комірок, електроліт яких має змішану провідність, тобто забезпечує і протонну, і йонну провідність [1–3].

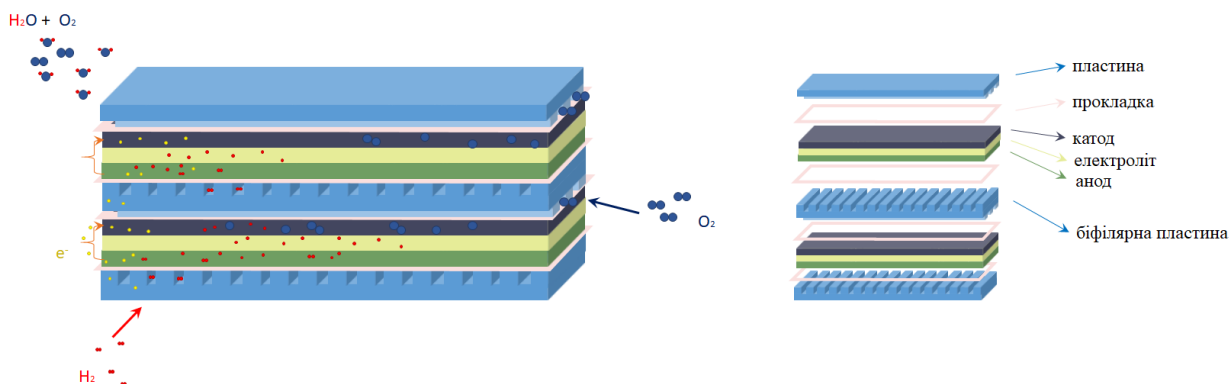


Рис.1. Процес електрохімічного перетворення водневого палива та окиснювача на воду в системі на паливних комірках (зліва) та компоненти батареї з двох паливних комірок (справа)

І якщо систему на паливних комірках з одним типом провідності характеризують складним електрохімічним процесом, а вимоги ставлять до матеріалів кожного з основних компонентів, представлених на рис 1, то їхнє виконання не завжди гарантує досягнення високого ККД у реальних умовах [4, 5]. Тому доцільно припустити, що у випадку аналізу кінетики процесів на кожному з електродів паливної комірки чи ефективності електрохімічного перетворення системи зі змішаним типом провідності, завдання стає на порядок складнішим. Очевидним буде застосування структурної оптимізації кожного з елементів паливної (електролізної) комірки і перевірка

нових матеріалів та структур у реальних умовах електрохімічного перетворення.

Оксид цинку в матеріалах паливних комірок. Зазначену роботу присвячено оксиду цинку та його впливу на матеріали електроліту для керамічних паливних комірок. Оксид цинку для потреб паливних комірок знаходить своє основне застосування в мембранно-електродному комплексі як основний компонент електроліту чи його домішки [2–3, 6–10], але його також використовують для високотемпературних прокладок у композитних матеріалах [11, 12]. Короткий огляд використання ZnO в структурі паливної комірки відображено на рис. 2.

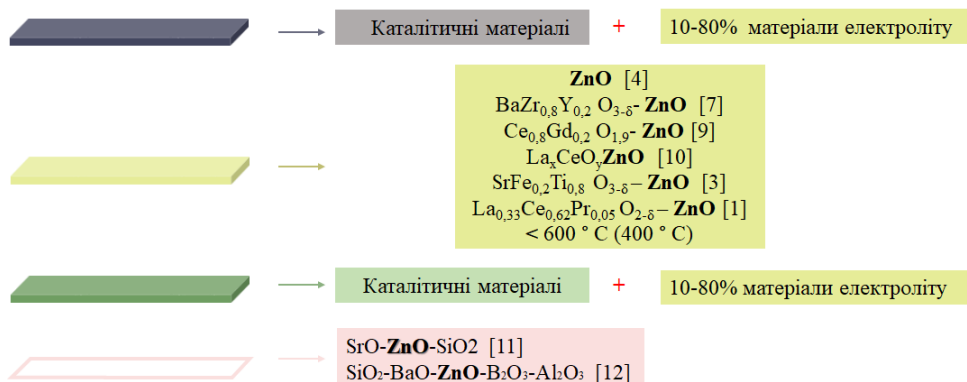


Рис. 2. Застосування ZnO в структурі керамічної паливної комірки

Раніше було зазначено, що матеріал електроліту присутній в структурі всього мембранно-електродного комплексу. Але для структури анод-електроліт-катод є певні вимоги: а саме: швидкий запуск, висока ефективність, довготривалість електрохімічного процесу. При розробленні нових чи дослідженні функціональних властивостей існуючих матеріалів для окремих компонентів паливних комірок, наприклад, для електроліту/мембрани, головною характеристикою виявляється провідність матеріалу з бажаною величиною $> 0.1 \text{ См см}^{-1}$, його щільність та міцність.

В оглядовій таблиці 1 наведено матеріали на базі оксиду цинку як електроліту керамічної паливної комірки в реальних умовах електрохімічного перетворення палива та окиснювача на воду та наведено величину провідності (протонної, кисневої чи змішаної) від максимального значення і в порядку зменшення такої величини. Наве-

дено відповідні посилання та температури випробувань паливних комірок. Слід відмітити, що максимальне значення провідності для першого матеріалу $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ [2] не гарантує отримання максимальної вихідної потужності, що характеризує ефективність паливної комірки, коли, наприклад, матеріали $7\text{La}_{0,33}\text{Ce}_{0,62}\text{Pr}_{2-\delta}\text{O-3ZnO}$ [1], $\text{ZnO-La/Pr-допований CeO}_2$ [14] виявляють свою перевагу в реальних умовах паливної комірки. І навпаки, найменша величина провідності матеріалу електроліту $\text{BaZrO}_3\text{+Zn,Ga}$ [8], яка майже на два порядки менша від вимог ($0,1 \text{ См см}^{-1}$), у реальних умовах електрохімічного перетворення показує значення в діапазоні матеріалів із набагато вищими величинами провідності ($\text{Li}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{O}$ [13], $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ [2]). Така поведінка в реальних умовах паливної комірки підтверджує важливість структурної оптимізації кожного з компонентів та системи загалом [4, 5].

Таблиця 1

Ефективність електроліту та мембранно-електродного комплексу паливної комірки



Швидкий запуск
Висока ефективність
Тривалість процесів



Швидкий йонний транспорт
Величина йонної провідності
 $> 0.1 \text{ См см}^{-1}$

Матеріали	См см^{-1}	T, °C	мВт см^{-2}	T, °C
1 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ [2]	0,35	550	675	550
2 $7\text{La}_{0,33}\text{Ce}_{0,62}\text{Pr}_{2-\delta}\text{O-3ZnO}$ [1]	0,295	550	1055	550
3 $\text{La}_x\text{CeO}_{1-x}\text{-ZnO}$ [10]	0,295	550	922	550
4 $\text{SrFe}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}\text{-ZnO}$ [3]	0,21	520	650	520
5 $\text{ZnO-La/Pr-doped CeO}_2$ [14]	0,156	550	864	550
6 ZnO [14]	0,09	550	482	550
7 $\text{Li}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{O}$ [13]	0,087	550	443	550
8 $\text{BaZrO}_3\text{+Zn, Ga}$ [8]	0,00254	750	282	700

Для встановлення впливу оксиду цинку на властивості кераміки 8YSZ проводили наступні випробування: морфологію порошків обох типів досліджували за допомогою про-світлювального електронного мікроскопу “JEM 100CXII”, (“JEOL”, Японія), а морфоло-гію порошкових агломератів та мікрOME-ханізму руйнування кераміки – за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) “Superprobe 733” (“JEOL”, Японія).

Хімічний склад та структуру порошків визначали за допомогою спектрального аналізу та рентгенофазового аналізу.

Зразки кераміки діаметром 15 мм і тов-щиною 2 мм одержували одновісним пре-суванням за тиску ~ 30 МПа з подальшим спіканням в інтервалі температур 800–1500 °C зі швидкістю нагріву 200 °C/год та з ізотермічною витримкою 2 год у повітряній печі “VMK 1600”, “LinnHighTherm” (Німеч-чина) без додавання будь-яких домішок, які б впливали на спікання.

Зразки без будь-якого попереднього об-роблення їхніх поверхонь досліджували на двовісну міцність за допомогою універ-сальної машини типу «Інстрон» за кімнат-ної температури зі швидкістю навантажен-ня 10^{-3} с⁻¹. Злами зразків кераміки після їх-нього руйнування вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа “Superprobe 733” щодо дефектів, структури та мікрOME-ханізмів руйнування.

Пористість зразків вимірювали методом гідростатичного зважування.

Випробування електроліту в реальних умовах паливної комірки проводили на розробленому стенді для досліджень ефек-тивності матеріалів для потреб водневої енергетики (ІПМ НАН України). Водень та кисень одержували з електролізної бата-реї полімерного типу методом електролізу. Анод та катод паливної комірки формува-

ли за допомогою платиново-родієвої сітки (12217, “AlfaAesar”). Діпазон температур було обрано від кімнатної до 600 °C.

Властивості кераміки на основі 8YSZ (ІПМ НАН України, чистота 99,1 %, розмір-ність 200–300 нм) досліджували при дода-ванні 0,5 мас.% нанодисперсного порошку (NG04SO3803, “Nanographi”) оксиду цинку за методикою досліджень оксид-цинкової кераміки. Температура спікання 8YSZ-ZnO складала 1400 °C.

Оксид цинку чистотою 99,9% характе-ризується кубічною формою наночастин-ок розмірністю 10–20 нм. Із наших попе-редніх досліджень визначено, що чистота та розмірність оксиду цинку впливає на провідність оксид-цинкової кераміки, тому обрано нанодисперсний матеріал високої чистоти [6].

Дані щодо впливу температури спікан-ня на поруватість кераміки з 8YSZ-ZnO та 8YSZ наведено на рис. 3. Видно, що по-ристість зразків обох типів суттєво змен-шується зі збільшенням температури спі-кання порошків, проте додавання оксиду цинку в композит 8YSZ-ZnO дозволяє отримати щільну кераміку за температу-ри, що на 100 °C нижча, ніж для чистого 8YSZ. Щодо міцності кераміки 8YSZ-ZnO (не представлено), то вона збільшується зі зростанням температури спікання і має вищі значення відносно чистого 8YSZ. Як і поруватість, так і міцність стрімко зміню-ється в інтервалі 1200–1300 °C і повільно в діапазоні 1300–1400 °C, що пояснюється температурою спікання кераміки з чистого оксиду цинку 1100–1200 °C [6]. Покращен-ня умов спікання кераміки та механічних властивостей при додаванні оксиду цинку спостерігали автори досліджень [7, 15, 16]. Також спостерігали суттєве зниження тем-ператури спікання на 10–15 % [7, 16].

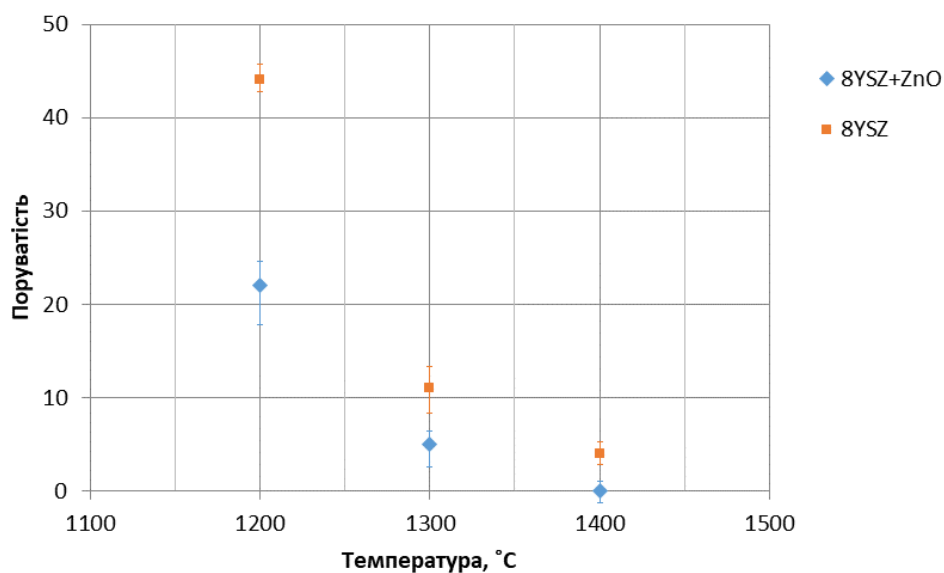


Рис. 3. Залежність пористості керамік, виготовлених із порошків 8YSZ-ZnO та чистого 8YSZ від температури спікання на повітрі

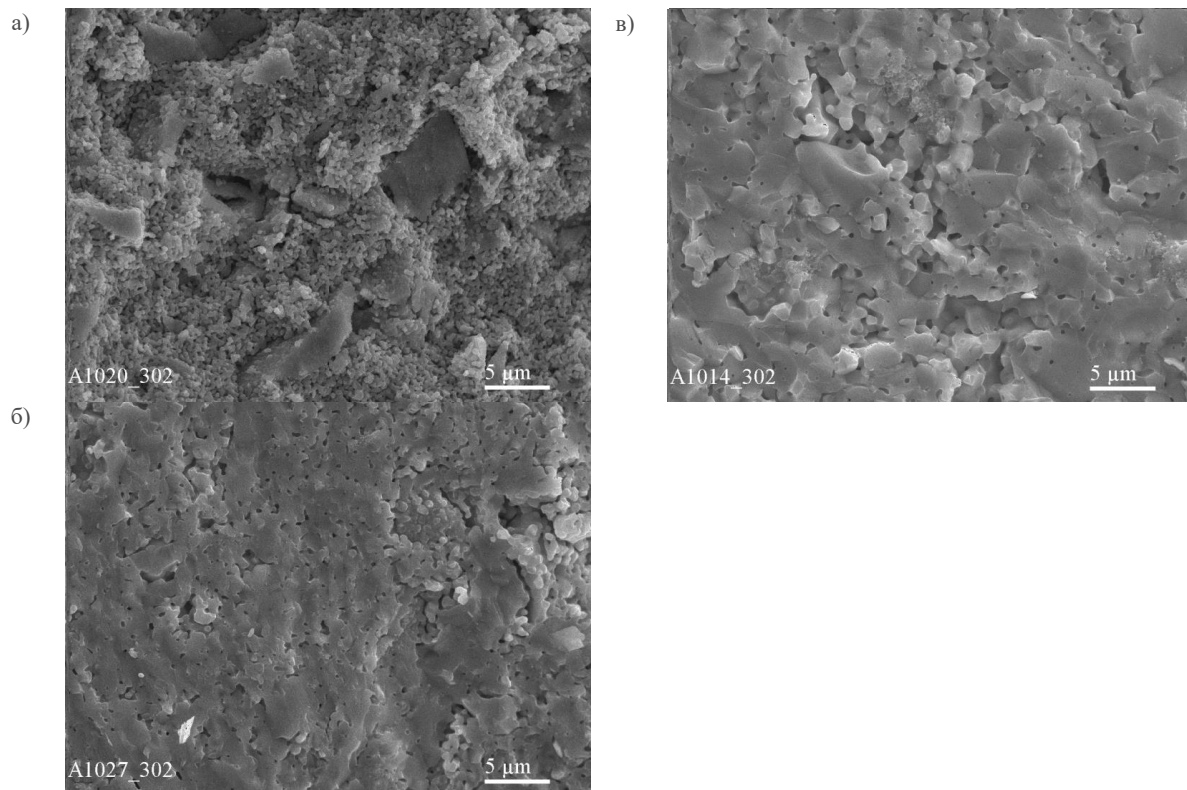


Рис. 4. СЕМ-зображення зламів кераміки 8YSZ-ZnO після спікання за різних температур

На рисунку 4 СЕМ-зображення показують різницю в утворених кераміках 8YSZ-ZnO за температур спікання 1200–1400 °C. Відповідно до результатів аналізу СЕМ-знімків поверхонь зразків, характер руйнування кераміки 8YSZ-ZnO можна віднести до крихкого. Щодо його мікромеханізму, то фрактографічний аналіз свідчить, що ним є відкол в усіх зразках керамік, спечених за температур 1200–1400 °C (рис. 4). Також можна виявити осередки формування мікрокерамік (рис. 4 а), які зростають зі збільшенням температури спікання, що пояснюємо присутністю оксиду цинку (рис. 4 б та 4 в). Оксид цинку присутній на границі зерен, отже, не відбувається утворення нових сполук.

Дані щодо електричної провідності обох 8YSZ-ZnO керамік, спечених за різних температур та чистого 8YSZ, представлено на рис. 5 у координатах рівняння Арреніуса. Зазвичай, ці залежності є лінійними в доволі широких інтервалах температур, що методично доволі легко можна вирахову-

вати енергію активації термоактивованих процесів, якими і є дифузія йонів кисню та електронів у оксидних кераміках, але навіть незначний відсоток домішки ZnO змінює цю лінійну поведінку (рис. 5 а), яка наближається до поведінки керамік із чистого оксиду цинку [6].

Щодо даних енергії активації електричної провідності (рис. 5 б) відмітимо, що кераміку з додаванням ZnO характеризують більшою кількістю перегинів, ніж чистий 8YSZ. Проте остання має меншу, ніж 8YSZ-ZnO, енергію активації на всьому діапазоні температур. І якщо кераміка з чистого оксиду цинку має енергію активації 0,2–0,3 еВ [6], то його додавання до 8YSZ збільшує енергію активації на 0,1 еВ у діапазоні температур 250–550 °C для керамік 8YSZ-ZnO, спечених за температури 1300 °C та 1400 °C. Для кераміки з найменшою температурою спікання 1200 °C вплив оксиду цинку стає суттєвішим і збільшує енергію активації на 0,2 еВ в інтервалах від 350 до 410 °C та 470–550 °C.

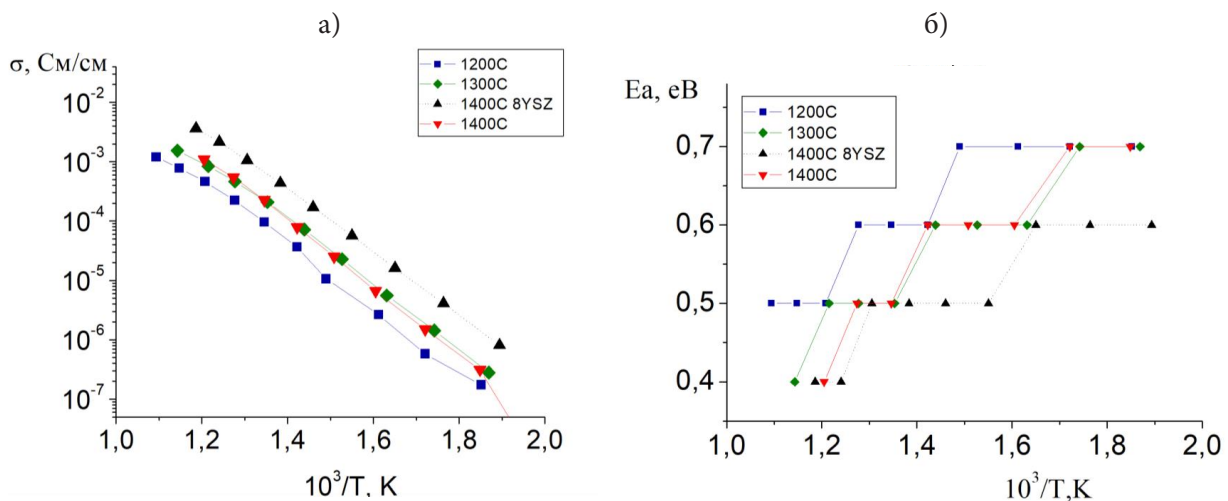


Рис. 5. Електрична провідність кераміки 8YSZ-ZnO, спеченої в інтервалі 1200–1400 °C та 8YSZ, спеченої за 1400 °C а) та енергія активації б)

Відмітимо, що поведінка електричної провідності 8YSZ-ZnO кераміки з різними температурами спікання показує вплив на функціональні властивості формування структури матеріалу. Електрична провідність 8YSZ в атмосфері кисню показує кращу характеристику провідності, проте 8YSZ-ZnO кераміка має кращі механічні властивості, що співвіднесено з дослідженнями [7, 17].

Для перевірки кераміки 8YSZ-ZnO в реальних умовах електрохімічного перетворення водневого палива та окиснювача, мембранно-електродний комплекс, сформований електролітом та електродами керамічної паливної комірки, досліджували на випробувальному стенді з перевірки ефективності матеріалів для потреб водневої енергетики, розробленому для ІПМ НАН України в режимі холостого ходу в діапазоні температур від кімнатної до 600 °C.

Електроліт діаметром 15 мм та товщиною 80–85 мкм на основі 8YSZ-ZnO (1300 °C) та 8YSZ (1400 °C) поєднували з платиново-родієвими сітками, які виступають електродами керамічної паливної комірки, утворюючи примебранний каталітичний шар. Було виявлено, що оксид цинку позитивно впливає на режим холостого ходу в діапазоні температур від 320 °C до 600 °C. Максимальне значення відкритого кола для електроліту 8YSZ-ZnO було отримано за температури 520 °C і становить 1,02 В. Своєю чергою, для електроліту з чистого 8YSZ максимальне значення становило 0,92 В за температури 600 °C. Така поведінка керамік у реальних умовах паливної комірки співвіднесена з дослідженнями [9], коли величина кисневої провідності матеріалу з додаванням ZnO була меншою

(рис. 5 а), а ефективність комірки, навпаки, вищою, що можна пояснити покращенням провідності та формуванням електроліту зі змішаним типом провідності.

ВИСНОВОК. Коротко можна підсумувати, що застосування оксиду цинку в паливних комірках є перспективним напрямком досліджень, проте комплексність процесів, які протікають в електродно-мембранному комплексі, вимагає покрокового аналізу кожного з елементів (анод, катод, електроліт), структурної оптимізації, хімічного складу та реальних випробувань в умовах керамічної паливної комірки. Мала кількість даних із використання чистого оксиду цинку як електроліту відкриває можливість для ґрунтовного аналізу та визначення оптимальних технологічних параметрів, які дозволять пришвидшити впровадження технологій водневої енергетики з робочою температурою нижчою 600 °C. З короткого огляду існуючих матеріалів на базі оксиду цинку в складі паливних комірок, матеріали зі змішаною провідністю та низькими температурами спікання виявляються найбільш перспективними та ефективними для впровадження в реальних системах. Застосування оксиду цинку в матеріалах 8YSZ позитивно впливає на результати електрохімічного перетворення водневого палива на воду в реальних умовах керамічної паливної комірки, незважаючи на погіршення кисневої провідності як окремої характеристики кераміки 8YSZ-ZnO.



Автори висловлюють вдячність Національному фонду досліджень України (НФДУ) – за проектом 2020.02/0301 «Підтримка провідних і молодих вчених» (2020–2022).

FEATURES OF ZnO APPLICATION IN THE STRUCTURE OF HYDROGEN FUEL CELL

A.S. Ostroverkh¹, **Y.M. Ostroverkh**¹,
L.L. Kovalenko², **A.V. Samelyuk**¹,
O.V. Bezdorozhev¹, **O.D. Vasylyev**¹,
Yu.M. Solonin¹

¹ *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, 3, Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine*

² *Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, 03142, Kyiv, Ukraine*
email: anna.ostroverkh84@gmail.com

The work is devoted to zinc oxide and the prospects of its use for the needs of hydrogen energy. The influence of zinc oxide on electrolyte materials for ceramic fuel cells is determined. The properties of ceramics based on 8YSZ were investigated by adding 0.5 wt.% nanopowder of zinc oxide according to the method of the research of zinc oxide ceramics. The electrical conductivity of 8YSZ in an oxygen atmosphere shows a better conductivity characteristic, but 8YSZ-ZnO ceramics have better mechanical properties and higher reactivity in real fuel cell conditions.

It was found that zinc oxide has a positive effect on the open voltage of SOFC in the temperature range from 320 °C to 600 °C. The maximum value of the open voltage for the electrolyte 8YSZ-ZnO was obtained at a temperature of 520 °C with a value of 1.02 V, in turn

for the electrolyte of pure 8YSZ the maximum value was 0.92 V at a temperature of 600 °C. The small amount of data on the use of pure zinc oxide as an electrolyte opens up opportunities for thorough analysis and determination of optimal technological parameters that will accelerate the introduction of hydrogen energy technologies with operating temperatures below 600 °C. From a brief overview of existing zinc oxide-based materials in fuel cells, materials with mixed conductivity and low sintering temperatures are the most promising and effective for implementation in real systems.

Data on the effect of sintering temperature on the porosity of ceramics with 8YSZ-ZnO and 8YSZ determined that the porosity of samples of both types decreases significantly with increasing sintering temperature of powders, but the addition of zinc oxide to 8YSZ-ZnO composite allows to obtain dense ceramics at temperatures below 100 °C than for pure 8YSZ. Regarding the strength of 8YSZ-ZnO ceramics, it increases with increasing sintering temperature and has higher values relative to pure 8YSZ. Both porosity and strength change rapidly in the range of 1200–1300 °C and slowly in the range of 1300–1400 °C, due to the sintering temperature of ceramics made of pure zinc oxide 1100–1200 °C. Improving the sintering conditions of ceramics and mechanical properties reveal its advantage in the addition of zinc oxide.

Keywords: zinc oxide, hydrogen materials science, electrolyte, conductivity, decarbonization.

ЛІТЕРАТУРА

1. Qiao Z., Xia C., Cai Y., Afzal M., Wang H., Qiang J., Zhu B. Electrochemical and electrical properties of doped CeO_2 -ZnO composite for low-temperature solid oxide fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 2018, **392**. P. 33–40. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.096.
2. Paydar S., Akbar N., Shi Q., Wu Y. Developing cuprospinel CuFe_2O_4 -ZnO semiconductor heterostructure as a proton conducting electrolyte for advanced fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, **46** (15). P. 9927–9937. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.198.
3. Shah M., Mushtaq N., Rauf S., Xia C., Zhu B. The semiconductor $\text{SrFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -ZnO heterostructure electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, **44** (57). P. 30319–30327. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.145.
4. Островерх А.С. Науково-технологічні засади створення шаруватих композитів для паливної та електролізної комірок з полімерним електролітом та зниженим вмістом благородних металів: матеріали дисертації. Київ, 2021. Режим доступу за <http://www.materials.kiev.ua/science2.0/events/news.jsp?id=295> (доступ, листопад, 2021).
5. Ostroverkh A., Johánek V., Dubau M., Kúš P., Khalakhan I., Šmíd B., Fiala R., Václavů M., Ostroverkh Y., Matolín V. Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, **44** (35). P. 19344–19356. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.206.
6. Островерх Є. М., Полішко І. О., Бродніковський Д. М., Коваленко Л. Л., Самелюк А. В., Васильєв О. Д., Островерх А. С. Механічна поведінка та електрична провідність оксидно-цинкової кераміки. *Успіхи матеріалознавства*. 2020, **1**. P. 46–54. doi: 10.15407/materials2020.01.046.
7. Peng C., Melnik J., Luo J.-L., Sanger A., Chuang K. $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte with and without ZnO sintering aid: Preparation and characterization. *Solid State Ionics*. 2010, **181** (29). P. 1372–1377. doi: 10.1016/j.ssi.2010.07.026.
8. Xie H., Wei Z., Yang Y., Chen H., Qu X., Lin B., Ling Y. New Gd-Zn co-doping enhanced mechanical properties of BaZrO_3 proton conductors with high conductivity for IT-SOFCs. *Material Science and Engineering: B*. 2018, **238–239**. P. 76–82. doi: 10.1016/j.mseb.2018.12.012.
9. Xu S., Liu J., Zhou Y., Yang S., Zhang R., Yang X., Xu D. Processing and conduction properties of Gd-doped ceria electrolytes with ZnO semiconductor. *Solid State Ionics*. 2020, **358** (115505). P. 1–10. doi: 10.1016/j.ssi.2020.115505.
10. Chen X., Dong B., Islam Q. A. Song H., Wu Y. Semiconductor-ionic properties and device performance of heterogeneous La-doped CeO_2 -ZnO nanocomposites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, **46** (15). P. 9968–9975. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.174.
11. Tiwari B., Dixit A., Kothiyal G. P. Study of glasses/glass-ceramics in the SrO -ZnO-SiO₂ system as high temperature sealant for SOFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, **36** (22). P. 15002–15006. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.018.
12. Aurora A., Singh K., Pandey O. P. Thermal, structural and crystallization kinetics of SiO_2 -BaO-ZnO- B_2O_3 - Al_2O_3 glass samples as a sealant for SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, **36** (22). P. 14948–14955. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.036.
13. Xia C., Qiao Z., Shen L. Liu X., Cai Y., Xu Y., Qiao J., Wang H. Semiconductor electrolyte for low-operating-temperature solid oxide fuel cell: Li-doped ZnO. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, **43** (28). P. 12825–12834. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.121.
14. Xia C., Qiao Z., Feng C., Kim J.-S., Wang B., Zhu B. Study on Zinc Oxide-Based Electro-

lytes in Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Materials*. 2018, **11**. 40.

doi: 10.3390/ma11010040.

15. Zhang C., Zhao H., Xu N., Li X., Chen N. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate-nitrate method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, **34** (6). P. 2739–2746.

doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.061.

16. Li S., Ge L., Gu H., Zheng Y., Chen H., Guo L. Sinterability and electrical properties of ZnO-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolytes prepared by an EDTA-citrate complexing method. *Journal of Alloys Compounds*. 2011, **509** (1). P. 94–98.

doi: 10.1016/j.jallcom.2010.08.111.

17. Lu Y., Li J., Ma L., Lu Z., Yu L., Cai Y. The development of semiconductor-ionic conductor composite electrolytes for fuel cells with symmetrical electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, **46** (15). P. 9835–9846.

doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.240.

REFERENCES

1. Qiao Z., Xia C., Cai Y., Afzal M., Wang H., Qiang J., Zhu B. Electrochemical and electrical properties of doped CeO_2 -ZnO composite for low-temperature solid oxide fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2018, **392**: 33–40.
2. Paydar S., Akbar N., Shi Q., Wu Y. Developing cuprospinel CuFe_2O_4 -ZnO semiconductor heterostructure as a proton conducting electrolyte for advanced fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021, **46** (15): 9927–9937.
3. Shah M., Mushtaq N., Rauf S., Xia C., Zhu B. The semiconductor $\text{SrFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -ZnO heterostructure electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019, **44** (57): 30319–30327.
4. Ostroverkh A.S. Scientific and technological

bases for the creation of multilayer composites for fuel and electrolysis cells with polymer electrolyte and low content of noble metals thesis. Kyiv, 2021. (in Ukrainian) Available at <http://www.materials.kiev.ua/science2.0/events/news.jsp?id=295> (accessed, November, 2021).

5. Ostroverkh A., Johánek V., Dubau M., Kúš P., Khalakhan I., Šmíd B., Fiala R., Václavů M., Ostroverkh Y., Matolín V. Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019, **44** (35): 19344–19356.

doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.206.

6. Ostroverkh Y. M., Polishko I. O., Brodnikovskiy D. M., Kovalenko L. L., Samelyuk A. V., Vasylyev O. D., Ostroverkh A. S. Mechanical behavior and electrical conductivity of zinc-oxidceramics. *U. M.* 2020, **1**: 46–54 (in Ukrainian).

doi: 10.15407/materials2020.01.046.

7. Peng C., Melnik J., Luo J.-L., Sanger A., Chuang K. $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte with and without ZnO sintering aid: Preparation and characterization. *Solid State Ion.* 2010, **181** (29): 1372–1377.

doi: 10.1016/j.ssi.2010.07.026.

8. Xie H., Wei Z., Yang Y., Chen H., Qu X., Lin B., Ling Y. New Gd-Zn co-doping enhanced mechanical properties of BaZrO_3 proton conductors with high conductivity for IT-SOFCs. *Mater. Sci. Eng. B*. 2018, **238–239**: 76–82.

doi: 10.1016/j.mseb.2018.12.012.

9. Xu S., Liu J., Zhou Y., Yang S., Zhang R., Yang X., Xu D. Processing and conduction properties of Gd-doped ceria electrolytes with ZnO semiconductor. *Solid State Ion.* 2020, **358** (115505): 1–10.

doi: 10.1016/j.ssi.2020.115505.

10. Chen X., Dong B., Islam Q. A. Song H., Wu Y. Semiconductor-ionic properties and device performance of heterogeneous La-doped CeO_2 -ZnO nanocomposites. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021, **46** (15): 9968–9975.

doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.174.

11. Tiwari B., Dixit A., Kothiyal G. P. Study of glasses/glass-ceramics in the SrO -ZnO-SiO₂

- system as high temperature sealant for SOFC applications. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. **36** (22): 15002–15006.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.018.
12. Aurora A., Singh K., Pandey O. P. Thermal, structural and crystallization kinetics of $\text{SiO}_2\text{--BaO--ZnO--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ glass samples as a sealant for SOFC. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. **36** (22): 14948–14955.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.036.
13. Xia C., Qiao Z., Shen L. Liu X., Cai Y., Xu Y., Qiao J., Wang H. Semiconductor electrolyte for low-operating-temperature solid oxide fuel cell: Li-doped ZnO. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2018. **43** (28): 12825–12834.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.121.
14. Xia C., Qiao Z., Feng C., Kim J.-S., Wang B., Zhu B. Study on Zinc Oxide-Based Electrolytes in Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Mater*. 2018. **11**: 40.
doi: 10.3390/ma11010040.
15. Zhang C., Zhao H., Xu N., Li X., Chen N. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate–nitrate method. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2009. **34** (6): 2739–2746.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.061.
16. Li S., Ge L., Gu H., Zheng Y., Chen H., Guo L. Sinterability and electrical properties of ZnO-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolytes prepared by an EDTA-citrate complexing method. *J. Alloys Compd*. 2011. **509** (1): 94–98.
doi: 10.1016/j.jallcom.2010.08.111.
17. Lu Y., Li J., Ma L., Lu Z., Yu. L., Cai Y. The development of semiconductor-ionic conductor composite electrolytes for fuel cells with symmetrical electrodes. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. **46** (15): 9835–9846.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.240.

Стаття надійшла 28.11.2021.

СТРУКТУРНО-ФУНКЦІОНАЛЬНА САМООРГАНІЗАЦІЯ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Sn(IV)}$

В. В. Трачевський¹, С. В. Прудіус², А. М. Милін^{2*}

¹Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, Київ 04070, Україна

²Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна

e-mail: m.artur@i.ua

Зважаючи на фізико-хімічні властивості, оптимальні умови формування елементоксидних кластерів та особливості міжчастинкової взаємодії, за різнобічними вимірюваннями діагностовано перебіг структурно-функціональної самоорганізації – відгуку колоїдних розчинів багатокomпонентної системи на спрямовано ініційовані зміни характеристик дисперсного реакційного середовища і, відповідно, параметри свідомо конструйованих таким чином частинок (розмір, форма, склад, будова їхніх ансамблів), а також вплив на міжчастинкові відстані, ієрархію структурних рівнів на шляху системи до впорядкування, дією концентраційного і температурного чинників та введенням модифікуючого реагента. Виявлено рушійні сили (електро-негативність, конкурентні перегрупування) та тенденції енергозабезпеченого біфуркаційного формування координаційних поліедрів структуроутворюючих іонів у багатокomпонентних ансамблях, а саме, шляхи спрямовано-ініційованого перегрупування атомної архітектури з організацією киснево-ненасичених цирконійовмісних центрів, які визначили створення матриці з практично значимою каталітичною активністю.

Ключові слова: оксидо-гідрооксидні кластери, міжчастинкові взаємодії, координаційні поліедри, самоорганізація, ЯМР-спектроскопія.

ВСТУП. Ідеї, принципи, методи і технології сучасного природознавства ґрунтуються на фундаменті досягнень синергетики, інформатики, системного аналізу, фізики відкритих систем. До встановлення уявлень щодо самоорганізації залучено інформацію про структури, стани систем, які розвиваються, а у випадку коеволюції – про співвідношення між такими системами, взаємозв'язки між еволюційними змінами.

У літературі [1, 2] розвиваються уявлення щодо самоорганізації багатофункціо-

нальних оксидних систем, наноструктурної пам'яті катіонного каркасу – несучої конструкції в архітектурі матриць. Інтерес до процесів самоорганізації наночастинок зумовлений тим, що:

- дослідження дозволять зрозуміти закономірності поведінки нанорозмірних об'єктів у різних умовах;

- самоорганізовані ансамблі виявляють нові, несподівані властивості; якщо самі наночастинок являють науковий інтерес, то їхні ансамблі – потенційні робочі елементи певних пристроїв.

Керування фундаментальними властивостями твердих тіл, яке ґрунтується на синтезуванні в їхньому об'ємі нанорозмірних включень, кристалітів, дефектних структур, є однією з актуальних проблем. Розвиток та вдосконалення методології створення нових композицій відбувається у напрямках, особливістю яких є варіювання як складу системи, яку застосовують як прекурсор, так і процесів та умов наступного оброблення; при формуванні вихідних матриць враховують також часову еволюцію [2]. Фундаментальна перешкода пов'язана з інконгруентністю багатокомпонентних систем: різниця складу співіснуючих фаз передбачає необхідність попереднього дослідження всіх фазових рівноваг, а ко-еволюційна концепція самоорганізації хімічних систем – існування двох механізмів, які регулюють перебіг процесів. Адаптаційні механізми, за яких система не набуває принципово нових властивостей, та біфуркаційні механізми пов'язані з радикальною перебудовою системи, коли еволюцію представлено як перехід від одного типу самоорганізації до іншого, більш складного.

Механізм формування функціональної архітектури системи – продукту золь-гель-технології, можна уявити як: складання олігомерних одиниць; створення поліедричних структурних блоків; формування нанорозмірних структурних ансамблів. Зважаючи на зазначений концептуальний підхід, розглянуто взаємодії у змішаних системах на основі діоксидів цирконію і кремнію, які знаходять все ширше застосування як селективні сорбенти, іоно-обмінні матеріали і каталізatori багатьох реакцій. Умови синтезу бінарного оксиду $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ визначають формування кислотно-основних

властивостей поверхні, а структурні особливості – можливість його подальшого використання у сорбції та каталізі [3–5]. Модифікування бінарного оксиду $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ іншими оксидами металів, здатними сприяти стабілізації необхідної структури, призводить до утворення нових матеріалів із визначальними для подальшого використання фізико-хімічними характеристиками і донорно-акцепторними властивостями [6–10].

Зразок потріпної системи $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ завдяки кислотним властивостям ($H_0 = -14.52$) виявився ефективним у реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом за 150°C у проточному реакторі [7, 10], а також як каталізатор конверсії фруктози до левулінової кислоти [9]. Але для його свідомого масштабного використання необхідно з'ясувати природу впливу компонентів на текстурні та структурні перетворення в системі $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ зростаючої концентрації катіонів олова, тобто адаптивний відгук системи, яка зазнає динамічного перегрупування – структурно-функціональної організації. У зв'язку з цим особливий інтерес становлять також дослідження стану катіонів олова у матриці $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ та взаємозв'язаних із цим концентрацією, типом та силою кислотних центрів у зразках потріпної системи $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (табл. 1).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Серію змішаних потріпних $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксидів синтезували золь-гель-методом, як описано у [7, 10]. Зразки $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ позначали як ZrSi_2Sn_x , в яких атомне співвідношення катіонів $\text{Zr}:\text{Si}:\text{Sn} = 1:2:x$, де $x = 0\div 4.0$. Структурні та кислотні властивості синтезованих зразків наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні характеристики системи $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--SnO}_2$

Зразок	Атомне співвід. Zr:Si:Sn	Питома поверхня, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	Об'єм пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	Середній розмір пор, нм	Фазовий склад	Концентрація кисл. цент., ммоль г^{-1}	Макс. сила кисл. цент. $H_{0\text{max}}$
ZrSi_2Sn_0	1:2:0.0	360	0.24	3.0	аморф.	1.4	–8.2
$\text{ZrSiSn}_{0.2}$	1:2:0.2	225	0.13	2.2	аморф	1.1	–5.6
$\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$	1:2:0.4	340	0.20	2.4	аморф.	1.4	–14.52
ZrSi_2Sn_4	1:2:4.0	205	0.33	3.8	крис- SnO_2 , аморф.	1.7	–11.35

Слід відзначити, що суперкислоти зазвичай отримують шляхом взаємодії сильних кислот Льюїса та Бренстеда: суперкислотний центр вміщує їхню комбінацію – тобто виявляється подвійність природи активних центрів – кислотність Льюїса посилює кислотність Бренстеда [11].

В утворюваних дослідних композиціях перебіг поліконденсації силікатної кислоти у кислому середовищі відбувається за донорно-акцепторним механізмом з утворенням перехідного комплексу, в якому іон Si^{4+} тимчасово набуває шестикоординаційного оточення, іони Zr^{4+} у другій координаційній сфері мають гетероатомне оточення з більш високою електронегативністю [12].

При вивченні фрактальних структур на основі діоксиду олова виявлено основні типи еволюції таких систем, як: дифузійно-лімітована агрегація; кластерно-кластерна агрегація; утворення перкаляційного перехідного стану та сітчастих наноструктур [13]. Для складних у хімічному відношенні систем взаємодія атомів різнорідних реагентів призводить до утворення фрагментів із ковалентно-іонним зв'язком, сту-

пінь іонності якого зростає зі збільшенням різниці електронегативності елементів, що утворюють ці фрагменти. Залучення таких результатів продуктивне для формування підґрунтя щодо перспектив розвитку витонченої методології свідомого планування експерименту та коректної візуалізації процесів глибокої перебудови атомної архітектури: взаємодія відбувається за участі складних блоків-прекурсорів – гомо-, а згодом і гетеро-елементних кластерів.

При дослідженні структуроутворення у нанокompatитних гелях на основі гідратованого оксиду цирконію та кремнієвої кислоти, за різних порядків змішування встановлено: шість стадій дегідратації; цирконогель вміщено в матрицю силікагелю; $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2]^{2-}$; $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ та наявність додаткових зв'язків Si–O–Zr [12]. За певного співвідношення концентрацій компонентів можливим є виникнення біфуркацій, тобто замість одного шляху розвитку з'являються декілька можливих напрямків еволюції системи, причому вибір напрямку здійснює сама система за рахунок випадкових флуктуацій. Рушійна

сила процесу відображає характер узагальненого переносу та розподілення маси між фрагментами ієрархічної структури за об'ємом, яку уявляємо як самоорганізацію – утворення просторової, часової, інформаційної та функціональної організації структур як результат цілеспрямованої взаємодії з оточенням за рахунок внутрішніх ресурсів системи. Опанування зазначеним потенціалом з урахуванням стабільності та нестабільності фрагментів системи загалом створює передумови для формування нових та руйнування старих структур, які змінюючи одна одну, визначають еволюціонування ієрархічної будови системи, скорегованої в рамках концептуального підходу для опису зазначених явищ.

У кислому середовищі утворення зародків кремнієвої кислоти відбувається повільно, але в цих умовах негативно заряджені силікат-іони взаємодіють із позитивно зарядженими іонами $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ та їхня наступна конденсація відбувається сумісно, тобто зростання зерен композитного гелю відбувається за рахунок розташування кремнійвмісних шарів (оболонки) на вже сформовані частинки оксигідрату цирконію [12]. Водночас фрагменти кремнієвої кислоти блокують взаємодію між частинками оксигідрату цирконію, а за достатньо високих значень рН олігомерні фрагменти кремнієвої кислоти не вступають у реакції полімеризації. Координаційні взаємодії є чинником регулювання структури металоксидних кластерів – проміжних утворень на шляху агрегування наночастинок речовини. Надалі еволюція просторової організації композиції відбувається за схемою: кластер $\rightarrow$ ґратка $\rightarrow$ каркас. Відомо, що за гідролізу SnCl_4 у колоїдному розчині

формуються кластери типу $[\text{Sn}_5\text{O}_5(\text{OH})_{10}]$, у складі яких є фрагменти Sn-O-Sn , Sn-OH-Sn та Sn-OH , а також виявлено три типи ОН груп із стехіометрією в порядку зменшення кислотної функції 1:2:2 [13]. При термообробленні гідратованого оксиду олова, отриманого золь-гель-методом, поруч із дегідратацією спостерігаємо перебіг оксидуючо-хімічних взаємодій між блоками за участю граничних та дефектних фрагментів наночастинок з утворенням схематично уявних іонів $[\text{SnO}_x\text{OH}^{6-x}]^{(2+x)-}$, які є, вочевидь, прекурсорами на шляху утворення ідентифікованих часток складу $\{[\text{SnO}_2][(\text{SnOH})_4]\}$ [13].

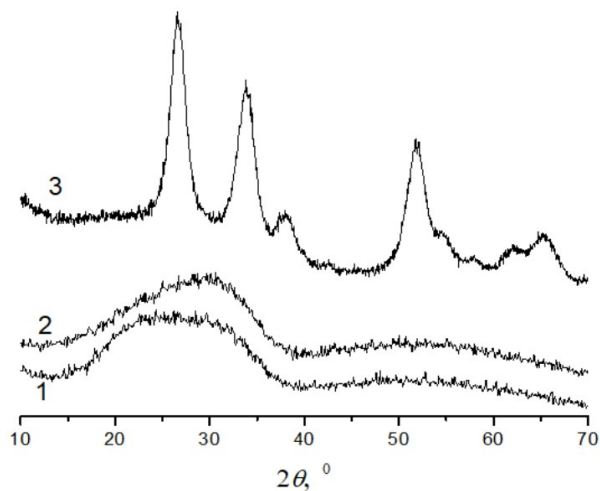


Рис. 1. Дифрактограми зразків ZrSi_2Sn_x :
1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.4$; 3 – $x = 4$

На рис. 1 наведено дифрактограми зразків ZrSi_2Sn_x , які зареєстровано на дифрактометрі «ДРОН-4-07» із відфільтрованим нікелем CuK_α випромінюванням та геометрією зйомки за Бреґгом – Брентано в кутовому інтервалі $10\text{--}85^\circ$. Відсутність вузьких піків, характеристичних для діоксиду олова у випадку зразків, де $x < 1$, вказує на високу

дисперсність матриці $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, що співпадає з даними термогравіметричного аналізу. На дифрактограмі зразка ZrSi_2Sn_4 спостерігаємо піки (рис. 1), які відповідають фазі з тетрагональною структурою SnO_2 , типу рутилу з середнім розміром кристалітів $d_{\text{кр}} = 6$ нм, які визначали за рівнянням Шеррера відносно найбільш інтенсивного піку.

Як видно з логіки послідовного впровадження згаданого вище концептуального підходу, побудова структури понятійного апарату для опису, виділення предметної змістовної інформації, візуалізації перебігу фізико-хімічних перетворень та наступного всебічного моделювання повинні орієнтуватися і знаходитися у постійному адаптаційному узгодженні з досвідом, виявленими закономірностями специфічної поведінки матеріальних утворень наномасштабного розміру – областю прогресуючої у становленні науки – нанохімії, контури якої за невинного поповнення новими фундаментальними знаннями стають все більш виразними. Тому доречно і адресно відзначити, що нанохімія вивчає наноструктури і наносистеми у перехідних метастабільних станах та процеси за їхньою участю, ієрархічні матеріали, що складаються з елементів кількох масштабів: елементи меншого масштабу вставлено в елементи більшого масштабу. Ієрархічна архітектура організації функціонального матеріалу дозволяє в рамках єдиної технологічної платформи створювати матеріали з великим різноманіттям характеристик, керуючи складом та будовою субструктур на одному чи кількох рівнях. Зростання частки матеріалів, отриманих за технологією «знизу – вгору», означає: матеріали саме такої архітектури

прийдуть на зміну сучасним синтетичним функціональним матеріалам.

У системі $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ встановлено існування радіально-неоднорідних колоїдних частинок, основу яких, за моделлю для $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$, складають ядро – твердий розчин $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ [14]. Поверхневий шар – оболонка частинок – невпорядкований твердий розчин, побудований на основі оловота титан (цирконій)- кисневих поліедрів, в яких координаційні числа центральних атомів дорівнюють: 6 (Sn, Ti); 6; 7; 8 (Zr) [14].

Зменшення розмірів частинок у дисперсній системі (фрагментів) до нанометрових величин супроводжується зміною характеру міжчастинкової (міжфрагментної) взаємодії, за результатами якої утворюються різноманітні наноструктури з унікальними реакційними та каталітичними властивостями. Ці зміни та ефекти виявляються настільки сильнішими, наскільки ближчим є розмір структурних фрагментів до атомарного.

Дані електронної спектроскопії дифузного відбиття дозволяють визначити стан катіонів олова у оксидній матриці. Відомо, що катіони Sn^{4+} можуть знаходитись у трьох типах координаційного оточення з відповідними спектроскопічними відзнаками: ізольовані тетраедрично (207 нм) та октаедрично (224 нм), а також гексакоординовані (280 нм), які утворюють полімерні кластери SnO_6 , наприклад, у структурі SnO_2 [13]. Наявність у спектрах зразків із $\text{Sn}^{4+} \leq 1$ смуг поглинання при 206 та 220 нм, відповідно, вказує на присутність у матриці $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ізольованих тетраедрично та октаедрично координованих іонів Sn^{4+} [7, 10]. У спектрах зразків із $\text{Sn}^{4+} \geq 2$ спостерігаємо плече при 250–300 нм [7, 10].

Вочевидь, подальше зростання вмісту олова призводить до пріоритетного формування зв'язків Sn-O-Sn і завершується утворенням окремої фази SnO_2 у зразку ZrSi_2Sn_x . Згідно літературних даних, ізольовані октаедрично- та тетраедрично-координовані іони Sn^{4+} відносять до бренстедівських та люїсівських кислотних центрів, відповідно [11]. Утворення кислотних центрів Бренстеда у потрійному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиді може базуватися на правилі Танабе, за аналогією з бінарним $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксидом [11]. Таким чином, спектральні дані вказують, що октаедрично-координовані Sn^{4+} у

зразках ZrSi_2Sn_x , де $x = 0 \div 0.4$, беруть участь у формуванні бренстедівських кислотних центрів: $\equiv\text{Zr-O(H)-Si}\equiv$ та $\equiv\text{Sn-O(H)-Si}\equiv$, відповідно [7, 10, 11].

Уявлення щодо стану поверхні зразків за даними рентгенівських фотоелектронних спектрів для $\text{Zr } 3d$ -, $\text{Si } 2p$ -, $\text{Sn } 3d$ - та $\text{O } 1s$ -рівнів зразків ZrSi_2 та $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$, а також оксидів ZrO_2 , SiO_2 і SnO_2 , та відповідними значеннями енергій зв'язку ($E_{\text{зв}}$) (табл. 2, рис. 2), узгоджуються з теоретичними та експериментальними даними для близьких за природою об'єктів [15, 16].

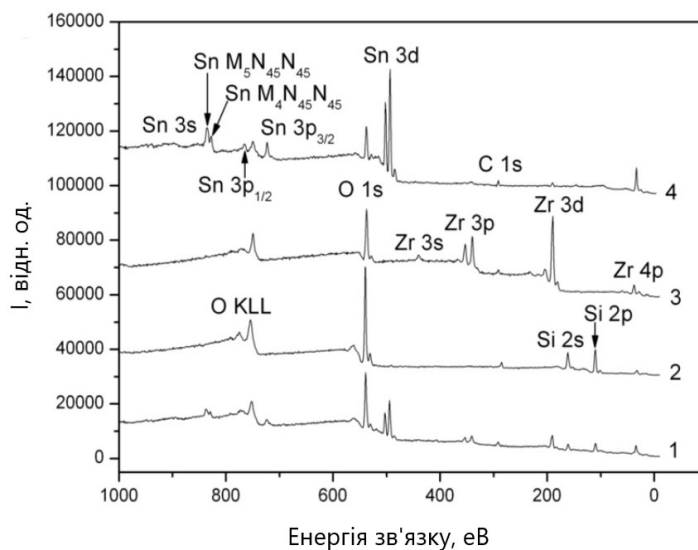


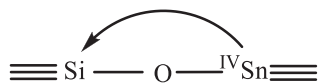
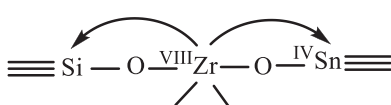
Рис. 2. Оглядові РФЕС-спектри синтезованих $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$ (1), SiO_2 (2), ZrO_2 (3) і SnO_2 (4) зразків

Таблиця 2.
Енергія зв'язку $\text{Zr } 3d$, $\text{Si } 2p$, $\text{Sn } 3d$ та $\text{O } 1s$ у синтезованих зразках

Зразок	$\text{Zr } 3d_{5/2}$	$\text{Si } 2p_{3/2}$	$\text{Sn } 3d_{5/2}$	$\text{O } 1s$
$\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$	183.1	102.7	487.4	532.0
ZrSi_2Sn_0	183.3	102.9	-	532.2
ZrO_2	182.3	-	-	530.2
SiO_2	-	103.5	-	532.9
SnO_2	-	-	486.7	530.7

Параметри РФЕС показують (табл. 2), що максимумами $Zr\ 3d^{5/2}$ і $Sn\ 3d^{5/2}$ для зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ зсунуті у бік вищих значень енергій зв'язку порівняно з енергією простих оксидів ZrO_2 і SnO_2 , відповідно, тоді як енергія зв'язку $Si\ 2p^{3/2}$ для зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ менша, ніж для простого оксиду SiO_2 . Аналогічний високоенергетичний зсув $Zr\ 3d_{5/2}$ -рівня у РФЕ-спектрах спостерігаємо для зразків ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ [6]. Значення зсувів у спектрах зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ свідчать, що електронна густина надходить від атомів цирконію та олова до атомів крем-

нію. Той факт, що величина енергії зв'язку спектра $O\ 1s$ для SiO_2 набагато більша, ніж для ZrO_2 та SnO_2 (табл. 2), пояснюється різним ступенем іонності хімічного зв'язку в цих діоксидах. У зразку $ZrSi_2Sn_{0.4}$ енергія зв'язування атома кисню $O\ 1s$ є меншою порівняно з енергією зв'язку у SiO_2 , однак більшою, ніж у ZrO_2 та SnO_2 (табл. 2). Тому надлишковий позитивний заряд катіонів цирконію та олова на поверхні зразка $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ може сприяти утворенню суперкислотних центрів Льюїса ($H_0 > -12$), які формуються за схемами:



Так, максимальна сила кислотних центрів на поверхні $ZrSi_2Sn_0$ складає $H_0 = -11.35$, тоді як для зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ – $H_0 = -14.52$ (табл. 1). За розподілом кислотних центрів на поверхні зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ слід відзначити наявність (~10%) суперкислотних центрів ($-13.16 \geq H_0 \geq -14.52$) та кислотних центрів меншої сили (~40%) ($-8.2 \geq H_0 \geq -11.35$) [10]. Для порівняння, поверхня зразка $ZrSi_2Sn_0$ містить ~45% кислотних центрів із $-8.2 \geq H_0 \geq -11.35$ [10].

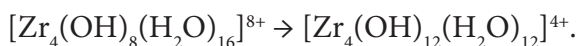
Важливо відмітити факт: циркони співкристалізуються з породоутворювальними силікатами, тип координаційних поліедрів оточення Zr^{4+} визначаються кислотно-основними показниками середовища і, у зв'язку з цим: самодовільно відбуваються процеси як у напрямку зменшення внутрішньої енергії систем, так і в напрямку зменшення ступеня упорядкованості систем (усі процеси спрямовано до найбільш вірогідного стану систем) [17]. Виявлено

взаємозалежність формування речовинного наповнення структурної організації: досліджені матриці складено диференційованою речовиною (тобто побудова фрагментів певних форм та їхнє завершальне наповнення відбуваються синхронно), мають ідентичний та просторово витриманий «стиль» будови на всіх ієрархічних рівнях.

Причинами існування поліморфних модифікацій у метастабільних станах ZrO_2 , серед низки інших, є дефекти структури [18]. До того ж, якщо концентрація введеного оксидного компонента є нижче необхідної для утворення кубічних твердих розчинів, то формується тетрагональна структура ZrO_2 , тобто кубічна модифікація – метастабільна порівняно з тетрагональною та моноклінною. Аналіз кристалографічних даних для великої кількості складних оксидних систем вказує, що к.ч. = 7 для $Zr(IV)$ є найбільш притаманним та розповсюдженим. Це дозволяє моноклінній структурі

залишатися стабільною за низьких температур [18]. При цьому подальше зниження температури призводить до викривлення кисневої підґратки (к.ч. = 4 $\rightarrow$ 3) та переходу ZrO_2 у тетрагональну фазу [18].

Технологія створення наноматеріалів за золь-гель-процесом передбачає отримання гелю з наступним його переведенням у золь, тобто колоїдну систему, що складається з рідкого дисперсійного реакційного середовища, закапсульованого у просторову сітку, утворену сполученими між собою частинками дисперсної фази. За взаємної коагуляції оксидо-гідроксидних композицій на основі сполук Zr^{4+} , Si^{4+} , Sn^{4+} важливо враховувати також їхні кислотно-основні перетворення, наприклад [17]:



Можна вважати, що структуроутворююча функція катіонів зумовлена комплексуювальними та кислотно-основними властивостями металів, катіони яких беруть участь у формуванні функціонально активних фрагментів структури. Так, відомо, що тенденцію переходу циркону від дипірамідальної до призматичної модифікації визначають кислотно-основні характеристики мінералоутворювальної фази [17].

Теоретичні моделі передбачають співіснування фаз із різною електронною густиною та структурними викривленнями [17, 18]. Фазове розділення, яке враховує міжкластерні взаємодії та напруження, розглядають як загальне явище у складних оксидах, що пояснює їхні властивості. Важливо, що відзначені зонально-секторальні неоднорідності у просторовому розподіленні катіонів в оксидних матрицях – це

явище глибинної структурно-формувальної катіонної «пам'яті». Відзначають також, що кислоти Льюїса – це координаційно ненасичені металовмісні центри у структурі оксидної матриці, а силу таких кислот визначають поєднані з цим центром групи [11].

Координаційні числа відносно атомно-кисневого оточення іонів металів у досліджуваній системі становлять: Si(IV) – 4; Sn(IV) – 6; Zr(IV) – 6, 7, 8. Цирконій у бадделіті – одному з найпоширеніших у природі силікатів, має координаційне число 7, а координаційні числа 6 та 8 реалізуються за умов дії певних чинників, коли симетрія і відповідні енергетичні характеристики зумовлюють зміни структурної організації конденсованої фази [17].

Електронегативність – це притаманна елементу та залежна від природи і його валентного стану здатність притягувати електрони при утворенні хімічних зв'язків, яка формує електронні властивості атомів, молекул – потенціал іонізації, хімічний потенціал, розподілення зарядів, жорсткість чи м'якість кислотних центрів [19]. Слід уявляти і групову (фрагментну) електронегативність, яка є балансом електронегативностей атомів хімічних елементів у цих утвореннях. Навіть формально кажучи, атому елемента неможливо приписати постійне значення електронегативності, вона залежить від багатьох чинників – валентного стану, типу сполуки, координаційного числа, природи замісників, що складають оточення атома в іон-молекулярній системі [19]. Щодо різних аспектів застосування уявлень про електронегативність, то до уваги беруть різні шкали, за якими відповідні значення електронегативності становлять: хімічна (Zr – 1.33; Sn – 1.93; Si – 1.90), прак-

тична (O – 8.11; Si – 3.49; Al – 2.40; Ti – 1.57; Zr – 1.40; Nb – 1.043; Sn – 2.83) відносна (Si – 1.90; Zr – 1.53; Sn – 1.96; O – 3.44; Al – 1.61; Ti – 1.54).

Узагальнення відомостей щодо закономірностей зміни параметрів ЯМР ^{119}Sn (δ м.д.) у низці різних за природою та складом однотипних оксидних олововмісних

сполук [20] свідчить про чутливість їхніх значень до числа, особливостей кислот-но-основного стану, електронної будови лігандів та симетрії просторової організації у розташуванні лігандів, з яких формується оточення іонів Sn(IV). Це стосується як першої, так і другої координаційної сфери (табл. 3).

Таблиця 3.

Параметри ЯМР ^{119}Sn оксидних сполук [34]

Сполука	δ м.д.	Сполука	δ м.д.
Mg_2SnO_4	-483	MgSnO_3	-586
Ca_2SnO_4	-546	CaSnO_3	-617
SrSnO_4	-579	SrSnO_3	-640
Ba_2SnO_4	-594	BaSnO_3	-670
Zn_2SnO_4	-471	$[\text{SnO}_6]$	-688 : -710
Cd_2SnO_4	-606	$[\text{Sn}(\text{OSr})_6]$	-706 : -718
		$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	-590
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	-605	$\text{Sn}(\text{OOH})_6^{2-}$	-660
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	-642	$(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$	
$\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$	-816; -833	$x=0$	-604
$\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$	-821; -835	$x=0.4$	-580; -640
$\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$	-142; -520; -548	$x=0.7$	-580; -630; -680

Враховуючи дані щодо досліджуваної системи $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--SnO}_2$ (табл. 3), можна констатувати, що при порушенні співвідношення $\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2 = 1\text{:}2$ у відповідних вихідних сумішах компонентів спостерігають зміну ступеня виявлення структуроформуючої та структурофіксуючої функцій – результат конкурентного комплексоутворення за участі ситуативно-формульних лігандів – кисеньовмісних структурних фрагментів у ієрархічній будові

конденсованого реакційного середовища.

Якщо уявити процес занурення катіонного каркасу у аніонний, атомнокисневий, і визначити достатність атомів кисню для організації координаційної сфери катіонів цирконію, то видно (табл. 4, 5), що у зразку А є можливість досягти для Zr(IV) тільки середнього координаційного числа 7, а в інших зразках атомів кисню достатньо для створення поліедрів із 8-ми координованим катіоном цирконію.

Таблиця 4.

Параметри ЯМР ^{119}Sn зразків оксидних сполук А, В, С					
	Склад	x^*		δ , м.д.	$\Delta\delta$, м.д.
		a	b		
А	$\text{Zr}_{0,328}\text{Si}_{0,664}\text{S}_{0,126}\text{O}_{2,14}$ $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0,4}$	0.74	0.093	-677	
		0.26	0.33	-800	
В	$\text{Zr}_{0,252}\text{Si}_{0,669}\text{S}_{0,189}\text{O}_{2,221}$ ZrSi_2Sn_4	0.117	0.221	-582	
		0.063	0.012	-608	26
		0.056	0.0106	-632	
		0.24	0.045	-641	
		0.34	0.064	-704	68
		0.19	0.036	-769	
С	$\text{Zr}_{0,277}\text{Si}_{0,943}\text{S}_{0,056}\text{O}_{2,252}$ $\text{ZrSiSn}_{0,2}$	0.248	0.014	-550	80
		0.22	0.012	-630	
		0.124	0.007	-730	100
		0.27	0.015	-790	60
		0.142	0.008	-865	75

* – внескове розподілення (а – відносний внесок; b – стехіометричний внесок олова (IV) між різними станами)

Таблиця 5.

**Розрахунки міжелементних стехіометричних співвідношень
для різних випадків нормування**

	А	В	С
О : Sn	17.73	45.57	11.7
О : Si	3.35	2.7	3.3
О : Zr	6.8	9.2	8.8
	Zr:Sn	Si:Sn	Zr:Si
A*	2.6:1	5.3:1	0.49:1
B*	4.95:1	16.8:1	0.29:1
C*	1.33:1	3.54:1	1.49:1

A* ($\text{Zr}_{29}\text{Si}_{60}\text{Sn}_{11}$; $\text{Zr}_{0,328}\text{Si}_{0,669}\text{Sn}_{0,126}\text{O}_{2,246}$; $\text{Zr}_1\text{Si}_2\text{Sn}_{0,35}$; $\text{Sn}_1\text{Si}_{5,39}\text{Zr}_{2,6}$),
 B* ($\text{Zr}_{45}\text{Si}_{45}\text{Sn}_{10}$; $\text{Zr}_{0,277}\text{Si}_{0,943}\text{Sn}_{0,056}\text{O}_{2,552}$; $\text{Sn}_1\text{Si}_{16,48}\text{Zr}_{4,996}$; $\text{Zn}_1\text{Si}_3\text{Sn}_{0,2}$),
 C* ($\text{Zr}_{25}\text{Si}_{55}\text{Sn}_{60}$; $\text{Zr}_{0,252}\text{Si}_{0,669}\text{Sn}_{0,189}\text{O}_{2,22}$; $\text{Sn}_1\text{Si}_{3,54}\text{Zr}_{1,33}$; $\text{Zr}_1\text{Sn}_{1,78}\text{Sn}_{0,75}$)

Тому можна очікувати домінуюче формування цирконійвмісних центрів із координаційно-ненасиченими іонами $Zr(IV)$, яким буде притаманне високе значення кислотної функції: $(Si-O)_n-Zr-(OSn)_m > (SiO)_k-Zr > (SnO)_p-Zr$. Співвідношення виходу у відповідних взаємодіях таких фрагментних утворень визначається структуроспрямовуючою функцією реакційного середовища, яка регулюється стехіометрією вихідних реагентів у реакторі. Як видно з рисунка 3, структура А може

еволюціонувати за різними напрямками. Сценарії побудови ієрархічної архітектури реалізують пріоритетно за домінуванням організуючого чинника, пов'язаного з концентрацією та конкурентною здатністю комплексоутворювального катіона. Слід відмітити ступеневе заміщення лігандів у другій координаційній сфері $Sn(IV)$, що відображається у збереженні постійним інкримента $\Delta\delta$ при співставленні значень δ окремих спектральних компонент у суперпозиції сигналів ЯМР ^{119}Sn (табл. 4, рис. 3).

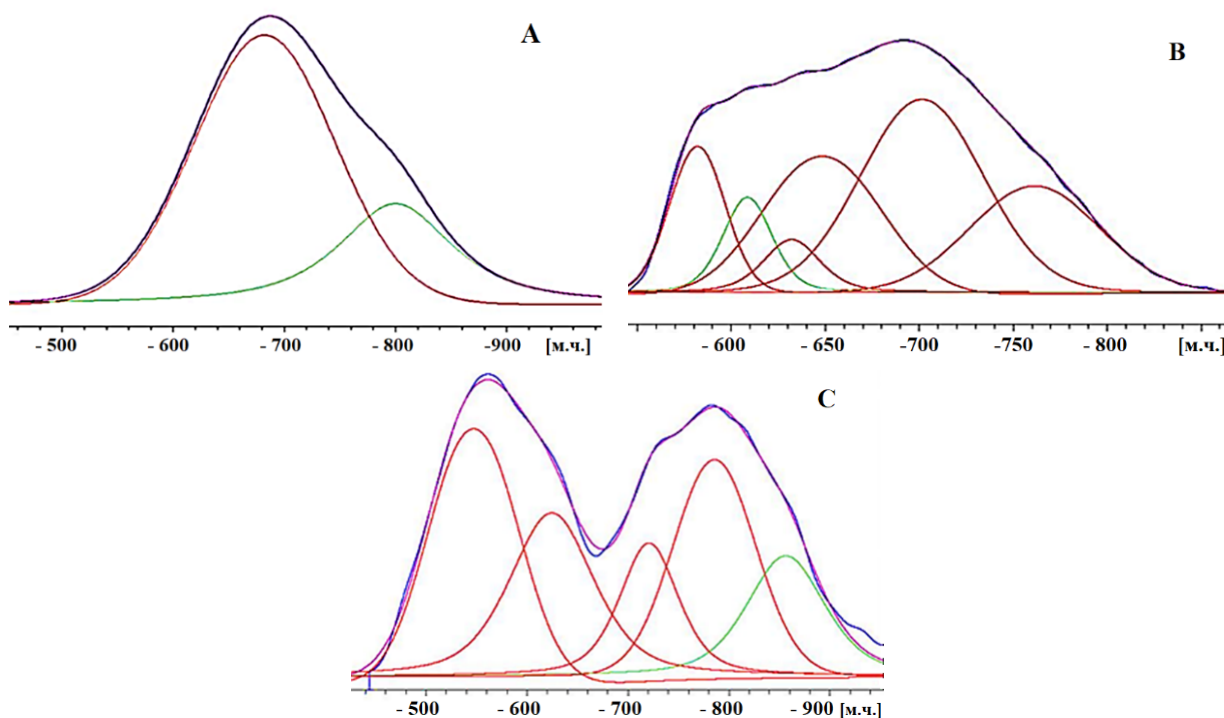


Рис. 3. Спектри ЯМР ^{119}Sn -зразків А, В, С (за результатами аналізу форми ліній)

Для візуалізації закономірностей у зміні міжелементних стехіометричних співвідношень побудовано графіки I–V (рис. 4).

Особливу увагу привертає графік II: у зразку А для формування високоординованого цирконійвмісного центру в системі

не вистачає атомів кисню, тобто цей зразок має максимальну кількість координаційно ненасичених кислотних центрів, і це підтверджується відповідною каталітичною активністю саме цього зразка. Так, встановлено, що суперкислотний каталізатор

$ZrSiSn_{0.4}$ забезпечує 100% конверсії 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90% від теоретичного, відповідно, за температури 180°C, 3.5 год [15]. При цьому перетво-

рення фруктози на менш кислом каталізаторі $ZrSi_2Sn_0$ становить < 90% з утворенням великої кількості небажаних побічних продуктів [15].

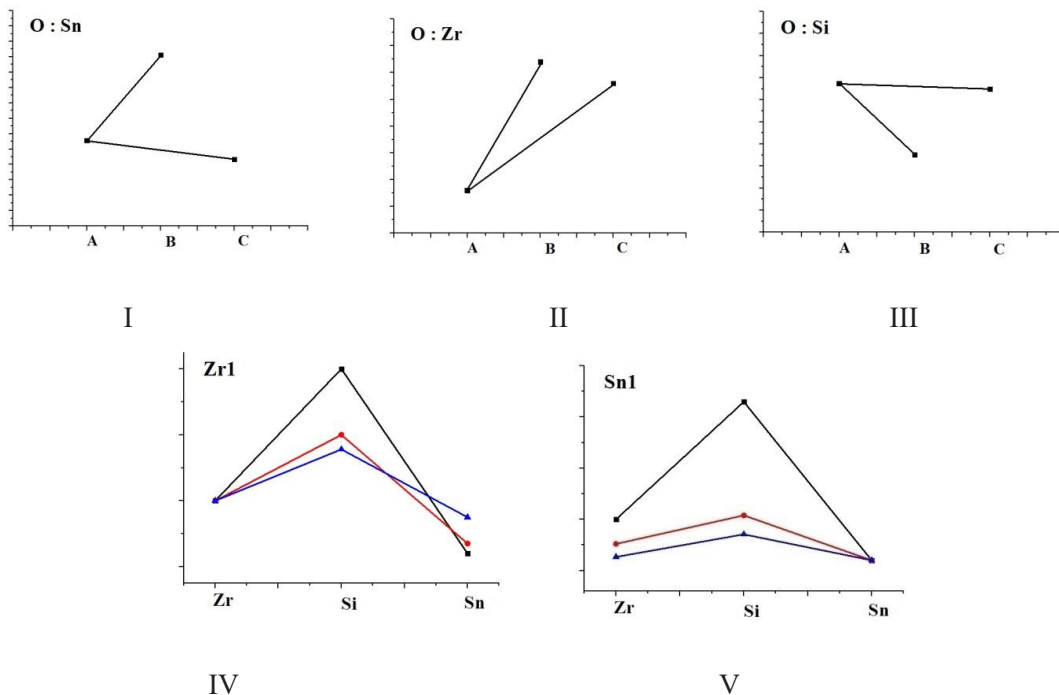


Рис. 4. Візуалізація міжелементних стехіометричних співвідношень

ВИСНОВКИ. Таким чином, завдяки врахуванню з відповідним ефективним корегуванням чинників впливу визначено кислотно-основні, концентраційні, стехіометричні та термічні умови реакційних середовищ, оптимальні для формування реакційноздатних форм компонентів складної системи $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ – кластерів різного складу та будови, а також рушійні сили – виявлення електронегативності елементів і конкурентне перегрупування, та тенденції у еволюційованні характеру міжкластерних взаємодій на шляху створення нанострук-

турної пам'яті катіонного каркаса – несучої конструкції у архітектурі оксидної матриці, яка виявила селективну каталітичну активність у реакції перетворення 20%-водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Каталітична конверсія моноукрів у хімічні продукти широкого застосування», державний реєстраційний номер: 0117U002158.

STRUCTURE-FUNCTIONAL SELF-ORGANIZATION OF $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Sn(IV)}$ SYSTEM**V.V. Trachevskiy¹, S.V. Prudius², A.M. Mylin^{2*}**¹*Technical Center of the NAS of Ukraine, 13, Pokrovska Str., 04070, Kyiv, Ukraine*²*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, 13, General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine*
e-mail: m.artur@i.ua

The study is devoted to the solution of one of the actual problems of materials science – the conscious management of the fundamental properties of solids. It is based on the development of an algorithm for creating both on intergranular surfaces and in the volume of particles nanosized inclusions, crystallites, structural defects. Taking into account the accumulated results of systematic studies of simple, binary systems as previous experience for further design of more complex systems, for correctly overcome the fundamental disadvantages, associated with the inconsistency of multicomponent systems, the sequence of physico-chemically substantiated technological stages on the way of formation of functional architecture has been formulated. The coevolutionary concept of self-organization of chemical systems is also formulated, according to which the regulation of the course of structural-functional reorganization processes takes place by two mechanisms: adaptation and bifurcation. Taking into account the physicochemical properties, optimal conditions for the formation of element oxide clusters and the peculiarities of interparticle interaction, the course of structural and functional self-or-

ganization – response of colloidal solutions of a multicomponent system to directionally initiated changes in the characteristics of the dispersed reaction medium and, accordingly, the parameters of particles that are deliberately designed in this way (size, shape, composition, structure of their ensembles), as well as the effect on interparticle distances, hierarchy of structural levels, the action of concentration and temperature factors and the introduction of a modifying reagent were diagnosed by various measurements. The driving forces (electronegativity, competitive rearrangements) and tendencies of energy-supplied bifurcation formation of coordination polyhedra of structure-forming ions in multicomponent ensembles were identified, namely, the pathways of directed initiated rearrangement of the atomic architecture with the organization of oxygen-unsaturated zirconium-containing sites, which determined the matrix formation with practically significant catalytic activity.

Keywords: oxide-hydroxide clusters, interparticle interactions, coordination polyhedra, self-organization, NMR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов. *Успехи химии*. 2003, **72** (8). С. 737–763.
2. Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В., Копьев П. С., Панов В. И., Полторацкий Э. А., Сибельдин Н. Н., Сулис Р. А. Наноматериалы и нанотехнологии. *Нано- и микро-системна техника*. 2003, **8**. С. 3–13.
3. Santos M.A.F., Lôbo I.P., da Cruz R.S. Synthesis and characterization of novel $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxides. *Mater. Res.* 2014, **17** (3). P. 700–707.

4. Иньшина Е. И., Брей В. В. Ацилирование метил-трет-бутилового эфира ацетангидридом на кислотных Amberlyst 15 и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ катализаторах. *Теорет. и эксперим. химия*. 2013, **49** (5). С. 305–309.
5. Брей В. В., Иньшина Е. И., Хоменко К. М. Катализатори крекінгу. Цирконійсилікати як альтернатива алюмосилікатам. *Хімічна промисловість України*. 2015, **128** (3). С. 33–37.
6. Иньшина О. И., Тельбіз Г. М., Брей В. В. Новый суперкислотный $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксид та його активність в олігомеризації тетрагідрофурану. *Доповіді НАНУ*. 2015. **10**. С. 49–54.
7. Прудіус С. В., Гес Н. Л., Трачевський В. В., Брей В. В. Синтез та вивчення нового суперкислотного $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду. *Доповіді НАНУ*, 2019. **11**. С. 73–80.
8. Tao L., Hou X., Cao H., Dong C., Nie W., Xu J. Preparation, characterization of superacid $\text{SO}_4\text{-/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and its activity on catalytic synthesis of methyl *p*-nitrobenzoate. *J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci. Ed.* 2014, **29** (5). P. 895–899.
9. Гес Н. Л., Прудіус С. В. Одержання левулінової кислоти на суперкислотному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ катализаторі. *Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали*: зб. матеріалів доп. учасн. XXXVI Наук. конф. Київ / Інтерсервіс, 2021. С. 144–146.
10. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ mixed oxide: synthesis and study. *Chem. Chem. Technol.* 2021, **15** (3). P. 336–342.
11. Tanabe K., Misono M., Ono Y. et al. New Solid Acids and Bases – Their Catalytic Properties. Amsterdam: Elsevier, 1989.
12. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V., Valova M.S., Zhuravlev N.A., Petrov L.A. Binary $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ xerogels: Synthesis and properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012, **57**. P. 24–27.
13. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catalysis Today*. 2018, **309** (1). P. 61–76.
14. Zukuls A., Mežinskis G., Reinis A., Skadins I., Kroica J., Durena R. Sol-Gel Synthesis of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ System – Morphologic, Photocatalytic and Antibacterial Properties. *Key Engineering Materials*. 2018, **762**. P. 273–277.
15. Swierk J.R., McCool N.S., Röhr J.A., Hedström S., Konezny S.J., Nemes C. T., Pengtao X., Batista V.S., Mallouk T.E., Schmuttenmaer C.A. Ultrafast proton-assisted tunneling through ZrO_2 in dye-sensitized $\text{SnO}_2\text{-core/ZrO}_2\text{-shell}$ films. *Chem. Commun.* 2018, **54** (57). P. 7971–7974.
16. Lackner P., Zou Z., Mayr S., Diebold U., Schmid M. Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019, **21** (32). P. 17613–17620.
17. Roldughin I.V. Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Russ. Chem. Rev.* 2004, **73** (2). P. 115–147.
18. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгугев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. Москва: Наука, 1987. 180 с.
19. Nagarajan V.S., Rao K.J. Thermally induced chemical and structural changes in alumina-zirconia-silica gels during the formation of ceramic composites. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990, **88** (2). P. 419–428.
20. MacKenzie K., Smith M. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. *Pergamon*. 2002. 727 p.

REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D. Self-organisation processes in the chemistry of materials. *Russ. Chem. Rev.* 2003. 72 (8): 651–681 (in Russian). <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC2003v072n08ABEH000836>
2. Alpherov Zh.I., Aseev A.L., Haponov C.V., Kopev P.C., Panov V.I., Poltoratskiy E.A., Siboldin N.N., Suris P.A. Nanomaterials and nanotechnology. *Nano- and microsystem technology*. 2003. 8: 3–13 (in Russian). <http://www.microsystems.ru/files/full/mc200308.pdf>
3. Santos M. A.F, Lôbo I.P., da Cruz R.S. Synthesis and characterization of novel ZrO_2 - SiO_2 mixed oxides. *Mater. Res.* 2014. 17 (3): 700–707. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000046>
4. Inshina E.I., Brei V.V. Acylation of Methyl tert-Butyl Ether by Acetic Anhydride on Acid Amberlist 15 and ZrO_2 - SiO_2 Catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. 49 (5): 320–325. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9332-8>
5. Brei V.V., Inshina E.I., Khomenko K.M. Catalysts for cracking. Zirconium silica is an alternative to aluminosilicates. *Chemical industry of Ukraine*. 2015. 128 (3): 33–37 (in Ukrainian).
6. Inshina E.I., Telbiz G.M., Brei V.V. New superacid ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 oxide and its activity in the oligomerization of tetrahydrofuran. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2015. 10: 49–54 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.10.049>
7. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Brei V.V. Synthesis and research of new superacid ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 oxide. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2019. 11: 73–80 (In Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.11.073>
8. Tao L., Hou X., Cao H., Dong C., Nie W., Xu J. Preparation, characterization of superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - SiO_2 and its activity on catalytic synthesis of methyl *p*-nitrobenzoate. *J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci. Ed.* 2014. 29 (5): 895–899. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-1016-2>
9. Hes N.L., Prudius S.V. Synthesis of levulinic acid on superacid ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 catalyst. *Bioactive spoluks, new speeches and materials: zb. materials add. part. XXXVI Sciences. conf. Kyiv / Interservice*, 2021:144–146 (in Ukrainian).
10. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 mixed oxide: synthesis and study. *Chem. Chem. Technol.* 2021. 15 (3): 336–342. <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.336>
11. Tanabe K., Misono M., Ono Y. New Solid Acids and Bases – Their Catalytic Properties. Amsterdam: Elsevier, 1989.
12. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V., Valova M.S., Zhuravlev N.A., Petrov L.A. Binary ZrO_2 - SiO_2 xerogels: Synthesis and properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. 57: 24–27. <https://doi.org/10.1134/S003602361201024X>
13. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catalysis Today*. 2018. 309 (1): 61–76. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.009>
14. Zukuls A., Mežinskis G., Reinis A., Skadins I., Kroica J., Durena R. Sol-Gel Synthesis of SnO_2 - TiO_2 System – Morphologic, Photocatalytic and Antibacterial Properties. *Key Engineering Materials*. 2018. 762: 273–277. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.762.273>
15. Swierk J.R., McCool N.S., Röhr J.A., Hedström S., Konezny S.J., Nemes C.T., Pengtao X., Batista V.S., Mallouk T.E., Schmittenmaer C.A. Ultrafast proton-assisted tunneling through ZrO_2 in dye-sensitized SnO_2 -core/ ZrO_2 -shell films. *Chem. Commun.* 2018. 54 (57): 7971–7974. <https://doi.org/10.1039/C8CC04189J>

16. Lackner P., Zou Z., Mayr S., Diebold U., Schmid M. Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. **21** (32): 17613–17620. <https://doi.org/10.1039/C9CP03322J>
17. Roldughin I.V. Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Russ. Chem. Rev.*. 2004. **73** (2): 115–147. <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC2004v073n02ABEH000866>
18. Strecalovskiy V.N., Polezhaev Yu.M., Palguev S.Ph. Oxides with impurity disorder: Composition, structure, phase transformations. Moscow: Science, 1987. 180 (in Russian).
19. Nagarajan V.S., Rao K.J. Thermally induced chemical and structural changes in alumina-zirconia-silica gels during the formation of ceramic composites. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990. **88** (2): 419–428. [doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90237-R](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90237-R)
20. MacKenzie K., Smith M. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. *Pergamon*. 2002. 727. [https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(02\)80001-3](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(02)80001-3)

Стаття надійшла 16.11.2021.



До 85-річчя професора, доктора хімічних наук В. С. КУБЛАНОВСЬКОГО



Кублановський Валерій Семенович – лауреат Національної премії України імені Бориса Патона (Державної премії України в галузі науки і техніки), лауреат міжнародної премії президентів академій наук України, Білорусі та Молдови; лауреат премії НАН України ім. О. І. Бродського; відомий вчений в Україні та за кордоном в галузі теоретичної та прикладної електрохімії. Валерій Семенович Кублановський народився 17 грудня 1936 року в м. Одесі. Після закінчення Одеського державного університету імені І. І. Мечникова працював інженером-технологом у Чорноморському Державному морському пароплавстві в м. Одесі, потім інженером-гідрохіміком на Одеській станції Інституту гідробіології АН УРСР. У 1962 році вступив до аспіран-

тури в Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР і надалі вся наукова діяльність Валерія Семеновича була пов'язана з працею в цьому Інституті, де він пройшов путь від молодшого наукового співробітника, вченого секретаря Інституту, старшого наукового співробітника та з 1983 року – завідувача відділом електрокаталітичних матеріалів, згодом електрохімії водних розчинів, який в 2016 році було реорганізовано у відділ електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу.

Наукові інтереси В. С. Кублановського охоплюють широке коло проблем електрохімії – теорії електродних процесів, електрохімічної кінетики та електрохімічного переносу маси та заряду, електрохімії координаційних сполук, теоретичної та

інженерної гальванотехніки, гідроелектрометалургії, електрокаталізу, хімічних джерел струму, електрохімічної екології.

Вчений створив новий науковий напрямок із вивчення макрокінетики розрядуючої іонізації координаційних іонів, науковому підбору електролітів для технічного електролізу, керуванню електродними реакціями.

В. С. Кублановський вперше сформулював та експериментально обґрунтував основні принципи утворення та визначення електрохімічно активних комплексів (ЕАК) та електрохімічно неактивних комплексів на поверхні електроду. Запропоновано нові кінетичні функції – електрохімічну закомплексованість і середнє координаційне число іона, що розряджається. Ці функції характеризують електрохімічну реакційну здатність електроліту, вони безпосередньо пов'язані з електрохімічною енергією активації процесу і дозволяють керувати перенапругою як у бік збільшення, так і у бік зменшення, обчислювати константи швидкості процесу для кожної форми іона, що розряджається. Ним систематизовано типи реакцій утворення ЕАК, показано, що з гальмуванням утворення ЕАК безпосередньо пов'язані фізико-хімічні характеристики металів.

Валерій Семенович вперше запропонував метод і здійснив розрахунок енергії активації всіх стадій електрохімічного процесу: енергії активації переходу, безбар'єрного та безактиваційного розряду, дифузії, реальної та ідеальної енергії активації. Запропонував метод аналізу вольтамперних залежностей в «маркусовських» координатах, який дозволив визначити повну енергію реорганізації при переносі заряду.

Вчений запропонував також метод оцінки енергії реорганізації розчинника та перебудови внутрішньої координаційної сфери електрохімічно активних комплексів при розряді координаційних сполук.

Іншу частину праць В. С. Кублановського зі співробітниками присвячено розробленню підходів до електрохімічного синтезу індукованих та кінетичних сплавів із металами, що не виділяються індивідуально, на підставі керування процесом розрядуючої іонізації за допомогою теорії електрохімічно активних та електрохімічно неактивних комплексних іонів. Це дозволяє здійснювати активацію одних та гальмування інших стадій електрохімічного процесу.

Дослідження В. С. Кублановського – це вагомий внесок у розвиток, зокрема, прикладної електрохімії. На підставі теоретичних підходів розроблено та впроваджено багато ефективних безціаністх електролітів для потреб гальванотехніки та гідроелектрометалургії. Разом зі своїми співробітниками В. С. Кублановський розробив технологічні процеси: товстошарового кадмування, товстошарового цинкування, селективного міднення плат друкованого монтажу, пластичного хімічного міднення, твердого анодування алюмінію, функціонального золочення, сріблення та паладування для мікроелектронної техніки, нікелювання, лудіння, марганцювання, електроформування покриттів сплавами: олово – вісмут, олово – мідь, олово – нікель, кобальт – ванадій, нікель – ванадій, нікель – індій, кобальт – молибден, нікель – реній та багато інших тернарних сплавів. Було також розроблено схему процесу та виконано техніко-економічне обґрунтування будівництва цеху з виробництва

електролітичного марганцю з попутного металу. Ця робота отримала премію Всесоюзного хімічного товариства ім. Д. І. Менделєєва СРСР.

Під його керівництвом розроблено концепцію та створено теорію низькотемпературного плазмового електролізу на підставі дії на електроліти нерівноважної плазми тліючого розряду у реакторах періодичної та безперервної дії. Унікальність і суть нового процесу полягає в тому, що один електрод знаходиться в рідкій фазі, а другий винесено на деяку відстань від поверхні рідини, що викликає в рідині, окрім

плазмохімічних та фотохімічних факторів, появу фарадеевського струму, який, своєю чергою, викликає протікання нерівноважних окисно-відновних процесів, отримання яких неможливе при використанні традиційного класичного електролізу. В. С. Кублановський вперше показав, що при протіканні фарадеевських процесів на межі розподілу газ – рідина утворюється біполярний біфункціональний електрод, на якому протікають специфічні електрохімічні реакції, ним досліджено особливості протікання таких електрохімічних процесів за різних умов.



Професор
В. С. Кублановський
зі своєю ученицею
д. т. н. О. Л. Берсіровою

Валерій Семенович розробив критерії та підходи для синтезу електрокаталізаторів відновлення кисню, відновлення – окиснення водню та окиснення етанолу на основі піролізу координаційних оксигенвмісних та нітрогеновмісних сполук d-елементів на вуглецевій матриці в атмосфері аргону, зо-

крема, з гетеробіядерних координаційних прекурсорів. Ним запропоновано новий підхід до створення біфункціональних електрокаталізаторів, дія яких зумовлена різними за природою каталітичними центрами, включеними в одну структуру, за певного просторового розташування їх один щодо

іншого. Один центр повинен мати нуклеофільну, а другий електрофільну природу, що створює умови для селективності і ефективності електрокаталізатора. Вперше знайдено «спіловер-ефект» у таких електрокаталітичних системах, на підставі якого запропоновано механізм електрокаталітичної дії.

На сьогодні В. С. Кублановський розвиває перспективні напрямки – електрохі-

мічне матеріалознавство, електрохімічний синтез матеріалів і покриттів з унікальними, цінними функціональними властивостями, які важко або неможливо одержати іншими методами, теоретичні і практичні питання електрокаталізу, створення стабільних електрокаталізаторів для потреб перетворення енергії та інформації.



Професор
В. С. Кублановський
зі своїм учнем
д. х. н. Ю. К. Пірським

В останні роки в Інституті В. С. Кублановський разом зі співробітниками розробляють теорію і практику електроосадження жароміцних, корозійностійких суперсплавів на основі Ni, Co і Fe з тугоплавкими металами (W, Mo і Re), які призначені для роботи в екстремальних температурно-силових режимах при одночасному впливі агресивного середовища, проявляють високу міцність і окалиностійкість за підви-

щених температур, при цьому зберігаючи функціональні властивості.

Творчий доробок В. С. Кублановського становить понад 800 наукових праць, винаходів у галузі теоретичної, прикладної та технічної електрохімії, неорганічної та фізичної хімії. У тому числі 7 монографій, 50 патентів, понад 400 статей у вітчизняних та міжнародних фахових журналах. За тематикою роботи під його керівництвом

захищено 3 докторські та 17 кандидатських дисертацій. Він є членом Європейської федерації корозії, Української асоціації корозіоністів, Наукової ради з проблеми «Електрохімія» НАН України. Валерій Семенович – президент Українського електрохімічного товариства, член редакційної колегії журналів: «Український хімічний журнал», «Хімія та технологія води», «Науковий вісник Чернівецького університету», «Технологія і організація виробництва».

Результати досягнень В. С. Кублановського та його колег неодноразово включали у звіти Відділення хімії НАН України і відзначали на загальних зборах НАН України. В. С. Кублановський нагороджений почесними грамотами Президії НАН України; відзнаками НАН України «За підготовку наукової зміни» та «За професійні здобутки», «Винахідник України». Праці В. С. Кублановського увійшли у підручники для закладів вищої освіти з теоретичної та прикладної електрохімії.

*Наукова спільнота, колеги і друзі
щиро вітають Валерія Семеновича з ювілеєм
і зичать йому довгих років життя, щастя, міцного здоров'я
і нових досягнень у науці.*

ПОКАЖЧИК ДО ТОМУ 87

«УКРАЇНСЬКОГО ХІМІЧНОГО ЖУРНАЛУ» ЗА 2021 РІК

Зміст

Асєєва Д. А.

МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ СИСТЕМ
НА ОСНОВІ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ МОРІНУ У МЕТОДАХ
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ 10, 74

Бережницька О. С., Горбенко А. Е., . Роговцов О. О, Смола С. С., Федоров Я. В.,
Чигиринець О. Е., Трунова О. К.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Gd^{3+} та Dy^{3+} З ДЕЯКИМИ β -ДИКЕТОНАМИ . . 6, 97

Бережницька О. С., Семенів В. І., Сікорська К. А., Каменська Т. А., Хрокало Л. А.,
Трунова О. К.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ НАНОСИСТЕМ АРГЕНТУМУ 2, 95

Гіюк В. М., Сулейманов Ю. М., Фрицький І. О.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ФЕРУМУ(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ:
СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХНЯ ІНТЕГРАЦІЯ
У МІКРО- ТА НАНОКОНСТРУКЦІЇ 11, 3

Діамант В. А.

НОВІ НЕВОДНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ НА ОСНОВІ КОРДИНАЦІЙНИХ
СПОЛУК БОРУ 3, 41

Діамант В. А.

СУЧАСНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У ЛІТІЙ-ЙОННИХ АКУМУЛЯТОРАХ
ТА ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ. 6, 82

Еннан А. А.-А., Длубовський Р. М., Хома Р. Є.

НЕТКАНІ ІОНООБМІННІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ В САНІТАРНОМУ
ОЧИЩЕННІ ПОВІТРЯ 7, 3

Іваха Н. Б., Бережницька О. С., Роговцов О. О., Русакова Н. В., Трунова О. К.

МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ $Yb(III)$ З НОВИМИ
 β -ДИКЕТОНАМИ 2, 65

Колбасов Г. Я. , Кублановський В. С., Берсірова О. Л., Сахненко М. Д., Ведь М. В.,
Кунтий О. І., Решетняк О. В., Посудієвський О. Ю.

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ І СИСТЕМ (ЕФМС) . . . 3, 61

- Коваль Л. Б., Трунова О. К., Пехньо В. І.
РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ:
ВІД 30-Х рр. ХХ СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 1) 11, 21
- Коваль Л. Б., Трунова О. К., Пехньо В. І.
РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ:
ВІД 30-Х рр. ХХ СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 2) 12, 64
- Козін В. Х., Близнюк А. В.
ПОВЕДІНКА НІОБІУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ФТОРИСТОВОДНЕВОЇ
КИСЛОТИ 8, 116
- Кордубан О. М., Огенко В. М., Крищук Т. В.
ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ МЕТОДУ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ
СПЕКТРОСКОПІЇ В УКРАЇНІ 1, 41
- Корнієнко О. А., Биков О. І., Самелюк А. В., Андрієвська О. Р.
БУДОВА ІЗОТЕРМІЧНОГО ПЕРЕРІЗУ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ
 $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1500 °С 1, 23
- Кублановський В. С., Берсірова О. Л.
ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ.
ОГЛЯД НАПРАЦЮВАНЬ СПІВРОБІТНИКІВ ІЗНХ
ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАНУ 7, 32
- Лейбович Л. І., Димо Б. В., Анастосенко С. Н., Євстегнеєв Ю. В.
ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ ДИЗЕЛЬНЕ
ПАЛИВО – ВОДЕНЬ 9, 45
- Литвин В. А., Галаган Р. Л., Щепак Д. А.
БІМЕТАЛ-КАРБОНОВІ НАНОКОМПОЗИТИ $CuCo@C$ НА ОСНОВІ
СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ. 4, 117
- Лісовський І. В., Барикін М. А., Солопан С. О., Білоус А. Г.
ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ СИНТЕЗІ СКЛАДНИХ
ЛІТІЙ- ПРОВІДНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ. 9, 14
- Мамедов І. Г., Шихалієва І. М., Мамедова Ю. В.
ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТІВ ВІСМУТУ ТА НІКЕЛЮ . 1, 51
- Марфунін М. О., Клочков В. К., Радіонов П. М., Мchedlov-Петросян М. О.
ГІДРОЗОЛЬ ФУЛЕРЕНУ C_{70} : СИНТЕЗ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ
В ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ РОЗЧИНАХ 10, 63

- Мирна Т. А., Яремчук Г. Г., Біліна Д. В.
МЕЗОФАЗО- ТА СКЛОУТВОРЕННЯ В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ
АЛКАНОАТІВ ЦЕЗІЮ ТА БАРІЮ 7, 25
- Міщенко А. М., Трунова О. К., Макотрик Т. О.
ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК La(III)
ІЗ АЛІФАТИЧНИМИ β -КЕТОЕСТЕРАМИ. 8, 99
- Москаєва О. Г., Мошаренкова О. В., Шеховцов С. В., Мчедлов-Петросян М. О.
ПРОТОЛІТИЧНА РІВНОВАГА ТЕТРА- І ПЕНТАНІТРОФЛУОРЕСЦЕЇНІВ
У БІНАРНОМУ РОЗЧИННИКУ АЦЕТОНІТРИЛ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД
(МАСОВЕ СПІВВІДНОШЕННЯ 96 : 4) 5, 25
- Новоселова І. А., Кулешов С. В., Омельчук А. О., Биков В. М., Фесенко О. М.
ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ДИВОЛЬФРАМАТ- ТА КАРБОНАТ-АНІОНІВ
У ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ 12, 97
- Новоселова І. А., Кулешов С. В., Омельчук А. О., Биков В. М., Фесенко О. М.
ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ Li_2CO_3 В ЕКВІМОЛЯРНОМУ
РОЗПЛАВІ ХЛОРИДІВ НАТРІЮ ТА КАЛІЮ 6, 70
- Омельчук А.
ЯК ІЗОЛЮВАТИ РАДІОНУКЛІДИ? ПРО ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ
ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ
ВІД РАДІОНУКЛІДНОГО ЗАБРУДНЕННЯ –
РОЗРОБКУ ХІМІКІВ АКАДЕМІЇ 4, 111
- Омельчук А. О., Скриптурн І. М., Грицай Л. В., Савчук Р. М., Босенко О. В.,
Захарченко М. Ф.
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$ 2, 77
- Островець А. С., Островець Є. М., Коваленко Л. Л., Самелюк А. В., Бездорожєв О. В.,
Васильєв О. Д., Солонін Ю. М.
ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ZnO В СТРУКТУРІ ВОДНЕВОЇ
ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ 12, 109
- Павленко Т. В., Іваненко О. П.
ГІДРОТЕРМАЛЬНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ЛІТІЮ
З ПЕТАЛІТУ $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ 11, 45
- Пантелеймонов Р. А., Бойчук О. В., Першина К. Д., Огенко В. М.
ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ГРАФЕНУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ
ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ ГРАФЕН — ГРАФІТ 8, 127

Першина К. Д., Перинська Н. І.

ЄВРОПЕЙСЬКА ФЕДЕРАЦІЯ АКАДЕМІЙ ПРИРОДНИЧИХ

ТА ГУМАНІТАРНИХ НАУК (ALLEA). 4, 137

Плутенко Т. О., В'юнов О. І., Федорчук О. П., Янчевський О. З., Білоус А. Г.

ВПЛИВ СИНТЕЗУ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ 5, 15

Погоренко Ю. В., Нагорний А. А., Омельчук А. О.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ 1, 13

Потапенко О. В., Потапенко Г. В., Крушевський О. В., Чжоу М.

ВПЛИВ ВОДРОЗОЧИННОГО ПОЛІМЕРУ NV-1A НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ

ПАРАМЕТРИ СІРЧАНОВОГО ЕЛЕКТРОДА 11, 55

Рождественська Л. М., Куделко К. О., Коломієць Є. О., Дзязько Ю. С., Огенко В. М.

МЕМБРАНИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 1d-, 2d- ТА 3d-ВУГЛЕЦЕВИМИ

МАТЕРІАЛАМИ. 4, 79

Семенішин М. М., Смола С. С., Русакова М. Ю., Русакова Н. В.

4f-ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНІДІВ У РЕГІОІЗОМЕРНИХ

КОМПЛЕКСАХ ІЗ КОРОЛАМИ 9, 35

Симонов А. Л., Діамант В. А.

ТЕХНОЛОГІЯ РЕЦИКЛІЗАЦІЇ АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ

ЦИНК-МАРГАНЦЕВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ 4, 128

Сметанін М. В., Токарева С. В., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.

ПРОГНОЗУВАННЯ *IN SILICO* БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ

ТА МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДОКІНГ ПОХІДНИХ

ГІДРОАКРИДИНІВ (ХІНОЛІНІВ). 5, 38

Смілик В. О., Фоманюк С. С., Колбасов Г. Я., Русецький І. А., Данілов М. О.

ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТІВ ВІСМУТУ

ТА НІКЕЛЮ. 1, 3

Смола С. С., Русакова Н. В., Алексеєва О. О., Басок С. С., Кіріченко Т. М., Коровін О. Ю.,

Малінка О. В., Семенішин М. М.

СТРУКТУРА ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

ЛАНТАНІДВМІСНИХ КОМПЛЕКСІВ З АЗАКРАУН-КАЛІКСАРЕНАМИ . . . 10, 103

Сухарев С. М., Бугина Л. М., Паллаг О. В., Сухарева О. Ю., Дробнич В. Г., Бойко Н. В.

СКРИНІНГ ВМІСТУ ДЕЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГУМУСОВОМУ

ГРУНТОВОМУ ГОРИЗОНТІ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ 2, 107

- Торчинюк П. В., В'юнов О. І., Юхимчук В. О., Грещук О. М., Вакаров С. В., Білоус А. Г.
ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСКІТІВ
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РОЗЧИННИКА ДМФА **8, 63**
- Трачевський В. В., Прудіус С. В., Милін А. М.
СТРУКТУРНО-ФУНКЦІОНАЛЬНА САМООРГАНІЗАЦІЯ
СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{:Sn(IV)}$ **12, 121**
- Трунова О. К., Артамонов М. С., Макотрик Т. О.
СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ Cu(II) ТА Co(II)
З РУТИНОМ У РОЗЧИНІ **10, 90**
- Трунова О. К., Міщенко А. М., Макотрик Т. О.
СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ
КОМПЛЕКСІВ Pr(III) ІЗ Zn(II) , Co(II) НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНДІАМІН-
ТЕТРАОЦТОВОЇ ТА ЕТИЛЕНДІАМІНДІАНТАРНОЇ КИСЛОТ **3, 3**
- Фарафонов В. С., Лебідь О. В., Мчедлов-Петросян М. О.
КОНТИНУАЛЬНО-ЕЛЕКТРОСТАТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОННИХ МІЦЕЛ
ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ АТОМІСТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ **6, 55**
- Федоренко А. А., Першина К. Д., Федоренко А. М.
УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ В КИСЛИХ
ТА НЕЙТРАЛЬНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НА 3-5 d^m МЕТАЛАХ **2, 87**
- Харькова Л. Б., Янко О. Г., Орисик С. І., Донгчу Чен, Огенко В. М.
СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРОЗМІРНИХ
КОМПЛЕКСІВ Cu(II) , Ni(II) ТА Fe(III) НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ
КВАНТОВИХ ТОЧОК **9, 3**
- Черній В. Я., Третьякова І. М., Томачинська Л. А., Герасимчук Ю. С.,
Черній С. В., Пехньо В. І.
ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНІ ФТАЛОЦІАНІНАТИ ЦИРКОНІЮ(IV)
І ГАФНІЮ(IV) **8, 82**
- Черній В. Я., Третьякова І. М., Федосова Н. М., Денисенко І. М., Довбій Я. М.,
Ковальська В. Б., Черній С. В., Пехньо В. І., Старухін А. С.
СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ХАЛКОНІВ НА ОСНОВІ ДЕГІДРАЦЕТОВОЇ
КИСЛОТИ **5, 3**
- Штейнберг Л. Я.
ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ОРТОЗАМІЩЕНИХ
БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З АНІЛІНОМ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ
ПОЛІБУТОКСИТИТАНАТАМИ **3, 18**

Щольц Ф.

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ІММОБІЛІЗОВАНИХ МІКРОЧАСТИНОК
І МІКРОКРАПЕЛЬ: ПІДХІД ДО ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ
ДАНИХ ТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ІОНІВ **9, 55**

Янчевський О. З., В'юнов О. І., Плутенко Т. О.

МЕТОД ОТРИМАННЯ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ІЗ КАРБОНАТНОГО ПРЕКУРСОРА **7, 47**

ДО 85-РІЧЧЯ ПРОФЕСОРА, ДОКТОРА ХІМІЧНИХ НАУК

В. С. КУБЛАНОВСЬКОГО. **12, 137**