

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

# УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN  
**CHEMISTRY**  
JOURNAL

## Зміст

### ФІЗИЧНА ХІМІЯ

**Р. Кліщенко**

СТАБІЛІЗАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА ЗА  
ДОПОМОГОЮ ВУГЛЕЦЕВОГО МІКРОНАНОМАТЕРІАЛУ  
ТА АМІНОСПИРТІВ ..... 3

### НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

**Дайсуке Ногучі**

КОНТРАКЦІЯ ЛАНТАНІДУ В ХЕЛАТАХ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРАОЦТОВОЇ  
КИСЛОТИ НА ОСНОВІ КРИСТАЛОГРАФІЧНИХ ДАНИХ: КОРОТКИЙ ОГЛЯД. .... 14

**О. М. Кордубан, В. В. Трачевський, А. Станкулеску**

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОПОРОШКІВ  $\text{TiO}_2$   
ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ ..... 35

**Н. В. Русакова, О. В. Снурнікова, С. С. Смола, О. Ю. Коровін,**

**О. В. Малінка, М. Ю. Русакова**

ГОМО- ТА ГЕТЕРОЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ  $\text{Yb(III)}$  ТА  $\text{Lu(III)}$  З КАЛІКС[4]АРЕНОМ,  
МОДИФІКОВАНИМ ПОРФІРИНОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ. .... 52

### НЕКРОЛОГ

ВАСИЛЬ ПЕХНЬО ..... 64

# Contents

## PHISICAL CHEMISTRY

**R. Klishchenko**

STABILIZATION OF WATER-COAL COMPOSITE FUELS USING CARBON  
MICRO-NANOMATERIALS AND AMINO ALCOHOLS.....3

## INORGANIC CHEMISTRY

**Daisuke Noguchi**

LANTHANIDE CONTRACTION IN CHELATES OF ETHYLENEDIAMINETETRA-  
ACETIC ACID BASED ON CRYSTALLOGRAPHIC DATA: A SHORT REVIEW.....14

**O. M. Korduban, V. V. Trachevskiy, A. Stankulescu**

STUDY OF PROCESSES OF MODIFICATION OF THE SURFACE OF  $\text{TiO}_2$   
NANOPOWDER UNDER THE ACTION OF HYDROGEN PEROXIDE.....35

**N.V. Rusakova, O.V. Snurnikova, S.S. Smola, O.Yu. Korovin,**

**E.V. Malinka, M.Yu. Rusakova**

HOMO- AND HETERONUCLEAR Yb(III) AND Lu(III) COMPLEXES WITH  
CALIX[4]ARENE MODIFIED WITH PORPHYRIN SUBSTITUENTS. ....52

## NECROLOGUE

Vasil Pekhnyo. ....62

# СТАБІЛІЗАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА ЗА ДОПОМОГОЮ ВУГЛЕЦЕВОГО МІКРОНАНОМАТЕРІАЛУ ТА АМІНОСПИРТІВ

**Р. Кліщенко**

*e-mail: pakhartikhhv34@gmail.com*

Вивчено можливість стабілізації композиційного водовугільного палива за допомогою добавок карбонових мікро- наноматеріалів, отриманих шляхом плазмохімічної конверсії органомісних стічних вод, та аміноспиртів. Досліджено системи на основі антрациту з концентрацією твердої фази 62%. Як аміноспирти застосовували 2-аміно-2-метил-1-пропанол (АМР) та 2-аміно-2-етил-1,3-пропандіол (АЕРД). Аміноспирти додавали до КВП у концентраціях 0,25; 0,5; 1 та 2,5% на масу КВП.

Встановлено, що  $\xi$ -потенціал частинок антрациту за наявності аміноспиртів становить за абсолютною величиною 40–45 мВ. Седиментаційна стійкість за присутності добавок високодисперсного карбону зростає з 5–6 до 10–14 діб, тобто практично вдвічі. Введення високодисперсного карбону призводить до зростання ефективної в'язкості систем і може бути рекомендованим для регулювання плинності КВП. Техніко-експлуатаційним вимогам найкраще задовольняє КПВ, до складу якої входить 0,25% АМР та 1% високодисперсного карбону.

**Ключові слова:** композиційне водовугільне паливо, антрацит, аміноспирт, мікронанокарбон, седиментація, ефективна в'язкість.

**ВСТУП.** Виробництво часто пов'язано з утворенням рідких органічних відходів, часто токсичних і вогнебезпечних. Такі вторинні ресурси є привабливою потенційною базою для приготування паливних дисперсних систем на основі природного вугілля. Композиційне водовугільне паливо (КВП) є реальною альтернативою не тільки твердому вугіллю, а й може слугувати заміником мазуту та дизельного палива. На жаль, основні дослідження КВП донедавна було сфокусовано на властивостях водного середовища та його неорганічних складових [1–3]. Тим часом введення органічних скла-

дових у дисперсійне середовище є одним зі способів поліпшити його енергетичну цінність та комплексно вирішити проблему раціонального використання техногенних відходів [2, 4].

Проблемою комбінованих систем є низька стабільність та неоднорідність розподілу частинок вугілля в органічних рідинах, що призводить до зростання в'язкості дисперсних систем, тому для регулювання реологічних властивостей та стабілізації КВП застосовують добавки хімічних реагентів (диспергаторів, пластифікаторів, стабілізаторів) [1–3, 5, 6]. До числа добавок, які

застосовують найбільш широко, належать лігносульфонати натрію, кальцію і магнію, нафталінсульфокислоти (С-3, НФ, Дофен), які ефективно поліпшують властивості КВП [2, 3]. Однак їхнє виробництво локалізовано здебільшого у Російській Федерації і постачання їх припинено. Тому постає питання пошуку заміників цих продуктів.

Одними з диспергаторів та стабілізаторів, які найчастіше застосовують, зокрема, у виробництві водоемульсійних фарб, є аміноспирти [7]. Вони малотоксичні, порівняно дешеві, не викликають надмірного піноутворення та слугують антикорозійними агентами і стабілізаторами рН. Альтернативним шляхом зміцнення просторової структури є також введення до КВП реакційноздатних частинок типу карбонових мікро- та наноматеріалів – нановуглецевого матеріалу (НВМ). На відміну від поліелектролітів та ПАР, молекули яких мають фіксовану кількість активних груп, частинки НВМ, залежно від способу формування, можуть мати різне число активних центрів. Тому не підвищуючи концентрацію ПАР та поліелектролітів за допомогою варіювання властивостей НВМ, можна досягти збільшення числа контактних центрів для формуванні просторової сітки. Це пов'язано з активацією контактних взаємодій під

час помелу та утворення нової поверхні з енергоненасиченими активними центрами, що дозволяє підвищити концентрацію системи, а також збільшити теплотворну здатність палива завдяки каталітичним властивостям НВМ [8, 9]. Але за присутності органічної складової механохімічна активація може бути неефективною через екранування активних центрів великорозмірними органічними молекулами. Тому встановлення найбільш ефективних реагентів-стабілізаторів і технології їхнього введення в дисперсну систему є дуже важливою та складною проблемою при отриманні КВП.

Метою роботи є визначення можливості стабілізації КВП на основі антрациту за допомогою добавок НВМ та аміноспиртів.

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Як об'єкт дослідження використовували КВП на основі антрациту одного з родовищ України зі вмістом твердої фази 62 %. мас. Вихідне вугілля мололи на валковому млині та фракціонували на ситах СЛМ 200 для одержання однорідної дисперсності та гранулометричного складу: фракція 250–100 мкм – 41%, 100–40 мкм – 27%, 40–1 мкм – 31%. Технічний та елементний аналіз антрациту наведено в табл.1.

Таблиця 1

**Технічний та елементний аналіз антрациту для приготування КВП**

Table 1.

**Technical and elemental analysis of anthracite used to make CWCF.**

| Технічний аналіз, мас. % |                        |                                 | Елементний аналіз, % на daf |     |     |     |     |
|--------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Вологість<br>$W^a$ , %   | Зольність<br>$A^d$ , % | Леткі речовини<br>$V^{daf}$ , % | C                           | H   | N   | O   | S   |
| 9,8                      | 9,3                    | 43,8                            | 96,4                        | 2,1 | 0,1 | 1,1 | 0,3 |

Структурно-сорбційні характеристики мезопор (2–50 нм) вугільного порошку: густина ( $\rho = 1,76 \text{ г/см}^3$ ), питома поверхня ( $S_{\text{sp}} = 2,47 \text{ м}^2/\text{г}$ ), питомий об'єм пор ( $V_{\text{pore}} = 0,0025 \text{ см}^3/\text{г}$ ) і ефективний діаметр пор ( $d_{\text{pore}} = 14,5 \text{ нм}$ ) було визначено методом DFT за даними низькотемпературної адсорбції  $\text{N}_2$  (77 K) на аналізаторі питомої поверхні Quantachrome Autosorb із наступним обробленням даних програмним забезпеченням Quantachrome Instruments. v. 3.0.

Для антрациту як найбільш метаморфізованого типу вугілля є характерним переважання мікропор [10, 11]. Структурно-сорбційні характеристики мікропор ( $> 2 \text{ нм}$ ) питома поверхня ( $S_{\text{sp}} = 139 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), питомий об'єм пор ( $V_{\text{pore}} = 27,8 \pm 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ ) і ефективний діаметр пор ( $d_{\text{pore}} = 1,82 \pm 0,05 \text{ нм}$ ) визначали за результатами адсорбції  $\text{CO}_2$  методом Дубініна – Радускевича [11].

Кількість поверхневих функціональних груп:  $\text{COOH}$  –  $0,032 \text{ мг-екв/г}$ ;  $\text{OH}$  –  $0,010 \text{ мг-екв/г}$ ;  $\text{C} = \text{O}$  –  $0,034 \text{ мг-екв/г}$

визначено титруванням за Боемом  $0,05 \text{ М}$ .  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{NaHCO}_3$  [12]. Неорганічну складову антрациту за даними рентгенофазового аналізу (дифрактометр «ДРОН 2.0» із фільтрованим  $\text{Co}$ -випромінюванням) представлено переважно кварцом, піритом та глинистими мінералами.

Для отримання КВП проводили гомогенізацію порошку вугілля з дисперсійним середовищем (табл. 2). Як аміноспирти використовували 2-аміно-2-метил-1-пропанол (AMP) CAS 124-68-5 та 2-аміно-2-етил-1,3-пропандіол (AEPD) CAS 115-69-5. Аміноспирти вводили до КВП у концентраціях 0,25; 0,5; 1 та 2,5% на масу КВП.

Дисперсійним середовищем слугував зразок органічних стічних вод після промивання деталей технічного призначення, склад яких наведено в таблиці 2. Крім вищезазначених компонентів зразки містять  $< 5 \text{ мг/дм}^3$  НПАР із групи етоксильованих жирних спиртів.

Таблиця 2

### Склад органічної стічної води для приготування КВП

Table 2.

### Composition of organics-containing wastewater for the preparation of CWCF.

| Компонент,                                                  | C, мг\дм <sup>3</sup> |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$                                          | 34,8                  |
| $\text{Cl}^-$                                               | 74,4                  |
| $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$                         | 262,1                 |
| дизельне пальне (вуглеводні $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ ) | 13,1                  |
| ксилол + толуол                                             | 0,75                  |

Плазмохімічне оброблення стічних вод для приготування НВМ виконували у реакторі, схему якого наведено у [13]. НВМ формується як результат де-струкції органічних компонентів стіч-

ної води шляхом конденсації нової фази.

Гранулометричний склад НВМ вимірювали на приладі і за методикою SOPAT. Переважають частинки розміром від 1 до 5 мкм (67 %), водночас присутні частинки

субмікронних розмірів (33%). Докладний опис методики наведено в роботі [14]. Визначення величини  $\xi$ -потенціалу проводили на установці і за методикою, яку наведено у [15].

Ефективну в'язкість  $\eta$  зразків вимірювали на приладі Rheotest-2 за  $t = 20^\circ\text{C}$ . Діапазон виміру швидкостей зсуву  $\gamma$  обмежувався значеннями  $1\text{--}250\text{ c}^{-1}$ .

Седиментаційну стійкість  $St$  вивчали за часом розшарування проби КВП у мірному циліндрі.

Для антрациту є характерним домінування органічної складової поверхні. Кількість мінеральних включень є невеликою,

порівняно з менш метаморфізованими сортами вугілля. Основними потенціалутворюючими групами є гідроксильні, фенольні, лактонні, карбоксильні. Аміноспирти формують слабколужне дисперсійне середовище і можна очікувати зростання дисоціації груп – донорів  $\text{H}^+$  – іонів вугільної поверхні ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{R}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $> \text{C}=\text{O}$ ) та зростання величини  $\xi$ -потенціалу. Це, своєю чергою, підсилює іонно-електростатичний фактор стабілізації суспензій.

У табл. 3 наведено дані величини  $\xi$ -потенціалу зразків КВП суспензій з різним вмістом аміноспиртів для антрациту.

Таблиця 3

**Величини рН дисперсійного середовища та  $\xi$ -потенціалу частинок дисперсної фази зразків КВП із різним вмістом аміноспиртів**

Table 3.

**The values of pH of the dispersion medium and  $\xi$ -potential of the particles of the dispersed phase of the CWCF samples as a function of amino alcohol content.**

| Марка вугілля | С аміноспирту, % | рН КВП |      | Ξ-потенціал, мВ |      |
|---------------|------------------|--------|------|-----------------|------|
|               |                  | AMP    | AEPD | AMP             | AEPD |
| А             | 0                | 6,56   | 6,56 | -25             | -25  |
|               | 0,25             | 7,28   | 7,12 | -32             | -27  |
|               | 0,5              | 7,65   | 7,51 | -35             | -30  |
|               | 1                | 8,01   | 7,87 | -41             | -38  |
|               | 2,5              | 8,55   | 8,10 | -45             | -44  |

У слабколужному середовищі частинки антрациту мають негативний заряд за рахунок дисоціації кислих поверхневих груп. Додавання аміноспиртів дещо підвищує  $\xi$ -потенціал частинок вугілля за рахунок інтенсифікації зв'язування  $\text{H}^+$  – іонів, десорбованих вугільною поверхнею. Дія АМР є дещо помітнішою, ніж АЕРД. Молекула останнього відрізняється додатковою  $\text{OH}$ -групою як замісником, тому лужність

АЕРД є дещо зниженою. Крім цього, дещо більша розгалуженість молекули АЕРД викликає більші просторові перепони за взаємодії з поверхнею вугільної частинки. Якщо для частинок менше 10 мкм знайдені значення  $\xi$ -потенціалу 40–45 мВ можуть бути достатніми для стабілізації, то присутні у суспензії КВП частинки розміром  $> 50$  мкм не стабілізовані і можуть осаджуватися.

Оскільки іонно-електростатичне відштовхування не достатнє для стабілізації отриманих зразків КВП за низьких концен-

трацій аміноспиртів (табл. 3), було досліджено вплив добавок НВМ.

Таблиця 4

**Седиментаційна стійкість КВП для систем антрацит – АМР, антрацит – АЕРД без та з додаванням НВМ**

Table 4

**Sedimentation stability of CWCF for anthracite – АМР, anthracite – АЕРД systems without and with the addition of CNM.**

| Марка вугілля | С аміноспирту, % | St, доби |      |                      |      |
|---------------|------------------|----------|------|----------------------|------|
|               |                  | без НВМ  |      | із додаванням 1% НВМ |      |
|               |                  | АМР      | АЕРД | АМР                  | АЕРД |
| А             | 0                | 0,25     | 0,25 | 1                    | 1    |
|               | 0,25             | 2        | 2    | 4                    | 3    |
|               | 0,5              | 3        | 3    | 6                    | 4    |
|               | 1                | 5        | 5    | 10                   | 6    |
|               | 2                | 6        | 6    | 14                   | 10   |

Як видно з даних табл. 4, седиментаційна стійкість систем антрацит – АМР та антрацит – АЕРД є практично однаковою і зростає зі збільшенням концентрації аміноспирту. Для КВП в умовах зберігання прийнятною є St не менше 5–7 діб. Це є дійсним лише для зразків із підвищеною концентрацією АМР та АЕРД. КВП із меншим вмістом цих добавок бажано використовувати відразу після приготування.

Седиментаційна стійкість систем антрацит – АМР та антрацит – АЕРД відчутно підвищується (~ вдвічі) при додаванні у систему 1% НВМ і дає можливість забезпечити бажану St при зменшеній витраті аміноалкоголів.

Ці феномени пов'язані з тим, що просторова 3-D сітка у випадку ПАР на основі аміноспиртів формується за допомогою, в основному, водневих зв'язків, тоді як час-

тинки НВМ взаємодіють за допомогою сил міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер-Ваальса). Енергія водневих зв'язків перевищує сили Ван-дер-Ваальса (6–130 кДж/моль проти 10–20 кДж/моль) тому, хоча просторова сітка у випадку ПАР із розгалуженою будовою міцніша, але й дуже підвищує в'язкість. До того ж, ПАР на основі аміноспиртів з активними гідрофільними групами (-ОН, -NH<sub>2</sub>) зазвичай добре працюють у високополярних середовищах (H<sub>2</sub>O), що зумовлено легкою дисоціацією цих груп.

Між частинками НВМ та антрацитом реалізується, в основному, дисперсійна (лондонівська взаємодія), котра залежить від константи Гамакера і у низькополярних середовищах може забезпечити бажану стабільність КВП при збереженні плинності за рахунок зменшення в'язкості. Оскільки дисперсійні (та індукційні) взаємодії

обернено пропорційні шостому ступеню відстані між поверхнями, то їхня реалізація у системах із НВМ зумовлена малими розмірами та можливістю частинок НВМ впритул наблизитися до поверхні дисперс-

ної фази. При цьому формується просторова структурна сітка, котра може втримувати частинки дисперсної фази від агрегації та седиментації навіть у випадку досить великих ( $> 50$  мкм) частинок (рис 1).

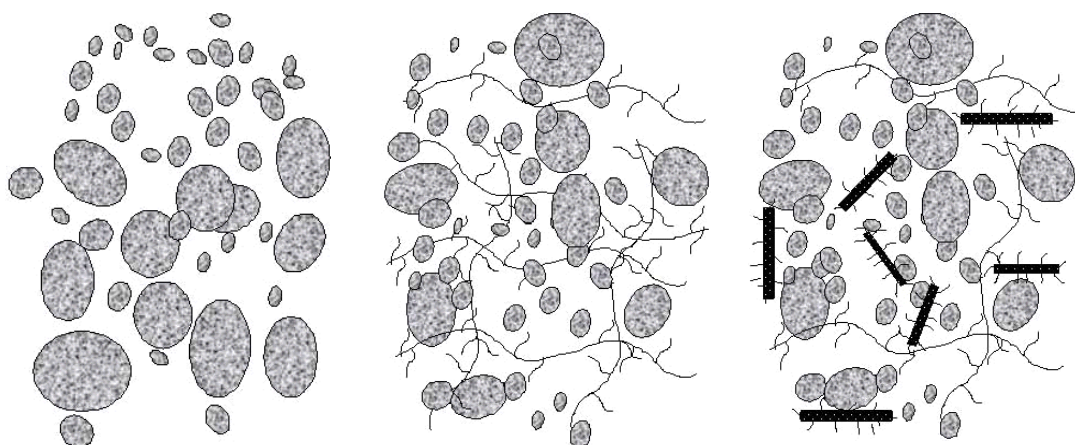


Рис. 1 Седиментація полідисперсних систем без добавок стабілізаторів, стабілізована ПАР на основі аміноспиртів, стабілізована ПАР на основі аміноспиртів та НВМ

Fig. 1 Sedimentation of polydisperse systems without stabilizer additives, stabilized with an amine alcohol-based surfactant, stabilized with an amine alcohol-based surfactant, and CNM.

Важливими фізико-хімічними та технологічними показниками є реологічні властивості КВП. Їх визначають за типом, granulometric composition and concentration

частинок твердої фази. Ці показники у експериментах були незмінними. Варіювалися тип та концентрація аміноспиртів у системах без та з додаванням НВМ.

Таблица 5

Ефективна в'язкість  $\eta$  у діапазоні швидкостей зсуву у  $1-243 \text{ s}^{-1}$  для систем антрацит – АМР

Table 5

Effective viscosity  $\eta$  in the range of shear rates  $\gamma 1-243 \text{ s}^{-1}$  for anthracite – AMP systems.

| $\gamma, \text{ s}^{-1}$ | C (AMP), %                      |                                 |                                 |                                 | C (AMP), % + 1% НВМ             |                                 |                                 |                                 |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                          | 0,25                            | 0,5                             | 1                               | 2,5                             | 0,25                            | 0,5                             | 1                               | 2,5                             |
|                          | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$ |
| 1                        | 2,24                            | 2,12                            | 2,02                            | 2,08                            | 2,45                            | 3,05                            | 3,88                            | 5,41                            |
| 1,8                      | 1,82                            | 1,75                            | 1,62                            | 1,67                            | 2,28                            | 2,92                            | 3,32                            | 5,01                            |
| 3                        | 1,65                            | 1,58                            | 1,47                            | 1,51                            | 2,07                            | 2,54                            | 2,88                            | 4,77                            |

Таблиця 5  
Table 5

| $\gamma, \text{с}^{-1}$ | C (AMP), %                     |                                |                                |                                | C (AMP), % + 1% НВМ            |                                |                                |                                |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                         | 0,25                           | 0,5                            | 1                              | 2,5                            | 0,25                           | 0,5                            | 1                              | 2,5                            |
|                         | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ |
| 5,4                     | 1,21                           | 1,15                           | 1,03                           | 1,22                           | 1,87                           | 2,27                           | 2,50                           | 4,30                           |
| <b>9</b>                | <b>1,12</b>                    | <b>1,05</b>                    | <b>0,94</b>                    | <b>0,96</b>                    | <b>1,62</b>                    | <b>1,95</b>                    | <b>2,24</b>                    | <b>3,86</b>                    |
| 16,2                    | 1,03                           | 0,96                           | 0,88                           | 0,91                           | 1,35                           | 1,58                           | 2,09                           | 3,59                           |
| 27                      | 0,98                           | 0,91                           | 0,78                           | 0,8                            | 1,20                           | 1,31                           | 1,90                           | 3,10                           |
| 48,6                    | 0,91                           | 0,81                           | 0,72                           | 0,73                           | 0,98                           | 1,02                           | 1,45                           | 2,84                           |
| 81                      | 0,8                            | 0,74                           | 0,69                           | 0,72                           | 0,85                           | 0,94                           | 1,00                           | 2,14                           |
| 145,8                   | 0,72                           | 0,69                           | 0,68                           | 0,70                           | 0,73                           | 0,78                           | 0,88                           | 1,23                           |
| 243                     | 0,70                           | 0,68                           | 0,68                           | 0,70                           | 0,72                           | 0,74                           | 0,80                           | 0,87                           |

Таблиця 6

Ефективна в'язкість  $\eta$  у діапазоні швидкостей зсуву  $\gamma$  1–243  $\text{с}^{-1}$  для систем антрацит – АЕРД

Table 6

Effective viscosity  $\eta$  in the range of shear rates  $\gamma$  1–243  $\text{с}^{-1}$  for anthracite – AEPD systems.

| $\gamma, \text{с}^{-1}$ | C (AEPD), %                    |                                |                                |                                | C (AEPD), % + 1% НВМ           |                                |                                |                                |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                         | 0,25                           | 0,5                            | 1                              | 2,5                            | 0,25                           | 0,5                            | 1                              | 2,5                            |
|                         | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ |
| 1                       | 2,31                           | 2,32                           | 2,30                           | 2,48                           | 2,61                           | 3,12                           | 3,78                           | 4,52                           |
| 1,8                     | 1,87                           | 1,88                           | 1,90                           | 2,10                           | 2,40                           | 2,86                           | 3,20                           | 4,19                           |
| 3                       | 1,72                           | 1,73                           | 1,77                           | 1,85                           | 2,20                           | 2,70                           | 2,75                           | 3,65                           |
| 5,4                     | 1,28                           | 1,35                           | 1,40                           | 1,44                           | 2,04                           | 2,51                           | 2,32                           | 3,22                           |
| <b>9</b>                | <b>1,21</b>                    | <b>1,25</b>                    | <b>1,24</b>                    | <b>1,26</b>                    | <b>1,90</b>                    | <b>2,25</b>                    | <b>2,17</b>                    | <b>2,95</b>                    |
| 16,2                    | 1,10                           | 1,12                           | 1,07                           | 1,01                           | 1,65                           | 1,98                           | 2,00                           | 2,60                           |
| 27                      | 1,04                           | 1,06                           | 0,94                           | 0,88                           | 1,37                           | 1,52                           | 1,88                           | 2,22                           |
| 48,6                    | 0,95                           | 0,95                           | 0,85                           | 0,83                           | 1,01                           | 1,15                           | 1,51                           | 1,64                           |
| 81                      | 0,82                           | 0,85                           | 0,80                           | 0,75                           | 0,87                           | 0,99                           | 1,03                           | 0,98                           |
| 145,8                   | 0,74                           | 0,74                           | 0,71                           | 0,70                           | 0,74                           | 0,83                           | 0,87                           | 0,85                           |
| 243                     | 0,72                           | 0,73                           | 0,70                           | 0,68                           | 0,74                           | 0,77                           | 0,81                           | 0,84                           |

Як видно з табл. 5, 6, всі досліджені системи демонструють псевдопластичний характер реологічної поведінки. Зі зростанням  $\dot{\gamma}$  КВП зменшується. При  $\dot{\gamma}$  понад  $100 \text{ c}^{-1}$  псевдопластичний характер течії змінюється на ньютонівський, тобто структура системи руйнується. Системи з АМР дещо стійкіші, ніж системи з АЕРД. Модифікування КВП за допомогою НВМ дозволяє підвищити як  $\dot{\gamma}$ , так і критичну швидкість зсуву, при досягненні якої спостерігається руйнування структури.

Порівняння ефективної в'язкості  $\eta$  водовугільних суспензій паливного призначення прийнято здійснювати за швидкості зсуву  $\dot{\gamma} = 9 \text{ c}^{-1}$ . Для забезпечення бажаних експлуатаційних характеристик КВП повинно мати  $\eta$  у межах 1,5–1,65 Па·с. Як видно з табл. 5, цій вимозі задовольняє КВП, до складу якої входить 0,25% АМР та 1% НВМ. Седиментаційна стійкість цієї системи складає 4 доби (табл. 4). і таке КВП можна застосовувати за умови нетривалого зберігання.

**ВИСНОВКИ.** Вивчено можливість стабілізації композиційного водовугільного палива за допомогою добавок карбонових мікронаноматеріалів, отриманих шляхом плазмохімічної конверсії органовмісних стічних вод, та аміноспиртів. Встановлено що  $\xi$ -потенціал частинок антрациту за присутності аміноспиртів становить за абсолютною величиною 40–45 мВ. Седиментаційна стійкість за присутності добавок високодисперсного карбону зростає з 5–6 до 10–14 діб, тобто практично вдвічі. Введення високодисперсного карбону призводить до зростання ефективної в'язкості систем і може бути рекомендованим для регулювання плинності КВП. Техніко-експлуата-

ційним вимогам найкраще задовольняє КВП, до складу якої входить 0,25% АМР та 1% високодисперсного карбону.



**Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Дослідження впливу фізико-хімічних факторів на процеси структуроутворення у композиційних карбонвмісних дисперсних системах», державний реєстраційний номер: 0122U000179.**

## STABILIZATION OF WATER-COAL COMPOSITE FUELS USING CARBON MICRO-NANO-MATERIALS AND AMINO ALCOHOLS.

**R. Klishchenko**

*e-mail: pakhartikhv34@gmail.com*

The study investigated the potential of stabilizing composite water-coal fuel (CWCF) by adding carbon micro-nanomaterials obtained through the plasma-chemical conversion of organics-containing wastewater and amino alcohols. The study focused on systems based on anthracite with a solid phase concentration of 62%. Two amino alcohols, 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol (AEPD) were used at concentrations of 0.25%, 0.5%, 1%, and 2.5% by weight of CWCF.

The low stability and heterogeneity of coal particle distribution in organic liquids cause an increase in the viscosity of dispersed systems in combined systems. To regulate the rheological properties and stabilize the CWCF, chemicals such as dispersants, plasticizers, and stabilizers are added. The CWCF's properties can be

improved by using additives such as sodium, calcium, and magnesium lignosulfonates, and naphthalene sulfonic acids. However, these reagents may not provide the desired properties of coal slurries in organomineral environments. Therefore, substitutes for these products need to be found.

Amino alcohols are commonly used as dispersants and stabilizers, especially in the production of water-based paints. They are low in cost, low in toxicity, and serve as anti-corrosive agents and pH stabilizers without causing excessive foaming. To strengthen the spatial structure, reactive particles such as carbon micro- and nanomaterials (CNM) can be introduced into the CWCF. Unlike polyelectrolytes and surfactants, CNM particles can have a varying number of active centers depending on the method of formation. By varying the properties of CNMs, it is possible to increase the number of contact centers and form a spatial grid without increasing the concentration of surfactants and polyelectrolytes. This is because contact interactions are activated during grinding, forming a new surface with energy-saturated active centers. As a result, the concentration of the system can be increased, and the calorific value of the fuel can be increased as well. However, the presence of an organic component can render mechanochemical activation ineffective by shielding active sites with large organic molecules. Therefore, identifying the most effective stabilizer reagents and developing technology for their introduction into the dispersed system is a crucial and intricate problem in obtaining CWCF.

The study revealed that the  $\xi$  potential of anthracite particles is 40–45 mV in the presence of amino alcohols. Sedimentation stability in the presence of highly dispersed carbon

additives increases from 5–6 to 10–14 days, i.e., almost twice. The introduction of highly dispersed carbon leads to an increase in the effective viscosity of the systems and can be recommended for controlling the fluidity of the CWCF. The technical and operational requirements are best met by the CWCF containing 0.25% AMR and 1% highly dispersed carbon.

**Keywords:** composite water-coal fuel, amino alcohol, micro-nanocarbon, sedimentation, effective viscosity.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Li Dedi, Liu Jianzhong, Wang Shuangni, Cheng Jun. Study on coal water slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application. *Applied Energy*. 2020. **268**. P. 114976. doi./10.1016/j.apenergy.2020.114976
2. Makarov A. S., Boruk S. D., Egurnov A. I., Dimitryuk T. N., Klishchenko R. E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem. Technol.* 2014. **36**. P. 180–3. doi./10.3103/S1063455X14040055.
3. Liu J. Z., Wang S. N., Li N., Wang Y., Li D. D., Cen K. F. Effects of metal ions inorganic wastewater on coal water slurry and dispersant properties. *Energy Fuels*. 2019. **33**. P. 7110–7. doi./10.1021/acs.energyfuels.9b01146.
4. Kuznetsov G. V., Syrodoy S. V., Purin M. V., Zenkov A. V., Gvozdyakov D. V., Larionov K. B. Justification of the possibility of car tires recycling as part of coal-water composites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. **9**. P. 1–20. doi: 10.1016/j.jece.2020.104741
5. Lin Song; Liu, Zhentang Zhao, Enlai Qian, Jifa Li, Xiaoliang Zhang, Qiming Ali, Muhammad. A study on the FTIR spectra of pre- and post-explosion coal dust to evaluate the effect of functional groups on dust explosion. *Process*

- Safety and Environmental Protection*. 2019. **130**:30712–30728.  
doi: 10.1016/j.psep.2019.07.018
6. Zhang W. B., Luo J., Huang Y., Zhang C., Du L., Guo J. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation. *Fuel*. 2020. **262**. P. 116576. doi: 10.1016/j.fuel.2019.116576.
  7. Burnett C. L., Bergfeld W. F., Belsito D. V., Klaassen C. D., Marks J. G., Shank R. C., Slaga T. J., Snyder P. W., Alan Andersen F. Final Amended Report on Safety Assessment on Aminomethyl Propanol and Aminomethyl Propanediol. *International Journal of Toxicology*. 2009. **28** (6). P. 141–161.  
doi:10.1177/1091581809350932
  8. Testa Caterina, Zammataro Agatino, Pappalardo Andrea, Trusso Sfrazzetto Giuseppe. Catalysis with carbon nanoparticles, *RSC Advances*. 2019. **9**. (47).  
doi: 10.1039/c9ra05689k
  9. Zammataro A., Sfrazzetto G. T. Carbon Dots as Catalysts: A New Class of Nanozymes. *Current Organocatalysis*. 2019. **7**. (1).  
doi: 10.2174/2213337206666190702165008
  10. Wang R. K., Ma Q. Q., Zhao Z., Ye X. M., Jin Q., Zhao Z. H. Adsorption of surfactants on coal surfaces in the coking wastewater environment: kinetics and effects on the slurring properties of coking wastewater-coal slurry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**. P. 12825–34.  
doi./10.1021/acs.iecr.9b01829.
  11. Kim Hae Jung, Shi Yao, He Junwei, Lee Hyeon-Hui, Lee Chang-Ha. Adsorption characteristics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions. *Chemical Engineering Journal*. 2011. **171**. (1).  
doi: 10.1016/j.cej.2011.03.035
  12. Oickle A. M., Goertzen S. L., Hopper K. R., Abdalla Y. O., Andreas H. A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*, 2010. **48**. (4). P. 3313–3322.  
doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
  13. Goncharuk V., Klishchenko R., Kornienko I. Destruction of GT Azo Active Orange Dye in the Flow-Through Plasma-Chemical Reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2018. **40** (4). P. 185–189.  
doi: 10.3103/S1063455X1706008X
  14. Maaß S., Rojahn J., Hänsch R., Kraume M. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems. *Computers and chemical engineering*. 2012. **45**: P. 27–37.  
doi: 10.1016/j.compchemeng.2012.05.014.
  15. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. **306**. (1–3). P. 171–179.  
doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.014

## REFERENCES

1. Li Dedi, Liu Jianzhong, Wang Shuangni, Cheng Jun. Study on coal water slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application. *Applied Energy*. 2020. **268**: 114976.  
doi. /10.1016/j.apenergy.2020.114976
2. Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem Technol*. 2014. **36**: 180–3.  
doi./10.3103/S1063455X14040055.
3. Liu J.Z., Wang S.N., Li N., Wang Y., Li D.D., Cen K.F. Effects of metal ions inorganic wastewater on coal water slurry and dispersant properties. *Energy Fuels*. 2019. **33**: 7110–7.  
doi./10.1021/acs.energyfuels.9b01146.
4. Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Purin M.V., Zenkov A.V., Gvozdyakov D. V., Larionov K.B. Justifcation of the possibility of car tires recycling as part of coal-water composites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. **9**: 1–20.

- doi: 10.1016/j.jece.2020.104741
5. Lin Song; Liu, Zhentang Zhao, Enlai Qian, Jifa Li, Xiaoliang Zhang, Qiming Ali, Muhammad. A study on the FTIR spectra of pre- and post-explosion coal dust to evaluate the effect of functional groups on dust explosion. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019. **130**:30712–30728. doi: 10.1016/j.psep.2019.07.018
6. Zhang W.B., Luo J., Huang Y., Zhang C., Du L., Guo J. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation. *Fuel*. 2020. **262**: 116576. doi: 10.1016/j.fuel.2019.116576.
7. Burnett C.L., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Klaassen C.D., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T. J., Snyder P.W., Andersen F. A. Final Amended Report on Safety Assessment on Aminomethyl Propanol and Aminomethyl Propanediol. *International Journal of Toxicology*. 2009. **28**(6): 141–161. doi:10.1177/1091581809350932
8. Testa C., Zammataro A., Pappalardo A., Sfrazzetto G. T. Catalysis with carbon nanoparticles. *RSC Advances*. 2019. **9**. (47). 27659–27664. doi: 10.1039/c9ra05689k
9. Zammataro, Agatino; Sfrazzetto G.T. Carbon Dots as Catalysts: A New Class of Nanozymes. *Current Organocatalysis*. 2020. **7**(1). 3–6 doi: 10.2174/2213337206666190702165008
10. Wang R.K., Ma Q.Q., Zhao Z., Ye X.M., Jin Q., Zhao Z.H. Adsorption of surfactants on coal surfaces in the coking wastewater environment: kinetics and effects on the slurring properties of coking wastewater-coal slurry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**: 12825–34. doi:10.1021/acs.iecr.9b01829.
11. Kim Hae Jung, Shi Yao, He Junwei, Lee Hyeon-Hui, Lee Chang-Ha. Adsorption characteristics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions. *Chemical Engineering Journal*. 2011. **171**(1): 45–53. doi: 10.1016/j.cej.2011.03.035
12. Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R., Abdalla Y.O., Andreas H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*. 2010. **48**(12): 3313–3322. doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
13. Goncharuk V., Klishchenko R., Kornienko I. Destruction of GT Azo Active Orange Dye in the Flow-Through Plasma-Chemical Reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2018. **40**(4): 185–189. doi: 10.3103/S1063455X1706008X
14. Maaß S., Rojahn J., Hänsch R., & Kraume M. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems. *Computers & Chemical Engineering*. 2012. **45**: 27–37. doi: 10.1016/j.compchemeng.2012.05.014.
15. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. **306**(1–3): 171–179. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.014

Стаття надійшла 19.09.2023.

# LANTHANIDE CONTRACTION IN CHELATES OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID BASED ON CRYSTALLOGRAPHIC DATA: A SHORT REVIEW.

**Daisuke Noguchi**

*Division of Education and Research Support, Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1–14 Bunkyo-machi, 8528521 Nagasaki, Japan  
e-mail: a.chemist.noguchi.d@gmail.com*

The lanthanide (Ln) series has been attracted so much attention not only for its physical properties but also for its applications in organic synthesis and biomedical engineering. In the lanthanide chemistry, lanthanide contraction is a crucial concept meaning the gradual decrease in ionic radii as the atomic number of the Ln series increases. As a prominent chelator, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) has been well-known to give stable complexes with various metals including Ln ions, resulted in forming  $(\text{EDTA}-4\text{H})^{4-}$  anion by deprotonation; over 100 kinds of Ln-EDTA complexes have hitherto been synthesized and structurally characterized using X-ray crystallography. While the lanthanide contraction phenomenon has been extensively studied in certain complexes of Ln, systematization on the Ln-EDTA remains inadequate though the chelates of EDTA are commonly used. Thus, this study presents a comprehensive analysis based on the data from the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). In mononuclear EDTA complexes  $\text{X}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}^+ = \text{NH}_4^+$  and its analogues) systematic lanthanide contraction depending on their coordination number are presented except for a few cases. However, in the case of non-mononuclear complexes or coordination polymers, the compositions become more complicated, and a greater variation in atomic bond length occurs, which is unusual for the lanthanide contraction studies in previous research. These varieties are considered to be influenced by different types of counter-cations, inorganic anions, solvent molecules and bridging O atoms from another EDTA anions. This suggests the flexibility and versatility of EDTA as a ligand. Such findings in the Ln-EDTA complexes could potentially provide us further development of a novel function in the future.

**Keywords:** coordination compound, f-block, rare-earth element, polyaminocarboxylic acid.

**INTRODUCTION.** Lanthanides (Ln) have been the extensive subject aimed at elucidating their characteristics, namely electronic, magnetic, and optical properties, besides other aspects such as applications in the catalysts of organic syntheses and the agents in biomedical engineering [1–3]. In lanthanide chemistry, a key concept called ‘lanthanide contraction’ refers to the gradual decrease in ionic radii as the atomic number of the lanthanide series increases [4–6]. The cases of lanthanide contraction were first studied in simple binary compounds [7]. Subsequently, renewed interest led to further studies of several families of coordination compounds in the solid state, and it was found that lanthanide contraction reduces the coordination numbers for some complexes having rigid ligands [8–10]. Moreover, such knowledge of the lanthanide contraction in the well-characterized complexes has led to the development of a novel phenomenon, for example, ‘switching photochromism’ in coordination polymers [11]. Nevertheless, the series whose lanthanide contraction clarified doesn’t cover all the existing complexes with various ligands.

As one of the most prominent chelators, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA; see Figure 1) is of great interest not only in chemical analysis, but also in the advancement of materials science. One example of its potential applications involves gas storage and separation in metal-organic frameworks (MOFs) [12]. This is due to its ability to form stable complexes with practically all metal ions, including trivalent lanthanides, where EDTA molecules are deprotonated to form a tetravalent anion; i.e.,  $(\text{EDTA}-4\text{H})^{4-}$  [13–16].

So far, over one hundred EDTA complexes of lanthanide have been synthesized and characterized using X-ray crystallography [17].

Earlier studies have suggested evidence of the lanthanide contraction in a series of Ln-EDTA complexes with coordinated water molecules [18–25]. However, despite the existence of more than one hundred various types of Ln-EDTA complexes with reported crystal structures [17], systematic demonstration of the distances between centered Ln ions and coordinated atoms, depending on the coordination numbers, is yet to be presented.

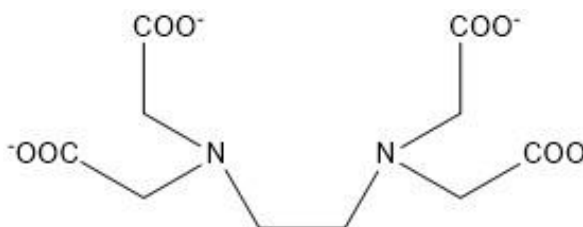


Fig. 1. A chemical structure of  $(\text{EDTA}-4\text{H})^{4-}$  representing the tetravalent anion where four hydrogen atoms are deprotonated from EDTA molecule.

As to the Ln-EDTA complexes, a systematic comprehension of the lanthanide contraction could be expected to provide us some additional insights into lanthanide chemistry, influenced by counter-cations, crystal solvents, crystal packing effects, and so on. Therefore, I report herein a comprehensive investigation into the lanthanide contraction of the complexes of Ln-EDTA based on the crystal data that is free available from the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

**EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS.** A total of 111 kinds of Ln-EDTA complexes were identified and summarized along with their respective coordination numbers (CN), excluding promethium (Pm), which was not examined due to its radioactivity as usual, and thulium (Tm), the second-least

abundant of the lanthanides. Therefore, in the present article, I only deal with each EDTA complex of Ln; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb and Lu, as per my previous work [26]. Some cif files deposited on CCDC couldn't be opened (3D Structure Unavailable) by the crystal viewer software Mercury.

Complexes could be classified into two categories in general terms: mononuclear complexes and non-mononuclear ones (= metal coordination polymers). In the latter, EDTA anions act as a bridging ligand between centered Ln cations. A typical mononuclear Ln-EDTA complex with three coordinated water molecules [27] were shown in Figure 2. Monomeric complexes with formulae  $X[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $X^+ = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{MA}^+$  ( $= \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ),  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ , and  $\text{Gu}^+$  ( $= \text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ ), with Ln = Ce–Nd, Sm–Er were hit by search in the CCDC;  $\text{Gu}_2[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Er, Yb, and Lu) are also included. Hereafter, some abbreviations, 'NH<sub>4</sub>-Er' are used for  $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , for example, in which EDTA anion and water molecules are omitted. Bond parameters for these isostructural compounds  $X[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  are listed in

Table 1-5;  $d(\text{Ln}-\text{N})$ ,  $d(\text{Ln}-\text{O}_{\text{Ac}})$ , and  $d(\text{Ln}-\text{O}_{\text{w}})$  are mean bond distances between centered Ln atoms and corresponding coordinated atoms; N = nitrogen atoms in the ethylenediamine moiety of EDTA anions,  $\text{O}_{\text{Ac}}$  and  $\text{O}_{\text{w}}$  = oxygen atoms in  $-\text{COO}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively.

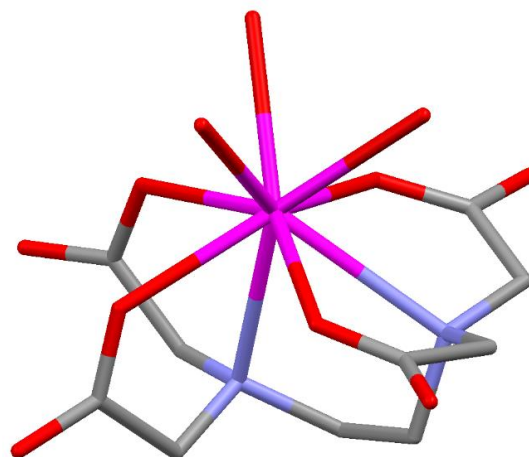


Fig. 2. An example of Ln-EDTA complexes with three coordinated water molecules:

$[\text{Eu}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  moiety is demonstrated in the crystal of  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [27]; where Eu (red purple), O (red), N (blue), and C (gray). H atoms,  $\text{NH}_4^+$  (counter cation), and crystalline water molecules uncoordinated to  $\text{Eu}^{3+}$  are omitted.

Table 1.  
Average atomic bond lengths in the crystals of  $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 3$  except for the cases of  $m = 2$  in both Er). The Eu and Ho have CN = 9, whereas the Er has CN = 8.

| NH <sub>4</sub> -<br>Ln | Bond length / Å         |                                    |                                     | Ref. |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------|
|                         | $d(\text{Ln}-\text{N})$ | $d(\text{Ln}-\text{O}_{\text{w}})$ | $d(\text{Ln}-\text{O}_{\text{Ac}})$ |      |
| <sup>63</sup> Eu        | 2.696                   | 2.490                              | 2.420                               | [27] |
| <sup>67</sup> Ho        | 2.644                   | 2.422                              | 2.365                               | [28] |
| <sup>68</sup> Er(1)     | 2.558                   | 2.319                              | 2.270                               | [29] |
| <sup>68</sup> Er(2)     | 2.543                   | 2.316                              | 2.278                               | [30] |

Table 2.  
Average atomic bond lengths in the crystals of MA[Gd(EDTA-4H)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].4H<sub>2</sub>O (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>; CN = 9).

| MA-Ln            | Bond length / Å |                               |                                | Ref. |
|------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
|                  | <i>d</i> (Ln-N) | <i>d</i> (Ln-O <sub>w</sub> ) | <i>d</i> (Ln-O <sub>Ac</sub> ) |      |
| <sup>64</sup> Gd | 2.678           | 2.492                         | 2.412                          | [31] |

Table 3.  
Average atomic bond lengths in the crystals of N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>[Ln(EDTA-4H)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].*n*H<sub>2</sub>O (*n* = 5 except for the cases of Ce has *n* = 4, and Eu has *n* = 3; all have CN = 9).

| N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Ln | Bond length / Å |                               |                                | Ref. |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
|                                   | <i>d</i> (Ln-N) | <i>d</i> (Ln-O <sub>w</sub> ) | <i>d</i> (Ln-O <sub>Ac</sub> ) |      |
| <sup>58</sup> Ce                  | 2.731           | 2.554                         | 2.471                          | [32] |
| <sup>59</sup> Pr                  | 2.713           | 2.537                         | 2.454                          | [33] |
| <sup>60</sup> Nd                  | 2.702           | 2.523                         | 2.440                          | [33] |
| <sup>62</sup> Sm                  | 2.679           | 2.489                         | 2.415                          | [33] |
| <sup>63</sup> Eu                  | 2.692           | 2.498                         | 2.419                          | [32] |
| <sup>64</sup> Gd                  | 2.663           | 2.463                         | 2.395                          | [34] |
| <sup>65</sup> Tb                  | 2.654           | 2.452                         | 2.385                          | [34] |
| <sup>66</sup> Dy                  | 2.676           | 2.448                         | 2.371                          | [35] |

Table 4.  
Average atomic bond lengths in the crystals of Gu[Ln(EDTA-4H)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (Gu = C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; all have CN = 9).

| Gu-Ln            | Bond length / Å |                               |                                | Ref. |
|------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
|                  | <i>d</i> (Ln-N) | <i>d</i> (Ln-O <sub>w</sub> ) | <i>d</i> (Ln-O <sub>Ac</sub> ) |      |
| <sup>60</sup> Nd | 2.551           | 2.506                         | 2.521                          | [36] |
| <sup>63</sup> Eu | 2.696           | 2.661                         | 2.675                          | [37] |
| <sup>64</sup> Gd | 2.447           | 2.400                         | 2.415                          | [25] |

Table 5.  
Average atomic bond lengths in the crystals of Gu<sub>2</sub>[Ln(EDTA-4H)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].ClO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O (Gu = C(N-H)<sub>3</sub>; all have CN = 8).

| Gu <sub>2</sub> -Ln-ClO <sub>4</sub> | Bond length / Å |                               |                                | Ref. |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
|                                      | <i>d</i> (Ln-N) | <i>d</i> (Ln-O <sub>w</sub> ) | <i>d</i> (Ln-O <sub>Ac</sub> ) |      |
| <sup>68</sup> Er                     | 2.591           | 2.344                         | 2.275                          | [38] |
| <sup>70</sup> Yb                     | 2.577           | 2.322                         | 2.254                          | [39] |
| <sup>71</sup> Lu                     | 2.568           | 2.316                         | 2.245                          | [25] |

The atomic numbers vs. mean bond distances (Å) of mononuclear Ln-EDTA complexes are demonstrated in Figure 3. The lanthanide contraction phenomenon is obtained; mean bond distances are gradually reduced

(Ce–Lu). The complexes of CN = 8 (Er–Lu) have even shorter ion radii than those of CN = 9 (Ce–Ho), possibly explained by reducing the steric repulsion between the ligands around the coordination sphere.

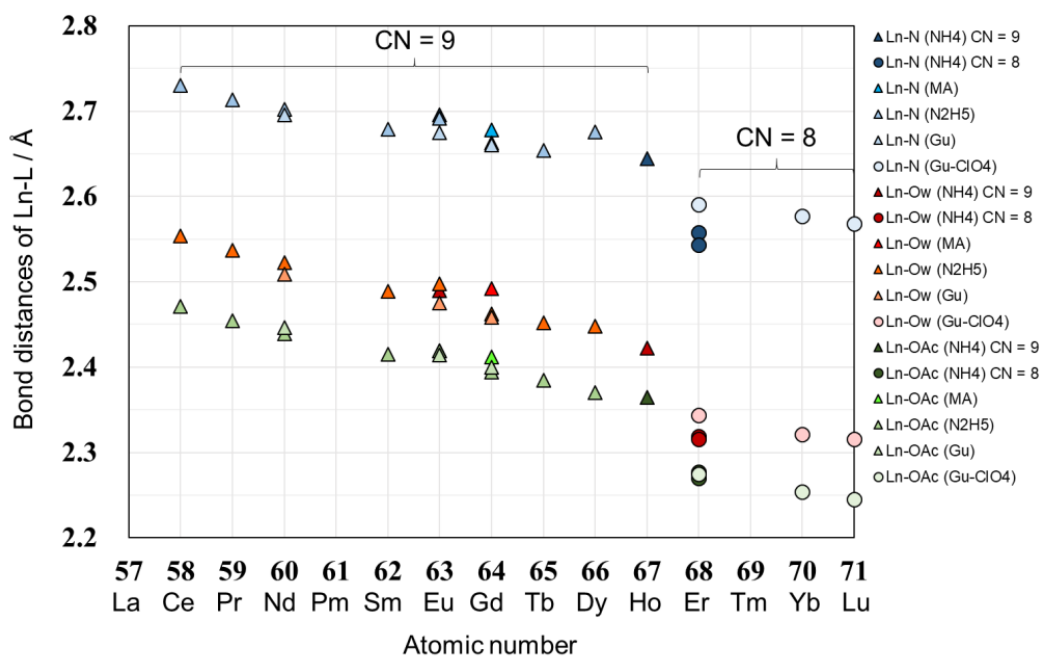


Fig. 3. Mean atomic bond distances (Å) of  $d(\text{Ln-N})$ ,  $d(\text{Ln-O}_{\text{Ac}})$ , and  $d(\text{Ln-O}_{\text{w}})$  vs. atomic numbers of mononuclear complexes of  $\text{X}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{X}^+ = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{MA}^+ (= \text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ , and  $\text{Gu}^+ (= \text{C}(\text{NH}_2)_3^+)$ , in addition to  $\text{Gu}_2[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . From Ce to Ho, the complexes have 9-coordinate geometry (denoted as triangles), whereas from Er to Lu, CN = 8 (circles).

Consequently, the mean bond distances of the complexes of  $\text{M}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ , and  $\text{Cs}$ , are shown in Table 6-8. As mentioned above, the abbreviation such as Na-La means  $\text{Na}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . These complexes  $\text{M}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  are still thought to be mononuclear, because there are no bridged Ln ions present. Alkali metal ions, however, are bridged to Ln ions via oxygen

atoms (Figure 4). All the Na-Ln complexes have CN = 9. Among the K-Ln complexes, only one K-Yb complex has 8-coordinate, and others have CN = 9. Cs-Sm and Cs-Gd have 9-coordinate geometry; on the contrary, Cs-Dy, Cs-Ho, and Cs-Yb have CN = 8. The mean bond lengths vs. atomic numbers of the Ln series (La–Yb, except for Pm and Tm) with Na, K, and Cs are shown in Figure 5.

Table 6.

Average atomic bond lengths in the crystals of  $\text{Na}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 3, n = 5$ , except for the case of  $n = 3.25$  in Dy(3)).

| Na-Ln               | Bond length / Å  |                    |                       | Ref. |
|---------------------|------------------|--------------------|-----------------------|------|
|                     | $d(\text{Ln-N})$ | $d(\text{Ln-O}_w)$ | $d(\text{Ln-O}_{Ac})$ |      |
| <sup>57</sup> La    | 2.768            | 2.589              | 2.493                 | [24] |
| <sup>58</sup> Ce    | 2.709            | 2.571              | 2.491                 | [40] |
| <sup>59</sup> Pr    | 2.714            | 2.536              | 2.458                 | [19] |
| <sup>60</sup> Nd(1) | 2.700            | 2.535              | 2.451                 | [24] |
| <sup>60</sup> Nd(2) | 2.696            | 2.521              | 2.454                 | [36] |
| <sup>62</sup> Sm(1) | 2.673            | 2.499              | 2.423                 | [24] |
| <sup>62</sup> Sm(2) | 2.667            | 2.494              | 2.421                 | [41] |
| <sup>62</sup> Sm(3) | 2.614            | 2.466              | 2.381                 | [42] |
| <sup>63</sup> Eu(1) | 2.675            | 2.495              | 2.411                 | [24] |
| <sup>63</sup> Eu(2) | 2.665            | 2.480              | 2.410                 | [43] |
| <sup>64</sup> Gd(1) | 2.651            | 2.472              | 2.399                 | [19] |
| <sup>64</sup> Gd(2) | 2.653            | 2.469              | 2.400                 | [44] |
| <sup>65</sup> Tb    | 2.643            | 2.448              | 2.377                 | [43] |
| <sup>66</sup> Dy(1) | 2.627            | 2.464              | 2.392                 | [18] |
| <sup>66</sup> Dy(2) | 2.640            | 2.456              | 2.377                 | [43] |
| <sup>66</sup> Dy(3) | 2.649            | 2.461              | 2.381                 | [45] |
| <sup>67</sup> Ho(1) | 2.633            | 2.453              | 2.363                 | [22] |
| <sup>67</sup> Ho(2) | 2.654            | 2.457              | 2.395                 | [46] |
| <sup>68</sup> Er    | 2.618            | 2.428              | 2.351                 | [47] |

Table 7.

Average atomic bond lengths in the crystals of  $\text{K}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 3, n = 5$ , except for the cases of  $m = 2$  in Yb;  $n = 3.5$  in Eu).

| K-Ln                | Bond length / Å  |                    |                       | Ref. |
|---------------------|------------------|--------------------|-----------------------|------|
|                     | $d(\text{Ln-N})$ | $d(\text{Ln-O}_w)$ | $d(\text{Ln-O}_{Ac})$ |      |
| <sup>60</sup> Nd    | 2.712            | 2.539              | 2.436                 | [23] |
| <sup>62</sup> Sm    | 2.692            | 2.503              | 2.412                 | [48] |
| <sup>63</sup> Eu    | 2.677            | 2.500              | 2.402                 | [49] |
| <sup>64</sup> Gd(1) | 2.677            | 2.483              | 2.399                 | [50] |

Table 7.

|                     |       |       |       |      |
|---------------------|-------|-------|-------|------|
| <sup>64</sup> Gd(2) | 2.719 | 2.553 | 2.464 | [51] |
| <sup>65</sup> Tb    | 2.655 | 2.470 | 2.390 | [52] |
| <sup>67</sup> Ho    | 2.617 | 2.446 | 2.367 | [47] |
| <sup>70</sup> Yb    | 2.519 | 2.343 | 2.272 | [53] |

Table 8.

Average atomic bond lengths in the crystals of  $\text{Cs}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 3$ , except for the cases of  $m = 2$  in both Er).

| Cs-Ln            | Bond length / Å         |                           |                                     | Ref. |
|------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------------|------|
|                  | $d(\text{Ln}-\text{N})$ | $d(\text{Ln}-\text{O}_w)$ | $d(\text{Ln}-\text{O}_{\text{Ac}})$ |      |
| <sup>62</sup> Sm | 2.671                   | 2.466                     | 2.423                               | [47] |
| <sup>64</sup> Gd | 2.654                   | 2.434                     | 2.400                               | [47] |
| <sup>66</sup> Dy | 2.574                   | 2.392                     | 2.318                               | [47] |
| <sup>67</sup> Ho | 2.584                   | 2.378                     | 2.314                               | [47] |
| <sup>70</sup> Yb | 2.532                   | 2.369                     | 2.262                               | [18] |

Table 9.

Average atomic bond lengths in the crystals of  $[\text{Ln}(\text{EDTA}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , except for the case of  $\text{H}-\text{Ce} = [\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}][\text{Ce}_3(\text{EDTA}-3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_9]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (CN = 10). From La to Sm:  $m = 1$ ,  $n = 0$  (La & Ce, CN = 10; Nd & Sm, CN = 9); Gd to Dy(1):  $m = 0$ ,  $n = 3$ ; Dy(2) to Er;  $m = 0$ ,  $n = 2$  (CN = 8).

| H-Ln                | Bond length / Å  |                    |                       |       | Ref. |
|---------------------|------------------|--------------------|-----------------------|-------|------|
|                     | $d(\text{Ln-N})$ | $d(\text{Ln-O}_w)$ | $d(\text{Ln-O}_{Ac})$ |       |      |
|                     |                  |                    | inter                 | intra |      |
| <sup>57</sup> La    | 2.849            | 2.655              | 2.726                 | 2.524 | [55] |
| <sup>58</sup> Ce    | 2.789            | 2.564              | 2.700                 | 2.504 | [56] |
| <sup>60</sup> Nd    | 2.776            | 2.552              | 2.453                 | 2.452 | [57] |
| <sup>62</sup> Sm    | 2.773            | 2.548              | 2.453                 | 2.454 | [58] |
| <sup>64</sup> Gd    | 2.626            | -                  | 2.354                 | 2.353 | [59] |
| <sup>66</sup> Dy(1) | 2.626            | -                  | 2.355                 | 2.354 | [61] |
| <sup>66</sup> Dy(2) | 2.604            | -                  | 2.328                 | 2.325 | [60] |
| <sup>67</sup> Ho    | 2.592            | -                  | 2.323                 | 2.311 | [62] |
| <sup>68</sup> Er    | 2.577            | -                  | 2.306                 | 2.299 | [63] |

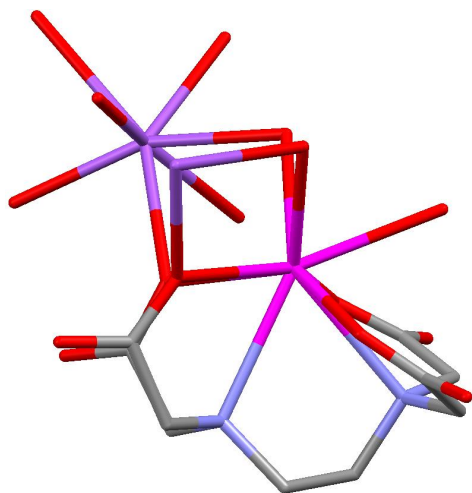


Fig. 4. The crystal structures of mononuclear  $\text{Na}[\text{La}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [24], where La (red purple), Na (purple), O (red), N (blue), and C (gray). H atoms are not shown.

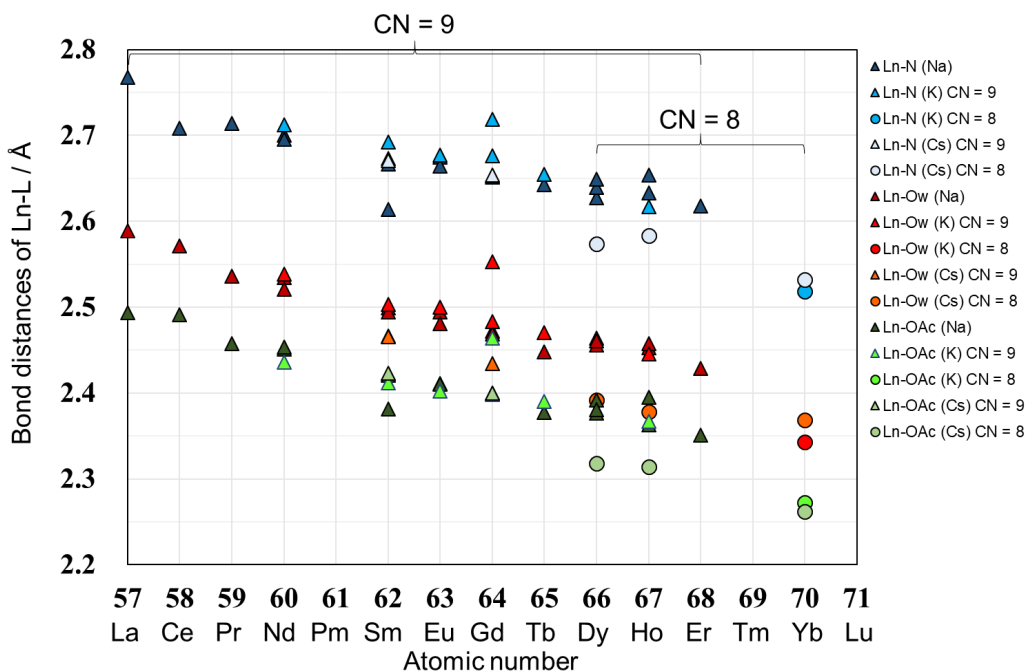


Fig. 5. Mean atomic bond distances (Å) of  $d(\text{Ln-N})$ ,  $d(\text{Ln-O}_w)$ , and  $d(\text{Ln-O}_{\text{Ac}})$  vs. atomic numbers of mononuclear complexes of  $\text{M}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Cs}^+$ . Although K-Yb, Cs-Dy, Cs-Ho, and Cs-Yb have CN = 8, the remaining complexes have CN = 9.

The complex of Na-Sm(3) has slightly shorter bond distances than that of Na-Sm(1) and Na-Sm(2). For example, does the amount of crystalline water molecules differ? Wang et al.

(2010) reported an X-ray crystallography with its approximately consistent elemental analysis [42]; hence, a possibility of the different composition would be incorrect. Conversely, as

to the case of the K-Gd(2) complex, the bond distances are irregularly longer compared with others. By Yang et al. (2002), X-ray crystallography was the only method for its characterization (both elemental analysis and IR spectroscopy weren't reported) [51]. It's difficult to say what the deviation would mean, but by contrast, it should be wondered if the composition is really accurate in the case of K-Gd(2).

Between Dy and Er, complexes having CN = 8 and 9 are overlapping. The complexes of Cs-Dy and Cs-Ho have CN = 8, whereas Na-Dy, Na-Ho, Na-Er, and K-Ho have CN = 9. Compared with 9-coordinate, 8-coordinate have significantly shorter distances. These facts seem to indicate that the geometry around the Ln atoms is influenced by the size and electro-

static properties of the counter-cations according to Sakagami et al. (1999) [47]. However, these findings of the cases of the complexes having alkali metal ions ( $M^+$ ) are in contrast to those described for the cases of  $X^+$  ( $NH_4^+$  and its analogues such as  $MA^+$ ,  $N_2H_5^+$ , and  $Gu^+$ ) as counter ions, because in Er, both  $NH_4^+$ -Er and  $Gu_2$ -Er- $ClO_4$  in spite of having the same 8-coordinate geometry. By manifestation of these two things, as counter-cations, alkali metals could have strong perturbation through coordination bonding to the coordination sphere around the Ln ions than the cases having  $NH_4^+$  and its analogues, not having coordination bonding to the Ln ions by themselves. The mean bond distances are reduced from La to Yb.

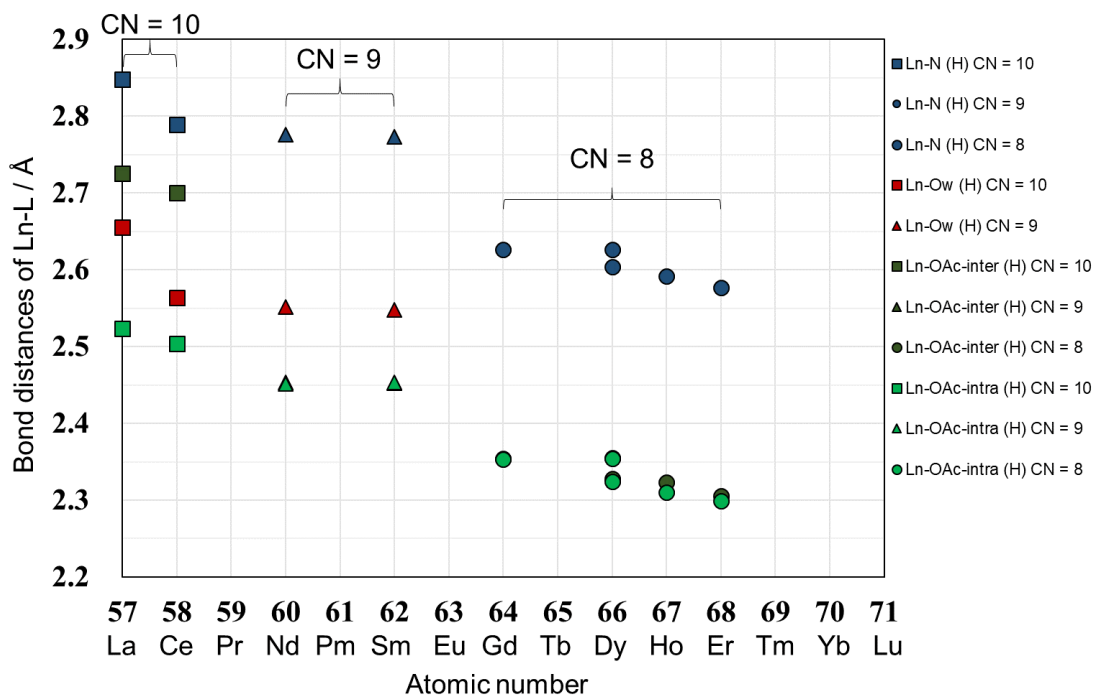


Fig. 6. Mean atomic bond distances ( $\text{\AA}$ ) of  $d(\text{Ln-N})$ ,  $d(\text{Ln-O}_w)$ ,  $d(\text{Ln-O}_{\text{Ac-intra}})$ , and  $d(\text{Ln-O}_{\text{Ac-intra}})$  vs. atomic numbers of mononuclear complexes of  $[\text{Ln}(\text{EDTA}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_m] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , except for the case of H-Ce =  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}][\text{Ce}_3(\text{EDTA}-3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (CN = 10).

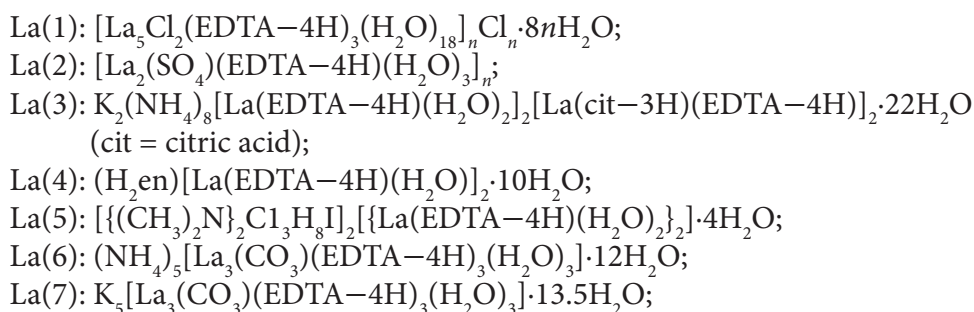
Janicki & Mondry (2014) have summarized the monomeric  $[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  ( $n = 2, 3, 4$ ) having counter-cations of  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{Gu}^+$ , where the one having  $\text{H}^+$  was  $\text{H}[\text{La}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_4]$  [38]. But actually, it is more appropriate to denote the complex  $\text{H}[\text{La}(\text{EDTA}-4\text{H})]$  as  $[\text{La}(\text{EDTA}-3\text{H})]$ , since  $\text{H}^+$  is on one carboxylate group by Lind et al. (1965) [54]. Another problem by Janicki & Mondry (2014) is that the other Ln complexes having  $(\text{EDTA}-3\text{H})^{3-}$  and water molecules as ligands weren't discussed [38]. While another  $[\text{Ln}(\text{EDTA}-3\text{H})]$  series with crystal structures had been reported; not as monomeric complexes but as ones having bridged Ln ions by oxygen atoms described in Table 9 and Figure 6. Some  $[\text{Ln}(\text{EDTA}-3\text{H})]$  are denoted as  $\text{H}_3\text{O}[\text{Ln}(\text{EDTA}-4\text{H})]$  in the original articles [61-63]. Since it should be the  $-\text{COO}^-$  more basic than water molecules to receive  $\text{H}^+$ , all compounds are unified as a category within a series of  $[\text{Ln}(\text{EDTA}-3\text{H})]$  herein.

In the early study based upon the crystal structure of the H-La complex, its coordination number had been reported to be  $\text{CN} = 10$  [38]. On the other hand, the recent study by Xiong et al. (2007) reported the  $\text{CN}$  as 9 [55]. In the present study, the two  $\text{La}^{3+}$  are considered to have both  $\text{CN} = 10$ , including two coordinated intermolecular  $-\text{COO}^-$  groups. The bond lengths of two  $\text{La}-\text{O}_{\text{Ac-inter}}$  is 2.475 Å and

2.974 Å, respectively; the longer one being considered non-bonding because it is too long [55].

Among the H-Ln series, a question of the presence or absence of coordinated water molecules is of interest. In the case of the light rare earths (LRE) from La to Sm, the complexes exhibit coordinated water molecules, whereas the heavy rare earths (HRE) from Gd to Er do not. As these series of complexes lack counter-cations such as  $\text{M}^+$  or  $\text{X}^+$  ( $\text{NH}_4^+$  and its analogues), the intermolecular distances between each H-Ln complex are shortened, resulting in the replacement of bridging  $-\text{COO}^-$  groups instead of water molecules. This phenomenon is particularly evident in the complexes of HRE. Furthermore, the transition to  $\text{CN} = 8$  is occurring from Gd that is earlier than in previously discussed monomeric complexes. This distinction would suggest that the H-Ln complexes should be differentiated from other monomeric one having alkali metal ions, ammonium ions and its analogues as counter-cations.

Hereafter, the remaining complexes of Ln-EDTA with coordinated water molecules are discussed whose bond lengths are listed in Table 10. For the cases where Ln ions lacking coordination with water molecules are also incorporated, only the bond lengths of Ln ions with coordination bonds are demonstrated. The complexes have somewhat complicated chemical formulae as follow:



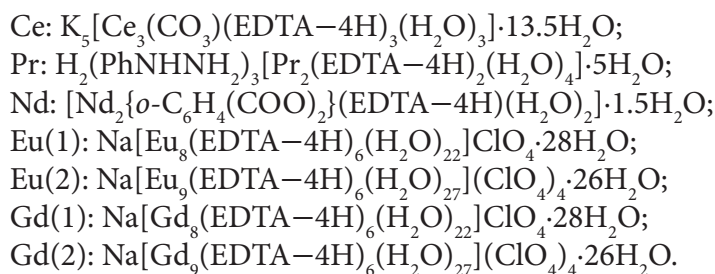


Table 10.

Average atomic bond lengths in the crystal compounds of the Ln-EDTA complexes that have coordinated water molecules. La(1) to La(5), Pr, and Nd have CN = 10; whereas the remaining complexes have CN = 9.

| H <sub>2</sub> O-<br>Ln | Bond length / Å |                               |                 |       | Ref. |
|-------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------|------|
|                         | <i>d</i> (Ln-N) | <i>d</i> (Ln-O <sub>w</sub> ) | <i>d</i> (Ln-O) |       |      |
|                         |                 |                               | inter           | intra |      |
| <sup>57</sup> La(1)     | 2.821           | 2.568                         | —               | 2.566 | [64] |
| <sup>57</sup> La(2)     | 2.785           | 2.532                         | 2.609           | 2.612 | [64] |
| <sup>57</sup> La(3)     | 2.806           | 2.650                         | 2.637           | 2.531 | [48] |
| <sup>57</sup> La(4)     | 2.852           | 2.561                         | 2.643           | 2.529 | [65] |
| <sup>57</sup> La(5)     | 2.833           | 2.587                         | 2.589           | 2.539 | [66] |
| <sup>57</sup> La(6)     | 2.780           | 2.529                         | —               | 2.535 | [67] |
| <sup>57</sup> La(7)     | 2.763           | 2.529                         | —               | 2.534 | [67] |
| <sup>58</sup> Ce        | 2.736           | 2.534                         | —               | 2.507 | [67] |
| <sup>59</sup> Pr        | 2.796           | 2.524                         | 2.672           | 2.475 | [68] |
| <sup>60</sup> Nd        | 2.765           | 2.504                         | 2.615           | 2.466 | [69] |
| <sup>63</sup> Eu(1)     | 2.682           | 2.497                         | 2.417           | 2.406 | [70] |
| <sup>63</sup> Eu(2)     | 2.680           | 2.495                         | 2.416           | 2.409 | [70] |
| <sup>64</sup> Gd(1)     | 2.675           | 2.477                         | 2.401           | 2.396 | [70] |
| <sup>64</sup> Gd(2)     | 2.668           | 2.483                         | 2.428           | 2.416 | [70] |

As displayed in Figure 7, these complexes with coordinated water molecules have CN = 10 (La–Nd), and CN = 9 (La–Gd). There is a large overlap between CN = 10 and 9 compared with the previous shown Ln-EDTA complexes.

The cases of that the proportion of non-major components except for the lanthanide-centered EDTA moieties within each complex is relatively large, it is probable that the coordination numbers are strongly influenced.

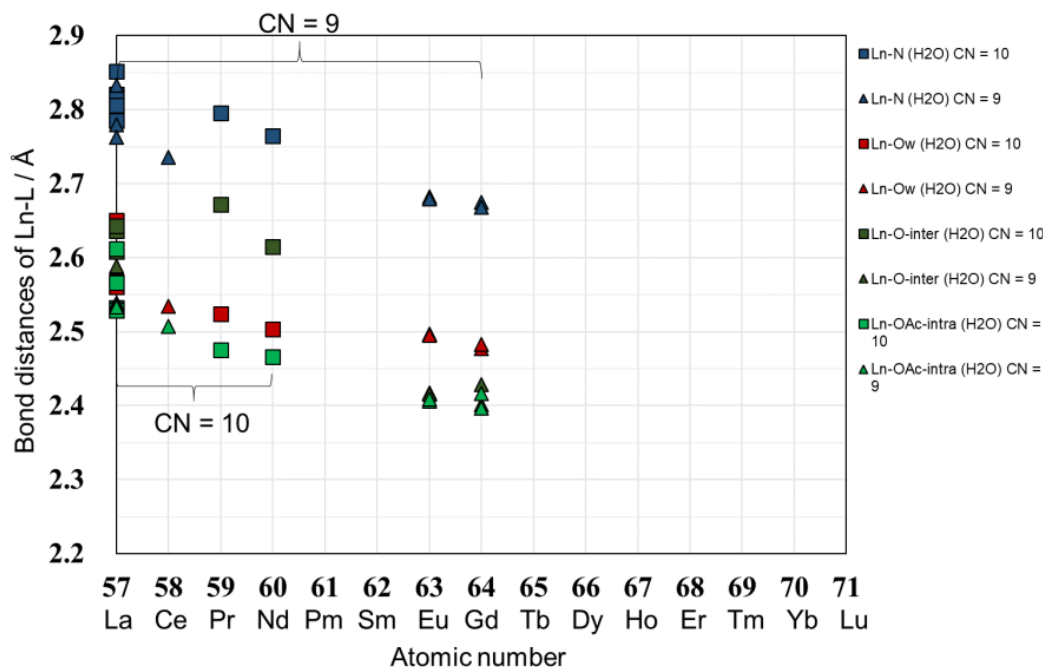


Fig. 7. Mean atomic bond distances (Å) of  $d(\text{Ln-N})$ ,  $d(\text{Ln-O}_w)$ ,  $d(\text{Ln-O}_{\text{Ac-intra}})$ , and  $d(\text{Ln-O}_{\text{-intra}})$  vs. atomic numbers of the complicated remaining complexes of Ln-EDTA with coordinated water molecules. It should be noted that the O atoms in  $d(\text{Ln-O}_{\text{-intra}})$  are not necessarily belonging to the  $\text{-COO}^-$  in adjacent EDTA moieties.

Now that the last remaining series of Ln-EDTA complexes which do not have any coordinated water molecules are outlined as shown in Table 11 and 12. Here, bond parameters of the series without coordinated water molecules from Ln-EDTA complexes, which are depicted in Table 10, are also presented. As aforementioned, former studies indicated the lanthanide contraction of EDTA complexes using only some Ln-EDTA complexes with coordinated water molecules [18-25]. This means that a thorough examination of the lanthanide contraction in EDTA complexes, lacking coordinated water molecules, is yet to be carried out. Each bond distance is plotted against atomic number for the complexes without coordinated water molecules in Figure 8. The chemical

formulae for the variety of each compound are not provided here, however, in some complexes, hydroxide, nitrate, carbonate, peroxide, phosphite, oxalate, malonate, and citrate ions are coordinated in place of water molecules or the O atoms of the  $\text{-COO}^-$  from the neighboring EDTA anions. In particular, the difference in bond length surpasses any previous series, with some bond lengths even practically resembling those of Er complexes with CN = 8, despite the Ce complex having CN = 10; it is due to that Ce(4)–Ce(6) have tetravalence; Ce(IV) [75]. Another characteristic of this series is the difference in the range of coordination numbers. The Ln-EDTA complexes with coordinated water molecules have a CN = 10, which ranges from La to Nd (also overlapping

with CN = 9). Conversely, up to Eu, the CN in the Ln-EDTA complexes without coordinated water molecules increases to 10. This suggests that the coordination number of Ln-EDTA

complexes can be significantly tunable while retaining the EDTA anions as the primary ligands.

Table 11.

Average atomic bond lengths in the crystal compounds of the remaining LRE-EDTA complexes that have no coordinated water molecules; only Sm(1)-EDTA complexes has CN = 9, whereas others have CN = 10.

| LRE-EDTA             | Bond length / Å  |                  |       | Ref. |
|----------------------|------------------|------------------|-------|------|
|                      | $d(\text{Ln-N})$ | $d(\text{Ln-O})$ |       |      |
|                      |                  | inter            | intra |      |
| <sup>57</sup> La(1)  | 2.813            | 2.563            | 2.588 | [71] |
| <sup>57</sup> La(2)  | 2.785            | 2.563            | 2.611 | [71] |
| <sup>57</sup> La(3)  | 2.802            | 2.562            | 2.609 | [71] |
| <sup>57</sup> La(4)  | 2.746            | 2.515            | 2.657 | [64] |
| <sup>57</sup> La(5)  | 2.808            | 2.568            | 2.596 | [48] |
| <sup>57</sup> La(6)  | 2.803            | 2.566            | 2.601 | [48] |
| <sup>57</sup> La(7)  | 2.822            | 2.566            | 2.650 | [72] |
| <sup>57</sup> La(8)  | 2.830            | 2.573            | 2.630 | [72] |
| <sup>57</sup> La(9)  | 2.771            | 2.559            | 2.625 | [73] |
| <sup>57</sup> La(10) | 2.803            | 2.568            | 2.593 | [73] |
| <sup>57</sup> La(11) | 2.767            | 2.556            | 2.613 | [67] |
| <sup>57</sup> La(12) | 2.768            | 2.541            | 2.626 | [67] |
| <sup>57</sup> La(13) | 2.785            | 2.572            | 2.581 | [67] |
| <sup>58</sup> Ce(1)  | 2.720            | 2.418            | 2.342 | [74] |
| <sup>58</sup> Ce(2)  | 2.795            | 2.543            | 2.568 | [71] |
| <sup>58</sup> Ce(3)  | 2.782            | 2.543            | 2.595 | [71] |
| <sup>58</sup> Ce(4)  | 2.562            | 2.494            | 2.317 | [75] |
| <sup>58</sup> Ce(5)  | 2.590            | 2.484            | 2.316 | [75] |
| <sup>58</sup> Ce(6)  | 2.712            | 2.408            | 2.331 | [75] |
| <sup>58</sup> Ce(7)  | 2.763            | 2.535            | 2.597 | [73] |
| <sup>58</sup> Ce(8)  | 2.788            | 2.548            | 2.578 | [73] |
| <sup>58</sup> Ce(9)  | 2.764            | 2.553            | 2.566 | [67] |
| <sup>58</sup> Ce(10) | 2.757            | 2.523            | 2.618 | [67] |
| <sup>62</sup> Sm(1)  | 2.442            | 2.660            | 2.432 | [48] |
| <sup>62</sup> Sm(2)  | 2.771            | 2.491            | 2.482 | [76] |

Table 12.

Average atomic bond lengths in the crystal compounds of the remaining HRE-EDTA complexes that have no coordinated water molecules; Eu(3') have CN = 3, Eu(3), Gd(2), and Gd(4') have CN = 9, others have CN = 8.

| HRE-EDTA             | Bond length / Å  |                  |       | Ref. |
|----------------------|------------------|------------------|-------|------|
|                      | $d(\text{Ln-N})$ | $d(\text{Ln-O})$ |       |      |
|                      |                  | inter            | intra |      |
| <sup>63</sup> Eu(1)  | 2.748            | 2.597            | 2.611 | [77] |
| <sup>63</sup> Eu(2)  | 2.793            | 2.556            | 2.569 | [78] |
| <sup>63</sup> Eu(3)  | 2.755            | 2.467            | 2.388 | [70] |
| <sup>63</sup> Eu(3') | 2.771            | 2.481            | 2.501 | [70] |
| <sup>64</sup> Gd(1)  | 2.617            | 2.407            | 2.308 | [79] |
| <sup>64</sup> Gd(2)  | 2.657            | 2.396            | 2.421 | [79] |
| <sup>64</sup> Gd(3)  | 2.610            | 2.393            | 2.319 | [79] |
| <sup>64</sup> Gd(4)  | 2.758            | 2.483            | 2.595 | [79] |
| <sup>64</sup> Gd(4') | 2.796            | 2.434            | 2.559 | [79] |
| <sup>68</sup> Er(1)  | 2.513            | 2.291            | 2.343 | [80] |
| <sup>68</sup> Er(2)  | 2.574            | 7.432            | 2.329 | [81] |
| <sup>70</sup> Yb(1)  | 2.553            | 2.282            | 2.306 | [82] |
| <sup>70</sup> Yb(2)  | 2.539            | 2.274            | 2.303 | [82] |
| <sup>70</sup> Yb(3)  | 2.533            | 2.272            | 2.299 | [82] |
| <sup>70</sup> Yb(4)  | 2.541            | 2.276            | 2.294 | [82] |

It is primarily the Ln-O bond lengths that exhibit the most variation, whereas the Ln-N bond lengths display comparatively little variation between them. Evidently, factors beyond the coordinating EDTA anion, such as distinctions in crystal packing due to the kind of coordinating other anions and non-coordinating moieties, occasionally have an impact on the

atomic bond lengths. This would be because, in contrast to other rigid ligands, EDTA anions are flexible. Nonetheless, it is undeniable that the overall trend towards the lanthanide contraction is obvious even in this series. From La to Yb, the average atomic bond lengths are decreasing.

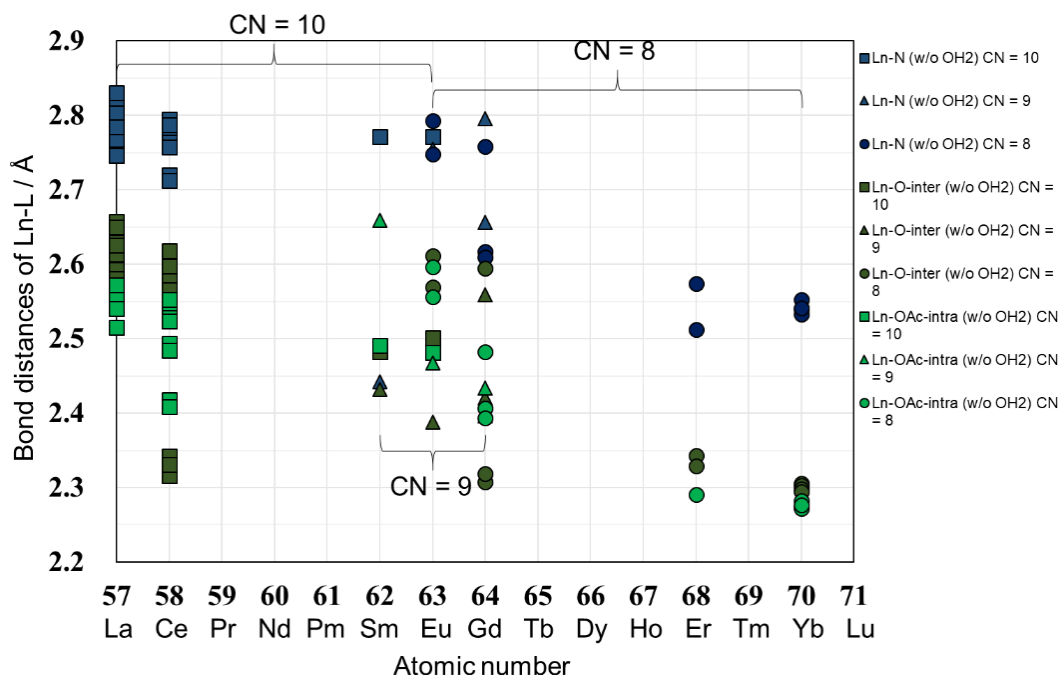


Fig. 8. Mean atomic bond distances (Å) of  $d(\text{Ln-N})$ ,  $d(\text{Ln-O}_{\text{-inter}})$ , and  $d(\text{Ln-O}_{\text{-Ac-intra}})$  vs. atomic numbers of the remaining complexes of Ln-EDTA without coordinated water molecules. It should be noted that the O atoms in  $d(\text{Ln-O}_{\text{-intra}})$  are not necessarily belonging to  $-\text{COO}^-$  in the neighbouring EDTA moieties.

**CONCLUSIONS.** In order to achieve a comprehensive understanding on the lanthanide contraction among the complexes of Ln-EDTA already reported individually, I searched and analyzed data on 111 kinds of crystal structures obtained from the CCDC. The finding indicates clear lanthanide contraction in the series of mononuclear Ln-EDTA complexes with coordinated water molecules having ammonium ions, its analogues, and alkali metals as counter-cations. However, there is a tendency for greater variation in the average atomic bond lengths as the Ln-EDTA complexes became non-mononuclear or coordination polymers. This phenomenon is influenced by various types of counter-cations, including bridging another Ln ions coordinated to the O atoms of  $-\text{COO}^-$

in neighboring EDTA anions, as well as factors beyond the coordination sphere. Such variation is uncommon in the studies of the lanthanide contraction of the complexes having rigid ligands previously reported. It is suggested that the EDTA anions have a versatility as ligands, which could provide a flexibility in the CN and atomic bond lengths in the lanthanide contraction. This manuscript is a revised version of my preprint (doi: 10.51094/jxiv.560).



**ACKNOWLEDGEMENTS.** I appreciate to the CCDC for providing crystallographic data free of charge. I would also like to acknowledge the fund partially received from the Research Grant of Nagasaki University for Global Health Research Collaboration (2023).

## КОНТРАКЦІЯ ЛАНТАНІДУ В ХЕЛАТАХ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРАОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ КРИСТАЛОГРАФІЧНИХ ДАНИХ: КОРОТКИЙ ОГЛЯД

*Дайсукі Ногучі*

*Відділ освіти та підтримки досліджень,  
Вища школа інженерії, Університет Нага-  
сакі,  
вул. Бланкйо 1–14, Нагасакі 8528521, Японія  
e-mail: a.chemist.noguchi.d@gmail.com*

Хоча явище скорочення лантаноїдів було вже широко вивчено, систематизація етилендіамінтетраацетату лантаноїду (Ln-EDTA) залишається недостатньою, хоча зазвичай використовують хелати EDTA. Таким чином, це дослідження являє собою комплексний аналіз на основі даних Кембриджського центру кристалографічних даних (CCDC). У моноядерних комплексах EDTA з координованими молекулами води представлено систематичне скорочення лантаноїдів залежно від їхнього координаційного числа. Однак у немоноядерних комплексах або координаційних полімерах спостерігаємо більшу варіацію довжини атомного зв'язку, що є рідкістю для досліджень скорочення лантаноїдів у попередніх дослідженнях. Це свідчить про гнучкість і універсальність EDTA як ліганду.

**Ключові слова:** координаційна сполука, f-блок, рідкоземельний елемент, поліамінокарбонова кислота.

## REFERENCES

1. Cotton S.A. Scandium, yttrium & the lanthanides: inorganic & coordination chemistry. In: King RB, Crabtree RH, Lukehart CM, Atwood DA, Scott RA, editors. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*: John Wiley & Sons, Ltd. 2006: 1–40.  
doi: 10.1002/0470862106.ia211.
2. Pellissier H. Recent developments in enantioselective lanthanide-catalyzed transformations. *Coord Chem Rev.* 2017. **336**: 96–151.  
doi: 10.1016/j.ccr.2017.01.013.
3. Zapolotsky E.N., Qu Y., Babailov S.P. Lanthanide complexes with polyaminopolycarboxylates as prospective NMR/MRI diagnostic probes: peculiarities of molecular structure, dynamics and paramagnetic properties. *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* 2022. **102**(1–2): 1–33.  
doi: 10.1007/s10847-021-01112-3.
4. Quadrelli E.A. Lanthanide contraction over the 4f series follows a quadratic decay. *Inorg. Chem.* 2002. **41**(2): 167–9.  
doi: 10.1021/ic015580v.
5. Seitz M., Oliver A.G., Raymond K.N. The lanthanide contraction revisited. *J Am Chem Soc.* 2004. **129**(36): 11153–60.  
doi: 10.1021/ja072750f.
6. Jordan R.B. Lanthanide contraction: what is normal? *Inorg Chem.* 2023. **62**(9): 3715–21.  
doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c03674.
7. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A.* 1976. **32**(5): 751–67.  
doi: 10.1107/S0567739476001551.
8. Cotton S.A. Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *C R Chimie.* 2005. **8**(2): 129–45.  
doi: 10.1016/j.crci.2004.07.002.
9. Cotton S.A., Raithby P.R. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. *Coord Chem Rev.* 2017. **340**: 220–31.  
doi: 10.1016/j.ccr.2017.01.011.

10. Reuter H., Böltken M., Horstmann M., Haase M. Structural evolution in a series of isomorphous rare earth compounds as response of lanthanide contraction. *Crystals*. 2023. **13**(7): 1043. doi: 10.3390/cryst13071043.
11. Lu H., Zheng Z., Qiu J., Hou Y., Hou H., Wen T., Guo X., Pan Q., Wang Y., Wang J., Lin J. Switching photochromism in coordination polymers by forcing lanthanide contraction. *Cell Rep Phys Sci*. 2023. **4**(3): 101306. doi: 10.1016/j.xcrp.2023.101306.
12. Zhang K., Dai Z., Zhang W., Gao Q., Dai Y., Xia F., Zhang X. EDTA-based adsorbents for the removal of metal ions in waste-water. *Coord. Chem. Rev.* 2021. **434**: 213809. doi: 10.1016/j.ccr.2021.213809.
13. Kolat R.S., Powell J.E. The solid rare earth chelates of ethylenediaminetetraacetic acid. *Inorg. Chem.* 1962. **1**(3): 485–90. doi: 10.1021/ic50003a008.
14. Porai-Koshits M.A., Polynova T.N. Stereochemistry of metal complexes based on ethylenediaminetetraacetic acid and its diamine analogs. *Sov J Coord Chem*. 1984. **10**(6): 395–439.
15. Wang J., Hu P., Liu B., Jin X., Kong Y., Gao J., Wang D., Wang B., Xu R., Zhang X. Investigation on coordination number and geometrical conformation of rare earth complexes with catenulate aminopolycarboxylic acid ligands. *J Coord Chem*. 2010. **63**(13): 2193–222. doi: 10.1080/00958972.2010.500378.
16. Noguchi D. Analysis of specialties of crystal structure for non-chelate conformations of ethylene-diaminetetraacetic acid and its salts with alkali and alkaline earth metals. *Ukr. Chem J*. 2022. **88**(10): 55–69. doi: 10.33609/2708-129X.88.10.2022.55–69.
17. Janicki R., Mondry A., Starynowicz P. Carboxylates of rare earth elements. *Coord. Chem. Rev.* 2017. **340**: 98–133. doi: 10.1016/j.ccr.2016.12.001.
18. Nassimbeni L.R., Wright M.R.W., Niekerk J. Cvan, McCallum P.A. Packing patterns in lanthanide–edta complexes: crystal and molecular structures of sodium triqua(ethylenediaminetetraacetato)dysprosate(III) pentahydrate and caesium diaqua(ethylenediaminetetraacetato)ytterbate(III) trihydrate. *Acta Cryst B*. 1979. **35**(6): 1341–5. doi: 10.1107/S0567740879006415.
19. Templeton L.K., Templeton D.H., Zalkin A., Ruben H.W. Anomalous scattering by praseodymium, samarium and gadolinium and structures of their ethylenediaminetetraacetate (edta) salts. *Acta Cryst B*. 1982. **38**(8): 2155–9. doi: 10.1107/S056774088200822X.
20. Stezowski J.J., Hoard J.L. Heavy metal ionophores: correlations among structural parameters of complexed nonpeptide polyamino acids. *Isr J Chem*. 1984. **24**: 323–34. doi: 10.1002/ijch.198400055.
21. Ternovaya T.V., Shelest V.P., Gerasimenko N.V., Ii'nitskaya E.L. Structure of ethylenediaminetetraacetates of rare-earth elements in crystals and solutions. *Theor. Exp. Chem*. 1985. **21**(4): 418–28. doi: 10.1007/BF01004513.
22. Templeton L.K., Templeton D.H., Zalkin A. Structure of monoclinic sodium (ethylenediaminetetraacetato)holmate(III) octahydrate,  $\text{Na}[\text{Ho}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : disorder induced by radiation. *Acta Cryst C*. 1985. **41**(3): 355–8. doi: 10.1107/S0108270185003894.
23. Matković-Čalogović D. Structure of potassium triqua(ethylenediaminetetraacetato)-neodymate(III) pentahydrate. *Acta Cryst C*. 1988. **44**(3): 435–7. doi: 10.1107/S0108270187011004.
24. Nakamura K., Kurisaki T., Wakita H., Yamaguchi T. Sodium triqua(ethylenediaminetetraacetato)lanthanate(III) pentahydrate and the isomorphous neodymium(III) and europium(III) salts. *Acta Cryst C*. 1995. **51**(8): 1559–63. doi: 10.1107/S0108270195001843.
25. Janicki R., Mondry A. Structural and thermo-

- dynamic aspects of hydration of Gd(III) systems. *Dalton Trans.* 2019. **48**(10): 3380–91. doi: 10.1039/C8DT04869J.
26. Noguchi D. Coordination numbers for rare-earths ethylenediaminetetraacetate (REE-EDTA) in crystalline state: a mini-review. *Rep Grad Sch Eng Nagasaki Univ.* 2023. **53**(101): 46–53. (in Japanese). Available at <http://hdl.handle.net/10069/0002000111> (accessed December, 2023).
  27. Wang J., Zhang X.D., Jia W.G., Zhang Y., Liu Z.R. Syntheses and structural researches of nine-coordinated  $(\text{NH}_4)_3[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_3[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{Ttha})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Russ J Coord Chem.* 2004. **30**(2): 130–6. doi: 10.1023/B:RUCO.0000015085.35282.af.
  28. Wang X.F., Lui X.Zh., Wang J., Zhang Zh.H., Sun W., Kong Y.M., Zhang X.D. Syntheses and structures of nine-coordinate  $\text{NH}_4[\text{Ho}^{\text{III}}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ho}_2^{\text{III}}(\text{Dtpa})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , and  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ho}^{\text{III}}(\text{Ttha})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  complexes. *Russ J Coord Chem.* 2008. **34**(2): 134–45. doi: 10.1134/S1070328408020097.
  29. Filippova T.V., Polynova T.N., Il'inskii A.L., Porai-Koshits M.A., Martynenko L.I. Crystal structure of the pentahydrate ammonium salt of erbium(III) ethylenediaminetetraacetate. *J Struct Chem.* 1977. **18**(6): 895–6. doi: 10.1007/BF00745486.
  30. Polynova T.N., Filippova T.V., Porai-Koshits M.A. Crystal structure of ammonium erbium(III) ethylenediaminetetraacetate pentahydrate. *Koord Khim.* 1985. **12**(3): 409–14. (in Russian).
  31. Ma C.C., Li Y., Wang J., Kong D.Y., Qin C., Wu Q. Syntheses and structural determination of mononuclear nine-coordinate  $(\text{MnH})[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and 2D ladder-like binuclear nine-coordinate  $(\text{MnH})_2[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{TTHA})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Russ J Coord Chem.* 2014. **40**(9): 617–26. doi: 10.1134/S1070328414080065.
  32. Ragul R., Sivasankar B.N. Syntheses, characterization and structural determination of nine coordinated  $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ce}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Eu}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *J Chem Cryst.* 2011. **41**(9): 1273–9. doi: 10.1007/s10870-011-0087-6.
  33. Ragul R., Sivasankar B.N. Synthesis, structure, antioxidant, and antiviral studies on  $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Pr, Nd, and Sm). *Synth React Inorg Met-Org Nano-Met Chem.* 2013. **43**(4): 382–9. doi: 10.1080/15533174.2012.740736.
  34. Vikram L., Sonia C., Sivasankar B.N. New nine coordinated hydrated heavier lanthanide ethylenediaminetetraacetates containing hydrazinium cation: molecular structure of  $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Tb}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Gd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Asian J Chem.* 2013. **25**(3): 1441–6. doi: 10.14233/ajchem.2013.13059A.
  35. Vikram L., Sivasankar B.N. New nine coordinated hydrated heavier lanthanide ethylenediaminetetraacetates containing hydrazinium cation: crystal structure of  $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_5$ . *Indian J Chem A.* 2008. **47**(1): 25–31. Available at <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/526> (accessed December, 2023).
  36. Janicki R., Mondry A. Relationships between structure and spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$  ethylenediaminetetramethylenephosphonates and ethylenediaminetetraacetates. *Eur J Inorg Chem.* 2013. **2013**(19): 3429–38. doi: 10.1002/ejic.201300089.
  37. Mondry A., Janicki R. From structural properties of the  $\text{Eu}^{\text{III}}$  complex with ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) ( $\text{H}_8\text{EDTMP}$ ) towards biomedical applications. *Dalton Trans.* 2006. **39**: 4702–10. doi: 10.1039/B606420E.
  38. Janicki R., Mondry A. A new approach to determination of hydration equilibria constants for the case of  $[\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  complexes. *Phys Chem Chem Phys.* 2014. **16**(48): 26823–31. doi: 10.1039/C4CP04093G.
  39. Janicki R., Starynowicz P., Mondry A. Complexes of  $\text{Yb}^{3+}$  with EDTA and CDTA –

- molecular and electronic structure. *Eur J Inorg Chem.* 2008. **2008**(19): 3075–82.  
doi: 10.1002/ejic.200800249.
40. Drew MG.B., Foreman MR.St.J, Hudson M.J., Kennedy K.F. Structural studies of lanthanide complexes with tetradentate nitrogen ligands. *Inorg Chim Acta.* 2004. **357**(14): 4102–12.  
doi: 10.1016/j.ica.2004.06.032.
  41. Engel D.W., Takusagawa F., Koetzle T.F. Neutron diffraction study at 37 K of sodium triaqua(ethylenediaminetetraacetato)samarate(III) pentahydrate,  $\text{Na}[\text{Sm}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst C.* 1984. **40**(10): 1687–93. doi: 10.1107/S0108270184009173.
  42. Wang J., Hu P., Liu B., Chen X., Zhang L.Q., Han G.X., Xu R., Zhang X.D. Mononuclear nine-coordinate  $\text{Na}[\text{Sm}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and one dimensional unlimited ladderlike eight-coordinate  $\{[\text{Sm}^{\text{III}}(\text{Hpdt})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  complexes: synthesis and structural determination. *Russ J Inorg Chem.* 2010. **55**(10): 1567–73. doi: 10.1134/S003602361010013X.
  43. Holmberg R.J., Korobkov I., Murugesu M. Enchainning EDTA-chelated lanthanide molecular magnets into ordered 1D networks. *RSC Adv.* 2016. **6**(76): 72510–8.  
doi: 10.1039/C6RA09831B.
  44. Holmberg RJ, Ho LTA, Ungur L, Korobkov I, Chibotaru LF, Murugesu M. Observation of unusual slow-relaxation of the magnetisation in a Gd-EDTA chelate. *Dalton Trans.* 2015. **44**(47): 20321–5. doi: 10.1039/C5DT04072H.
  45. Wang J., Gao G., Zhang Z., Zhang X., Wang Y. Syntheses and structural determinations of the nine-coordinate rare earth metal:  $\text{Na}_4[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{dt-pa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_3[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{nta})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ . *J Coord Chem.* 2007. **60**(20): 2221–41.  
doi: 10.1080/00958970701258622.
  46. Eggen M., Kędzierski A., Janicki R., Korabik M., Krośnicki M. The ab initio and experimental study of the spectroscopic and magnetic properties of Ho(III)-EDTA. *Polyhedron.* 2022. **222**: 115851.  
doi: 10.1016/j.poly.2022.115851.
  47. Sakagami N., Yamada Y., Konno T., Okamoto K. Crystal structures and stereochemical properties of lanthanide(III) complexes with ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate. *Inorg Chim Acta.* 1999. **288**(1): 7–16.  
doi: 10.1016/S0020-1693(99)00005-5.
  48. Chen M., Xu Z., Zhou Z. Conversions of monomeric, dimeric and tetrameric lanthanum and samarium citrates with ethylenediaminetetraacetates in aqueous solutions. *Polyhedron.* 2018. **153**: 213–7.  
doi: 10.1016/j.poly.2018.07.015.
  49. Wang J., Zhang X., Zhang Y., Liu X., Liu Z. Researches on crystal and molecular structures of nine-coordination mononuclear  $\text{K}[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  and binuclear  $\text{K}_4[\text{Eu}^{\text{III}}_2(\text{HTtha})_2] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ . *Russ J Coord Chem.* 2004. **30**(12): 850–8.  
doi: 10.1007/s11173-005-0026-1.
  50. Wang J., Zhang X., Fan D., Ling X. Synthesis and structural determination of nine-coordinate  $\text{K}[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Rare Met.* 2001. **20**(4): 224–9.
  51. Yang C., Guo G., Zhou G., Zheng F., Liu J., Ma H., Wang M., Huang J. Synthesis and crystal structure of potassium triaqua(ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate)gadolinium(III) pentahydrate. *Chin J Struct Chem.* 2002. **21**(4): 364–7. (in Chinese).
  52. Wang J., Liu Z., Zhang X., Jia W., Zhang Y., Tong J., Zhang P. Study on syntheses and structures of nine-coordinated mononuclear  $\text{K}[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and binuclear  $\text{K}_4[\text{Tb}^{\text{III}}_2(\text{Httha})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  complexes. *Rare Met.* 2003. **22**(4): 241–9.
  53. Sakagami N., Homma J., Konno T., Okamoto K. Potassium diaqua(ethylenediaminetetraacetato)ytterbate(III) pentahydrate. *Acta Cryst C.* 1997. **53**(10): 1376–8.  
doi: 10.1107/S0108270197006094.
  54. Lind M.D., Lee B., Hoard J.L. Structure and bonding in a ten-coordinate lanthanum(III)

- chelate of ethylenediaminetetraacetic acid. *J Am Chem Soc.* 1965. **87**(7): 1611–2.  
doi: 10.1021/ja01085a036.
55. Xiong D., Chen H., Yang X., Zhao J. Hydrothermal synthesis and characterization of a new 1-D polymeric lanthanum ethylenediaminetetraacetate with less metal-aqua coordination:  $\{[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]_2\}_n$ . *Inorg Chim Acta.* 2007. **360**(5): 1616–20.  
doi: 10.1016/j.ica.2006.08.044.
  56. Zhang C., Zhang C., Chen Y. Two extended architectures formed by Anderson-type polyoxometalates and  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -1,2-diaminoethanetetraacetate complexes. *Solid State Sci.* 2011. **13**(5): 1122–6.  
doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.01.006.
  57. Huang X., Xu X., Pan W., Zeng R. Poly[aqua $[\mu\text{-N}'\text{-(carboxymethyl)ethylenediamine-}N,N,N'\text{-triacetato}]$ neodymium(III)]. *Acta Cryst E.* 2008. **64**(9): m1194.  
doi: 10.1107/S1600536808026445.
  58. Zhou G., Wu G., Deng Z., Chen X. Poly[aqua $[\mu_3\text{-N}'\text{-(carboxymethyl)ethylenediamine-}N,N,N'\text{-triacetato}]$ samarium(III)]. *Acta Cryst E.* 2008. **64**(10): m1348.  
doi: 10.1107/S1600536808031036.
  59. Li L., Feng C., Zhang Y. Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new 2D gadolinium(III) complex:  $\{[\text{Gd}(\text{HEDTA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\}_n$ . *Chin J Inorg Chem.* 2011. **27**(5): 984–8. Available at [http://www.wjhxxb.cn/wjhxxben/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20110530&journal\\_id=wjhxxbcn](http://www.wjhxxb.cn/wjhxxben/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20110530&journal_id=wjhxxbcn) (accessed December, 2023).
  60. Zhuang X., Long Q., Wang J. Poly[[ $[\mu_3\text{-N}'\text{-(carboxymethyl)ethylenediamine-}N,N,N'\text{-triacetato}]$ dysprosium(III)] trihydrate]. *Acta Cryst E.* 2010. **66**(11): m1436.  
doi: 10.1107/S1600536810041784.
  61. You X., Ng S.W. Poly[hydronium [dysprosium(III)- $\mu_3\text{-(ethylenediaminetetraacetato-}\kappa^8N,N',O,O',O'',O''':O''':O''''')$ ] monohydrate]. *Acta Cryst E.* 2007. **63**(7): m1819.  
doi: 10.1107/S1600536807025044.
  62. You X., Wang L., Ng S.W. Poly[hydronium  $[\mu\text{-(ethylenediaminetetraacetato-}\kappa^8N,N',O,O',O'',O''':O''':O''''')$ holmata(III)] monohydrate]. *Acta Cryst E.* 2007; **63**(6): m1714.  
doi: 10.1107/S1600536807024373.
  63. You X., Wang L., Ng S.W. Poly[hydronium  $[\mu\text{-(ethylenediaminetetraacetato-}\kappa^8N,N',O,O',O'',O''':O''':O''''')$ erbate(III)] monohydrate]. *Acta Cryst E.* 2007. **63**(6): m1713.  
doi: 10.1107/S1600536807024361.
  64. Guo Y., Hou Y., Dong X., Yang Y., Xia W., Weng W., Zhou Z. Well-defined lanthanum ethylenediaminetetraacetates as the precursors of catalysts for the oxidative coupling of methane. *Inorg Chim Acta.* 2015. **434**: 221–9.  
doi: 10.1016/j.ica.2015.05.029.
  65. Wang S., Xie Z., Dong X., Zhou Z. Gel self-assembly of lanthanum aminopolycarboxylates with skeleton structures and adsorptions of gases. *New J Chem.* 2021. **45**(36): 16816–21.  
doi: 10.1039/D1NJ02237G.
  66. Chen S., Wang C., Li D., Wang X. Study on some biologically active coordination compounds of metal ions (I) – synthesis, characterization, structure and antitumor activity of complex of 3,6-di-(dimethylamino)-dibenzo-pyridonium lanthanum EDTA. *Sci Chin Ser B Chem Life Sci Earth Sci.* 1989. **32**(8): 918–26.
  67. Lin R., Shi Y., Hou Y., Xia W., Weng W., Zhou Z. Highly water-soluble dimeric and trimeric lanthanide carbonates with ethylenediaminetetraacetates as precursors of catalysts for the oxidative coupling reaction of methane. *New J Chem.* 2022. **46**(8): 3707–15.  
doi: 10.1039/D1NJ05608E.
  68. Pradeep R., Naresh K., Hussain T.M.A., Vikram L., Sivasankar B.N. Crystal and molecular structure of novel binuclear ten coordinated praseodymium(III) with octadentate ethylenediaminetetraacetate – synthesis, characterization and antioxidant, antiviral and anticancer activities. *J Saudi Chem Soc.* 2017. **21**(3): 358–65.  
doi: 10.1016/j.jscs.2016.11.002.

69. Song W., Yan J., Wang H., Ji L., Ma D., Ng S.W. Hydro(solvo)thermal synthesis and structural characterization of three lanthanide-carboxylate coordination polymers based on BDC and/or EDTA. *J Coord Chem.* 2010. **63**(4): 625–33. doi: 10.1080/00958970903560056.
70. Lu T., Wang X., Cheng L., Chen C., Shi H., Zheng J., Zheng X. Soft metal-organic frameworks based on  $\{Na@Ln_6\}$  as a secondary building unit featuring a magnetocaloric effect and fluorescent sensing for cyclohexane and  $Fe^{3+}$ . *Cryst Growth Des.* 2021. **21**(12): 7065–74. doi: 10.1021/acs.cgd.1c00978.
71. Chen M., Gao S., Zhou Z. Isolations and characterization of highly water-soluble dimeric lanthanide citrate and malate with ethylenediaminetetraacetate. *Dalton Trans.* 2012. **41**(4): 1202–9. doi: 10.1039/C1DT11466B.
72. Wang S., Gao S., Dai J., Shi Y., Dong Y., Weng W., Zhou Z. Carbonate and phosphite encaged in frameworks constructed from square lanthanum aminopolycarboxylates and sodium chloride. *Dalton Trans.* 2019. **48**(9): 2959–66. doi: 10.1039/C8DT04940H.
73. Shi Y., Lin R., Chen M., Dong X., Li H., Weng W., Zhou Z. Highly water-soluble ternary citrate and malate lanthanide ethylenediaminetetraacetates with carbonate. *J Mol Struct.* 2022. **1254**: 132303. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.132303.
74. Barnes J.C., Blyth C.S., Paton J.D., Smith I.G.B. Dimeric Ce(IV) peroxide complexes. Crystal structures of hexapotassium disodium bis- $\mu$ -peroxohexacarbonatodicerate(IV) 8-hydrate and dipotassium disodium bis- $\mu$ -peroxobis(ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetato)dicerate(IV) 13-hydrate. *Lanth Act Res.* 1990. **3**: 181–93.
75. Pook N., Adam A. Synthesis, crystal structure, and vibrational spectra of five novel peroxidocates(IV) and the occurrence of a new complex unit in  $K_8[Ce_2(O_2)_3(NTA)_2]_2 \cdot 20H_2O$ . *Z Anorg Allg Chem.* 2014. **640**(14): 2931–8. doi: 10.1002/zaac.201400376.
76. Lu T., Xu H., Cheng L., Wang X., Chen C., Cao L., Zhuang G., Zheng J., Zheng X. Family of nanoclusters,  $Ln_{33}$  ( $Ln = Sm/Eu$ ) and  $Gd_{32}$ , exhibiting magnetocaloric effects and fluorescence sensing for  $MnO_4^-$ . *Inorg Chem.* 2022. **61**(23): 8861–9. doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c00898.
77. Starynowicz P. Synthesis and structure of tri-sodium (ethylenediaminetetraacetato)europate(II) chloride heptahydrate. *J Alloys Compd.* 1998. **269**(1–2): 67–70. doi: 10.1016/S0925-8388(98)00003-6.
78. Janicki R., Mondry A., Starynowicz P. A new complex of Europium(II) with edta – structure and spectroscopy. *Z Anorg Allg Chem.* 2005. **631**(12): 2475–7. doi: 10.1002/zaac.200500236.
79. Gao S., Chen M., Zhou Z. Substitution of gadolinium ethylenediaminetetraacetate with phosphites: towards gadolinium deposit in nephrogenic systemic fibrosis. *Dalton Trans.* 2014. **43**(2): 639–45. doi: 10.1039/C3DT52015C.
80. Gracheva E.V., Vologzhanina A.V., Smirnova E.S., Tunik S.P. Synthesis and crystal structure of  $Na_4[Er_2(EDTA)_2(\mu_2-C_2O_4)] \cdot 8H_2O$  (where EDTA stands for ethylenediamine-*N,N'*-tetraacetate). *Russ J Inorg Chem.* 2011. **56**(7): 1046–9. doi: 10.1134/S0036023611070072.
81. Janicki R., Mondry A. Structural and thermodynamic aspects of water-carbonate exchange equilibrium for  $M^{III/IV}$ -EDTA-carbonate systems. *Inorg Chem Front.* 2019. **6**(1): 153–63. doi: 10.1039/C8QI01062E.
82. Truong K., Müller P., Dronskowski R., Englert U. Dynamic uptake and release of water in the mixed-metal EDTA complex  $M_3[Yb(EDTA)(CO_3)]$  ( $M = K, Rb, Cs$ ). *Cryst Growth Des.* 2017. **17**(1): 80–8. doi: 10.1021/acs.cgd.6b01227.

Стаття надійшла 01. 09. 2023.

# ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОПОРОШКІВ $\text{TiO}_2$ ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

О. М. Кордубан<sup>1</sup>, В. В. Трачевський<sup>2</sup>, А. Станкулеску<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

<sup>2</sup>Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, Київ 04070, Україна;

<sup>3</sup>Національний інститут фізики матеріалів, вул. Атомістілор, 105, Бухарест 077125, Румунія

\* e-mail: okorduban@hrs.net.ua

Використовуючи методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, ІЧ-спектроскопії, атомно-силової мікроскопії, досліджено електронну структуру та морфологію поверхні синтезованих електричним вибухом нанопорошків  $\text{TiO}_2$  шляхом їхньої модифікації пероксидом водню.

Це є актуальним для розуміння механізмів самолегування оксидних матриць надлишком кисню при формуванні на їх поверхні, з метою появи фотоактивності у видимому світлі, активних центрів у вигляді пероксо-груп.

В роботі методом РФС було досліджено зміни енергій зв'язку та відносних вкладів різних типів кисневих пероксо-груп модифікованого пероксидом водню  $\text{TiO}_2$ , в залежності від ступеню гідратації вихідної матриці. Деталізовано механізм дії пероксиду водню на металооксидну матрицю, зумовлений ступенем блокування основних  $\text{O}^{2-}$  центрів матриці наявними в ній ОН-групами, що призводить до зміни напрямку окиснювально-відновлювальних процесів.

**Ключові слова:** XPS, нанопорошки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ -стани, пероксид титану, пероксид водню, пероксо-групи.

**ВСТУП.** Одним зі способів модифікації  $\text{TiO}_2$  є зменшення ширини забороненої зони з метою зсуву кривої поглинання на ділянку видимого світла. Способами реалізації цього є, зокрема, легування  $\text{TiO}_2$  іонами металів, неметалів та самолегування  $\text{TiO}_2$  дефіцитом кисню через створення в оксидній ґратці  $\text{Ti}^{3+}$ -станів і кисневих

вакансій. Відносно новим [1–3] способом модифікації  $\text{TiO}_2$  є самолегування поверхні оксидної матриці надлишком кисню задля створення активних центрів у вигляді пероксидних груп. Самолегування  $\text{TiO}_2$  надлишком кисню і створення на поверхні центрів фотокаталітичної активності у вигляді пероксо-груп призводить до

формування в забороненій зоні  $\text{TiO}_2$  донорних рівнів і до поглинання фотонів видимого світла [12].

Збагачений киснем  $\text{TiO}_2$  можна отримати або модифікацією пероксидом водню його поверхні, або синтезом «знизу» з використанням  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Незважаючи на те, що РФС є одним з основних методів при дослідженні поверхні модифікованого пероксидом водню  $\text{TiO}_2$ , проблемою є повна відсутність у літературі інтерпретації спектрів пероксиду титану та політитанатних кислот за типами пероксо-груп і майже повна відсутність самих спектрів, за винятком [22, 9]. Також було помічено [5], що простий процес модифікації  $\text{TiO}_2$  пероксидом водню може призводити до різного фазового складу поверхні, тобто до різних результатів. У літературі з РФС модифікованого пероксидом водню  $\text{TiO}_2$  така можливість повністю ігнорується, відповідна інформація відсутня.

Метою роботи було отримання РФС-спектрів пероксиду титану, ортотитанової кислоти та модифікованих пероксидом водню за різних режимів зразків  $\text{TiO}_2$ , встановлення з врахуванням нових літературних даних [4,11,14,17] типів поверхневих пероксо-груп та дослідження механізму реалізації відновлювальних або окиснювальних процесів під дією пероксиду водню на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Завданням було також дослідження впливу кисневих пероксо-груп на топографію поверхні  $\text{TiO}_2$ .

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Нанопорошки n- $\text{TiO}_2$  було синтезовано методом електричного вибуху провідників (ЕВП) в атмосфері сухого повітря [5]. Енергія вибуху дорівнювала  $E=3,1 \cdot E_c$ , де  $E_c$  – енергія сублімації титану. Особливістю

ЕВП нанопорошків  $\text{TiO}_2$  є висока дефектність і, відповідно, значний вміст  $\text{Ti}^{3+}$ -станів та кисневих вакансій. Метою дослідження було встановлення впливу ступеня гідратації оксидної матриці на енергію зв'язку та відносні вклади різних типів кисневих пероксо-груп модифікованого пероксидом водню  $\text{TiO}_2$ . Зразки досліджували методами РФС, ЯМР, АФМ-мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Досліджували відпалені за 300 С кристалічні зразки, які були сухими або гідратованими. Зразки модифікували пероксидом водню (90 хв;  $T = 80^\circ\text{C}$ ), гідратацію зразків проводили у вологому повітрі камери (20С, 30 хв.). Для зразків 1 та 2 серії, синтезованих у різний час, режими модифікації не змінювали. Порівняння отриманих результатів проводили відповідно до технологічних стадій формування зразків  $\text{TiO}_2$ : синтезу вихідних зразків, їхнього проміжного відпалу, сушки чи гідратації за відсутності чи з додаванням модифікатора (1 мл 3 мМ розчину пероксиду водню на 1 грам  $\text{TiO}_2$ ), декантації після витримування впродовж 10 хвилин, висушуванні за  $20^\circ\text{C}$ .

У табл. 1 наведено номери та серії зразків, етапи і умови їхнього оброблення. Було досліджено: зразки пероксиду титану (№ 1) та ортотитанової кислоти (№ 2); сухі кристалічні зразки  $\text{TiO}_2$ : вихідні відпалені за 300 С (№ 3) та відпалені за 300 С і модифіковані  $\text{H}_2\text{O}_2$  (№ 4) 1 серії та аналогічні зразки (№ 5–6) 2 серії; зразки  $\text{TiO}_2$ : вихідні відпалені за 300 С і гідратовані (№ 7) та відпалені за 300 С, гідратовані і модифіковані  $\text{H}_2\text{O}_2$  (№ 8) 1 серії та зразки (№ 9–10) 2 серії; зразки вихідні кристалічні сухі, відпалені в повітрі за 450 С (№ 11) і модифіковані  $\text{H}_2\text{O}_2$  та відпалені в повітрі за 450 С (№ 12).

Таблиця 1

Table 1.

## Номери і серії зразків і етапи та умови їхнього оброблення

## Numbers and series of samples and stages and conditions of their processing.

| №  | Тип                      | Етапи і умови оброблення                                 | Серія |
|----|--------------------------|----------------------------------------------------------|-------|
| 1  | $\text{TiO}_8\text{H}_8$ | –                                                        | –     |
| 2  | $\text{Ti}(\text{OH})_4$ | –                                                        | –     |
| 3  | $\text{TiO}_2$           | відпал 300 С повітря                                     | 1     |
| 4  | $\text{TiO}_2$           | відпал 300 С повітря/ $\text{H}_2\text{O}_2$             | 1     |
| 5  | $\text{TiO}_2$           | відпал 300 С повітря                                     | 2     |
| 6  | $\text{TiO}_2$           | відпал 300 С повітря/ $\text{H}_2\text{O}_2$             | 2     |
| 7  | $\text{TiO}_2$           | відпал 300 С повітря/гідратація                          | 1     |
| 8  | $\text{TiO}_2$           | відпал 30 0С повітря /гідратація/ $\text{H}_2\text{O}_2$ | 1     |
| 9  | $\text{TiO}_2$           | відпал 300 С повітря/гідратація                          | 2     |
| 10 | $\text{TiO}_2$           | відпал 300 С повітря /гідратація/ $\text{H}_2\text{O}_2$ | 2     |
| 11 | $\text{TiO}_2$           | відпал 450 С повітря                                     | 3     |
| 12 | $\text{TiO}_2$           | $\text{H}_2\text{O}_2$ / відпал 450 С повітря            | 3     |

Електронну структуру поверхні нанодисперсних оксидів титану досліджували методом РФС на електронному спектрометрі «ЕС-240УМ2» з рентгенівським джерелом із магнієвим анодом ( $E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6$  еВ,  $P = 200$  Вт). Точність визначення максимуму  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ -лінії складала  $\pm 0,05$  еВ, робочий вакуум у камері становив  $1 \cdot 10^{-7}$  Па, зразки наносили на алюмінієві підкладинки розміром  $10 \times 10$  мм.

Спектри  $\text{Ti}_{2p}$ -рівнів було розкладено на зв'язані між собою для врахування спин-орбітального розщеплення пари компонент  $2p_{3/2}/2p_{1/2}$  з параметрами ПШПВ = 1,2 еВ,  $\Delta E = 5,76$  еВ;  $I_1/I_2 = 0,3$  відповідно. Розкладання проводили методом Гауса – Ньютона в режимі зв'язаних параметрів. Спектри  $\text{O}_{1s}$ -рівнів було розкладено на одиночні компоненти з параметрами ПШПВ = 1,25 еВ. Варіювали інтенсивність компонент та їхню енергію зв'язку. Ширина компонент і співвідношення внесків

гаусс-лоренцевого розподілів у процесі розкладання спектрів були фіксованими. Площу компонент визначали після вирахування фону методом Ширлі [6–7]. Отримані таким чином інтегральні інтенсивності компонент пропорційні вмісту в зразках нееквівалентних іонів титану та кисню.

Спектри ЯМР отримано на спектрометрі AVANCE 400 BRUKER. Дослідження AFM топографії поверхні проводили на електронному мікроскопі Nanonics 4000.

У спектрі ЯМР<sup>1</sup>H немодифікованого зразка  $\text{TiO}_2$  спостерігали сигнал зі значенням хімічного зсуву  $\delta \sim 5.1$  м. д. У випадку модифікованого пероксидом водню зразка в спектрі ЯМР <sup>1</sup>H виявлено суперпозицію двох сигналів з  $\delta 5.1$  та  $7.6$  м. д. Оцінка інтегральних інтенсивностей вказує на їхнє відповідне співвідношення приблизно 3:1. Зважаючи на наявність сигналів з  $\delta \sim 5.1$  м. д. у спектрах обох зразків та враховуючи переважаючу кислотну функцію пероксиду

водню порівняно з молекулами води, можна вважати, що в процесі термооброблення у складі зразків формуються фрагменти  $\text{Ti-O-OH}$  та  $\text{Ti-OH}$ , які ідентифікують за значеннями з  $\delta$  5.1 та 7.6 м. д. відповідно.

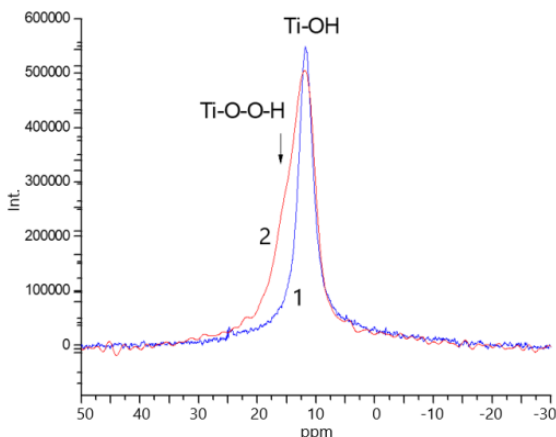


Рис. 1. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  зразків  $\text{TiO}_2$ , відпалених за 300 С немодифікованого (1) та модифікованого (2) пероксидом водню

Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{TiO}_2$  samples annealed at 300°C unmodified (1) and modified (2) with hydrogen peroxide.

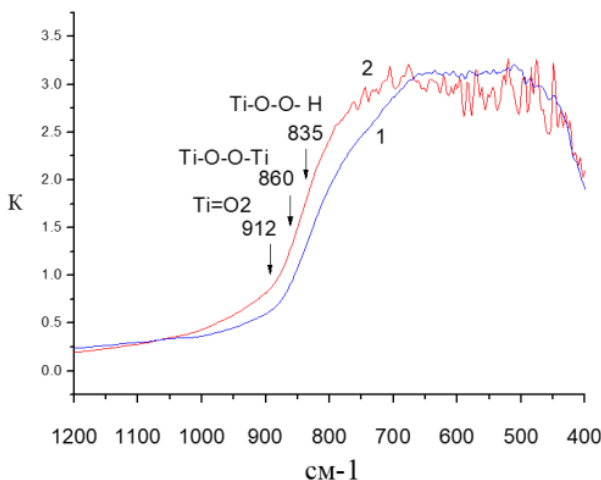


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків  $\text{TiO}_2$ , відпалених за 300 С немодифікованого (1) та модифікованого (2) пероксидом водню

Fig. 2 IR spectra of  $\text{TiO}_2$  samples annealed at 300°C unmodified (1) and modified (2) with hydrogen peroxide.

З ІЧ-спектрів, відпалених за 300 С вихідного (1) та модифікованого (2) зразків  $\text{TiO}_2$ , видно зсув у ділянці 800–920  $\text{cm}^{-1}$ . Згідно з [8, 22], у цій ділянці розташовано: кінцева пероксо-група  $\text{Ti-O-O-H}$  на 835  $\text{cm}^{-1}$ , місткова пероксо-група  $\text{Ti}_1\text{-O-O-Ti}_2$  (в якій кожен атом кисню з  $\text{O-O}$  пов'язаний з різними атомами  $\text{Ti}$ ) на 860  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Ti} = (\text{O}_2)$  – місткова пероксо-група з киснем на одному атомі  $\text{Ti}$  на 912  $\text{cm}^{-1}$  [8].

На рис. 3–4 представлено  $\text{Ti}2p$ - та  $\text{O}1s$ -спектри зразків пероксиду титану та ортотитанової кислоти.

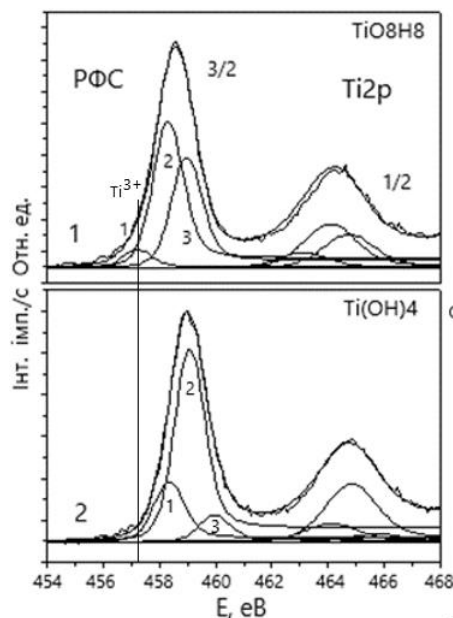


Рис. 3.  $\text{Ti}2p$ -спектри пероксиду титану, зразок № 1 (1) та ортотитанової кислоти, зразок № 2 (2)

Fig. 3  $\text{Ti}2p$ -spectra of titanium peroxide (1) and orthotitanic acid (2).

У роботі проведено інтерпретацію  $\text{Ti}2p$ - та  $\text{O}1s$ -спектрів пероксиду титану за типами зв'язків пероксо-груп. У літературі така інтерпретація спектрів пероксиду титану відсутня.

На  $Ti2p$ -спектрі пероксиду титану (рис. 3-1) присутні компоненти 1 ( $E_{зв.} Ti2p_{3/2} = 457.3 \text{ eV.}$ ,  $Ti^{3+}$ -стани) та комп. 2 ( $E_{зв.} = 458.2 \text{ eV.}$ ,  $Ti^{4+}$ -стани), які відповідають структурним зв'язкам  $Ti-O-O-Ti$  і комп. 3 ( $E_{зв.} = 459.0 \text{ eV.}$ ,  $Ti^{4+}$ ), яка є вкладом у спектр окисленої або гідратованої фази.

У структурі  $H_8O_8Ti$  присутні два типи зв'язків: основний  $Ti_1-O-O-Ti_1$  та містковий  $Ti_1-O-O-Ti_2$  у співвідношенні 3:1 з іонами  $Ti^{4+}$  в координації  $O^-$ . Поява  $Ti^{3+}$ -станів може бути зумовлена деформацією місткового зв'язку ( $Ti_1-O-O-Ti_2$ ). Судячи зі співвідношення інтенсивностей (комп.1,  $Ti^{3+}$ )/(комп. 2,  $Ti^{4+}$ )  $\sim 1:7$ , це може бути один із двох атомів титану місткового  $Ti^{3+}-O-O-Ti^{4+}$  зв'язку.

У літературі інформації з  $Ti^{3+}$ -станів у пероксиді титану майже немає. Це можна пояснити тим, що  $Ti^{3+}$ -стани присутні тільки в щойно синтезованих зразках і зникають у процесі їхнього старіння і крім цього мають невелику інтенсивність, через що цей вклад у лінію в літературі або ігнорують, або маскують розширенням основної компоненти  $Ti2p$ -лінії. На спектрах  $TiO_2$ , модифікованих пероксидом водню або воднем зразків, вклади  $Ti^{3+}$ -станів присутні в працях [21,19-20,10]. Появу  $Ti^{3+}$ -станів у  $TiO_8H_8$  може бути зумовлено розривом  $Ti-O$  зв'язку внаслідок деформації структури  $Ti-O-O-Ti$  фрагментами.

На  $Ti2p$ -спектрі ортотитанової кислоти комп.1 ( $E_{зв.} = 458.3 \text{ eV.}$ ), комп. 2 ( $E_{зв.} = 459.0 \text{ eV.}$ ) та комп. 3 ( $E_{зв.} = 460.0 \text{ eV.}$ ) відповідають  $Ti^{4+}$ -станам зв'язку  $Ti-OH$  (рис. 3-2).

На рис. 4 наведено  $O1s$ -спектри кисню для пероксиду титану (1) та ортотитанової кислоти (2).

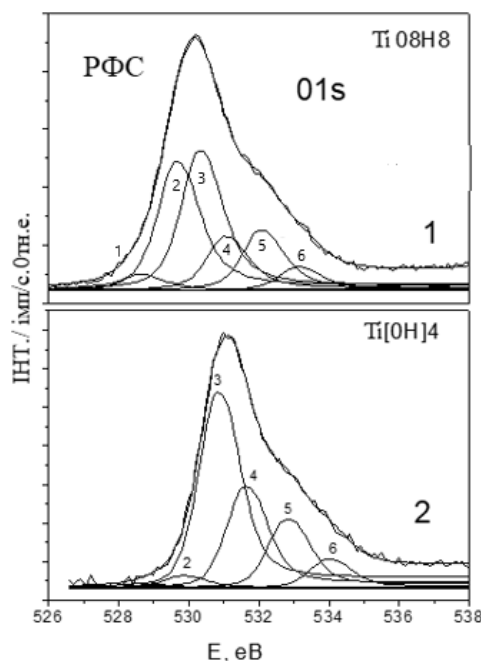


Рис. 4.  $O1s$ -спектри пероксиду титану (1), зразок № 1 та ортотитанової кислоти (2), зразок № 2

Fig. 4  $O1s$ -spectra of titaniumperoxide (1) and orthotitanicacid (2).

Із літературних даних [8, 22] відомо про наявність 3-х типів поверхневих пероксо-груп: місткової  $Ti = (O_2)$  на одному атомі, місткової  $Ti_1-O_2-Ti_2$  на різних атомах та кінцевої  $Ti-O-O-H$ .

На  $O1s$ -спектрі пероксиду титану (рис. 4-1) комп. 1 ( $E_{зв.} = 528.7 \text{ eV.}$ ) відповідає кисневим вакансіям, пов'язаним із  $Ti^{3+}$ -станами місткового структурного зв'язку  $Ti_1-O-O-Ti_2$ . Компоненту 2 ( $E_{зв.} = 529.8 \text{ eV.}$ ) [22] відносять до  $O^-$  кисню основного  $Ti_1-O-O-Ti_2$  зв'язку. На ділянці більших енергій зв'язку розташовано поверхневі групи. Згідно [17, 14] комп. 4 ( $E_{зв.} = 531.1 \text{ eV.}$ ) відповідає містковій  $Ti-O(2)-Ti$  пероксо-групі, комп. 5 ( $E_{зв.} = 532.2 \text{ eV.}$ ) – кінцевій  $Ti-O-O-H$  пероксо-групі. Енергії

зв'язку цих пероксо-груп підтверджено в працях [4, 10–13] при дослідженні двома незалежними методами – електролюмінесценцією та XPS.

Але враховуючи дані ІК-спектроскопії [8, 22], повинна бути також місткова перексо- група  $\text{Ti}=(\text{O}_2)$  на одному атомі. Внаслідок хелатного ефекту електронна густина на атомі кисню в  $\text{T}=(\text{O}_2)$  повинна бути більшою, ніж у містковій  $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$  і, відповідно, вклад на спектрі буде мати енергію  $E$  зв. меншу, ніж у  $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$ . Тому комп. 3 ( $E$  зв. = 530.3 еВ.) може бути віднесено до місткової пероксо-групи  $\text{Ti}=(\text{O}_2)$ . Комп. 5 із  $E$  зв. = 533.2 еВ. є вкладом у спектр молекул води (рис. 4–1).

На  $\text{O}1s$ -спектрі ортотитанової кислоти (рис. 4–2) присутні: комп. 2 ( $E$  зв. = 530.0 еВ.), енергія зв'язку якої згідно [18] відповідає кисню  $\text{O}^{2-}$  основного структурного зв'язку  $\text{Ti}-\text{OH}$  (3:1). Компоненту 2 важко визначити через слабку інтенсивність внаслідок поглинання її сигналу шаром пероксо-груп на поверхні. Компонента 3 ( $E$  зв. = 530.8 еВ.), це місткова пероксо- група  $\text{Ti}=(\text{O}_2)$  комп. 4 ( $E$  зв. = 531.6 еВ.) – місткова пероксо-група  $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$ , комп. 5 ( $E$  зв. = 532.8 еВ.) – кінцева  $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  пероксо-група [18] та комп. 6 ( $E$  зв. = 534.0 еВ.), яка згідно [14] є сигналом від  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Компоненти 3–5, порівняно зі спектром пероксиду титану, зміщені на 0.5–0.6 еВ. у сторону більших енергій  $E$  зв.

Інтерпретація модифікованих пероксидом водню зразків  $\text{TiO}_2$  в літературі також є обмеженою. За даними електролюмінесценції та XPS [4, 11, 13] відомо, що пероксо-групи локалізовано на кисневих вакансіях, і за даними XPS присутні на  $\text{O}1s$ -спектрах з  $E$  зв. = 531.2 еВ. [11, 17], 532.1 еВ. [4, 12, 17]. Також у [10] за модифікації  $\text{TiO}_2$  в плазмі

водню з'являються піки за 531,1 еВ і 532,3 еВ та виникає фотокаталітична активність у видимому світлі, що можна пов'язати з появою на поверхні  $\text{TiO}_2$  пероксо-комплексів титану. В роботі [17], встановлено, що в оброблених розчином ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ ) зразках  $\text{TiO}_2$  кислі місткові пероксо- групи розташовано в ділянках. 531,0 еВ, а основні кінцеві пероксо-групи – в ділянках 532,3 еВ. В роботі [14] у  $\text{TiO}_2$  містковий гідроксил ( $\text{OH}_{\text{br}}$ ) та кінцевий гідроксил ( $\text{OH}_{\text{t}}$ ) ідентифіковані відповідно при 1,1–1,3 еВ та 2,1–2,3 еВ, пероксид  $\text{O}-\text{O}-\text{H}$  при 1,7–1,8 еВ., а  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 4,0–4,2 еВ. відносно  $E$  зв. кисню  $\text{O}^{2-}$  ґратки. Вклади пероксо-груп на  $\text{O}1s$ -спектрах у напрямку зменшення електронної густини на атомі кисню (збільшення  $E$  зв.) повинні розташовуватися в порядку: місткова  $\text{Ti}=(\text{O}_2)$ , місткова  $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{T}$ , кінцева  $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

На рис. 5 наведено  $\text{O}1s$ -спектри кристалічного сухого  $\text{TiO}_2$  першої серії: вихідного (1) та модифікованого пероксидом водню (2).

На  $\text{O}1s$ -спектрі немодифікованого зразка (рис. 5–1) присутні вклади:  $\text{O}_v$  кисню вакансій (529.3), кисню  $\text{O}^{2-}$  ґратки (530.2), кисню місткових  $\text{OH}$ -груп (530.9–532.6) та молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (533.3).

На  $\text{O}1s$ -спектрі модифікованого  $\text{TiO}_2$  (рис. 5–2) присутні комп. 1 ( $E$  зв. = 529 еВ) та комп. 2 ( $E$  зв. = 529.9 еВ) у співвідношенні 1:3, які належать до структурних фрагментів  $(\text{Ti}_1-\text{O}-\text{O}-\text{Ti}_2)$  та  $(\text{Ti}_1-\text{O}-\text{O}-\text{Ti}_1)$  пероксиду титану. Компоненти 3–6 належать до поверхневих пероксо-груп: комп. 3 ( $E$  зв. = 530.3 еВ) може бути містковою  $\text{Ti}=(\text{O}_2)$ , комп. 4 ( $E$  зв. = 531.1 еВ) містковою  $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$  [17] та комп. 5 ( $E$  зв. = 532.1 еВ) – кінцевою  $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  [17] пероксо-групами,

компл. 6 ( $E_{зв.} = 533.2$  eV) є вкладом від  $H_2O$  [14] (рис. 5–2). Енергії  $E_{зв.}$  цих компонент визначено у працях [4,11,14,17].

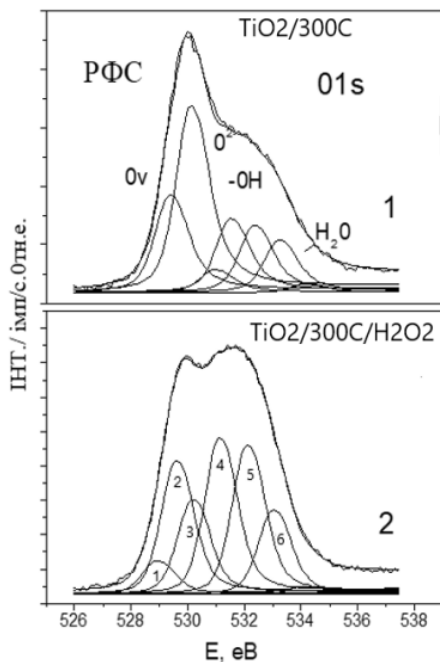


Рис. 5.  $O1s$ -спектри вихідного відпаленого  $TiO_2$ , зразок № 3 (1) та модифікованого після відпалу  $TiO_2$ , зразок № 4 (2) першої серії

Fig. 5.  $O1s$ -spectra of the initial crystalline dry  $TiO_2$  (1) and modified crystalline dry  $TiO_2$  (2) of the first series.

На рис. 6 наведено  $O1s$ -спектри кристалічного сухого зразка  $TiO_2$  другої серії синтезу з таким самим режимом модифікації: вихідний зразок (1) та модифікований після відпалу зразок (2).  $O1s$ -спектр модифікованого зразка є ідентичним  $E_{зв.}$  спектру зразка 1 серії (табл. 2) і відрізняється тільки появою незначного вкладу в ділянці  $E_{зв.} = 534.3$  eV [14] від залишків  $H_2O_2$  на поверхні (рис. 6–2).

Енергії зв'язку  $E_{зв.}$  компонент  $O1s$ -спектрів модифікованих сухих зразків обох серій повністю збігаються зі значеннями  $E_{зв.}$

для пероксиду титану  $TiO_8H_8$  (табл. 2). Також у модифікованих зразках № 4 та № 6 з'являється слабке забарвлення світло-жовтого відтінку, що вказує на появу в них пероксидного зв'язку.

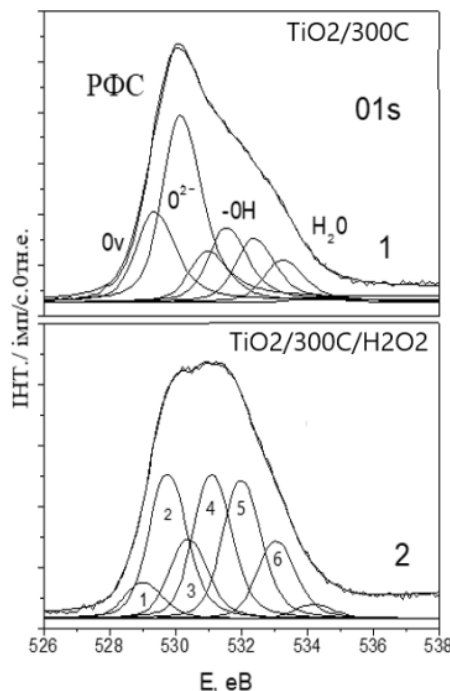


Рис. 6.  $O1s$ -спектри вихідного відпаленого  $TiO_2$ , зразок № 5 (1) та модифікованого після відпалу кристалічного сухого  $TiO_2$ , зразок № 6 (2) другої серії

Fig. 6.  $O1s$ -spectra of the initial crystalline dry  $TiO_2$  (1) and modified crystalline dry  $TiO_2$  (2) of the second series.

Для вихідного і модифікованого зразків першої серії співвідношення адсорбованого кисню та кисню поверхні  $O_{адс}/O_{пов.}$  складає 0,6 та 2,5 адсорбованих атомів на один атом кисню поверхні відповідно; для вихідного і модифікованого зразків другої серії відповідно 0,69 та 2,0 (табл. 2).

Збіг  $E_{зв.}$  компонент на  $O1s$ -спектрах сухих модифікованих зразків обох серій

зі значеннями Е зв. для пероксиду титану  $\text{TiO}_8\text{H}_8$  (табл. 2) вказує на формування на поверхні наночастинок  $\text{TiO}_2$  оболонки з пероксиду титану.

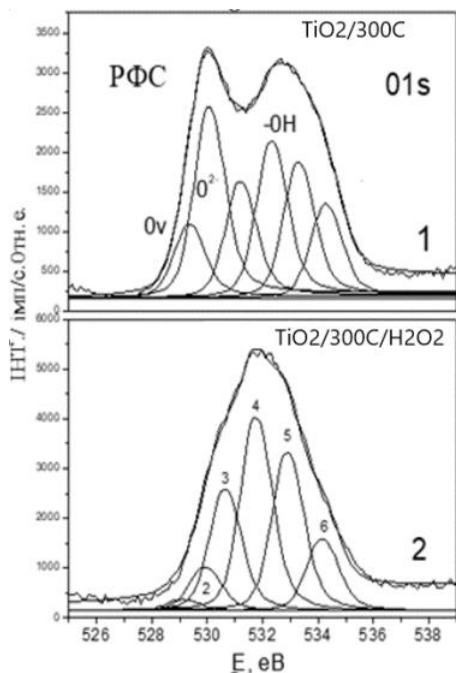


Рис. 7. O1s-спектри вихідного відпаленого і гідратованого  $\text{TiO}_2$ , зразок № 7 (1) та модифікованого після гідратації  $\text{TiO}_2$ , зразок № 8 (2) першої серії

Fig. 7. O1s-spectra of the initial crystalline hydrated  $\text{TiO}_2$  (1) and modified crystalline hydrated  $\text{TiO}_2$ , (2) of the first series.

На рис. 7–8 показано O1s-спектри кристалічного гідратованого  $\text{TiO}_2$  першої та другої серій синтезу з однаковим режимом модифікації: вихідні зразки (1) та зразки, модифіковані перексидом водню (2). Вихідні гідратовані зразки мають на O1s-спектрах очікувано більші вклади адсорбованих OH-груп та води відносно  $\text{O}^{2-}$ -станів ґратки (рис. 7–1, 8–1; табл. 2).

На O1s-спектрах модифікованих зразків (рис. 7–2; 8–2) в ділянці комп. 2 (Е зв. =

530.0 eV) присутній вклад від кисню  $\text{O}^{2-}$  зв'язку  $\text{Ti-OH}$  у  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  [18], ослаблений шаром поверхневих груп [9]. Компоненти 3 (Е зв. = 530.7/531.0 eV.) та комп. 4 (Е зв. = 531.8/532.0 eV.) є двома типами місткових  $\text{Ti} = (\text{O})_2$  та  $\text{Ti}-(\text{O})_2\text{-Ti}$  пероксо-груп відповідно, комп. 5 (Е зв. = 532.9/533.1 eV.) – кінцева пероксо-група  $\text{Ti-O-O-H}$  [13] та комп. 6 (Е зв. = 534.4/534.1 eV.) є залишками на поверхні  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Енергії зв'язку Е зв. компонент O1s-спектрів модифікованих гідратованих зразків збігаються зі значеннями Е зв. для ортотитанової кислоти  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (табл. 2), що вказує на формування на поверхні наночастинок  $\text{TiO}_2$  оболонки переважно з ортотитанової кислоти.

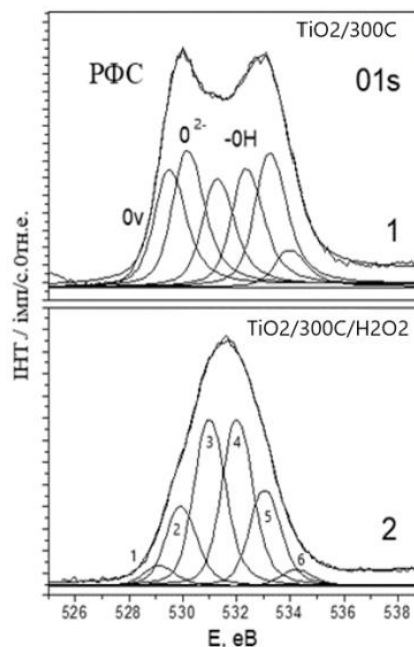


Рис. 8. O1s-спектри вихідного відпаленого і гідратованого  $\text{TiO}_2$ , зразок № 9 (1) та модифікованого після гідратації  $\text{TiO}_2$ , зразок № 10 (2) другої серії

Fig. 8 O1s-spectra of the initial crystalline hydrated  $\text{TiO}_2$  (1) and modified crystalline hydrated  $\text{TiO}_2$ , (2) of the second series.

Співвідношення адсорбованих форм та кисню поверхні  $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$  для гідратованих вихідного і модифікованого зразків першої серії складає 1,56 та 8,2 адсорбованих атомів на один атом кисню поверхні відповідно, для вихідного і модифікованого

зразків другої серії відповідно 1,43 та 4,7 (табл. 2).

У табл. 2 наведено енергії зв'язку компонент і значення співвідношення  $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$  для  $TiO_8H_8$ ,  $Ti(OH)_4$  та модифікованих пероксидом водню зразків  $TiO_2$ .

Таблиця 2

**Енергії зв'язку ( $E_{\text{зв.}}$ , еВ) компонент, відносні вклади компонент (I,%), значення співвідношення  $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$**

Table 2.

**Bondenergies ( $E_{\text{б.}}$ , eV) of components, relative contributions of components (I,%), values of theratio  $O_{\text{ads.}}/O_{\text{lat.}}$**

| № комп.                                                       | №1<br>$TiO_8H_8$ | №2<br>$Ti(OH)_4$ | №4<br>сух. крист<br>$H_2O_2$ | №6<br>сух. крист<br>$H_2O_2$ | №8<br>гідр. крист.<br>$H_2O_2$ | №10<br>гідр. крист.<br>$H_2O_2$ | №12<br>$H_2O_2/$<br>450C/ $O_2$ |
|---------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1                                                             | 528.7<br>3.9%    | -                | 528.9<br>5%                  | 528.9<br>5.8%                | 529.1<br>2.4%                  | 529.2<br>1.8%                   | 529.1<br>2.7%                   |
| 2                                                             | 529.8<br>30.8%   | 530.0<br>3.3%    | 529.8<br>20.1%               | 529.8<br>23.2%               | 530.0<br>7.2%                  | 530.0<br>15.3%                  | 529.8<br>9.0%                   |
| 3                                                             | 530.3<br>33.0%   | 530.8<br>47.5%   | 530.3<br>14.7%               | 530.3<br>13%                 | 530.7<br>20.1%                 | 531.0<br>30.9%                  | 530.2<br>13.2%                  |
| 4                                                             | 531.1<br>12.7%   | 531.6<br>24.6%   | 531.1<br>24.3%               | 531.1<br>23.2%               | 531.8<br>32.1%                 | 532.0<br>30.9%                  | 531.1<br>18.6%                  |
| 5                                                             | 532.2<br>13.7%   | 532.8<br>16.9%   | 532.1<br>22.9%               | 532.0<br>22.2%               | 532.9<br>26.3%                 | 533.1<br>17.8%                  | 532.2<br>38.8%                  |
| 6                                                             | 533.2<br>5.9%    | 534.0<br>7.7%    | 533.2<br>13%                 | 533.0<br>12.6%               | 534.4<br>11.9%                 | 534.1 3.3%                      | 533.0<br>17.7%                  |
| ( $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$ )<br>вихідний/<br>модиф-й | -                | -                | 0,6/2,5                      | 0,69/2,0                     | 1,56/8,2                       | 1,43/4,7                        | 0.56 /3.0                       |

Враховуючи те, що глибина виходу для малоенергетичних фотоелектронів за даними [23] складає не більше 2–3.6 нм, то саме така товщина шару на поверхні наночастинок є активною в фотокаталізі. Тому отримані в роботі методом РФС дані з

глибини 3–4 нм (враховуючи поглинання фотоелектронів шаром пероксо-груп) означають, що в фотокаталізі модифіковані наночастинок  $TiO_2$  формально є наночастинками пероксиду титану або ортотитанової кислоти.

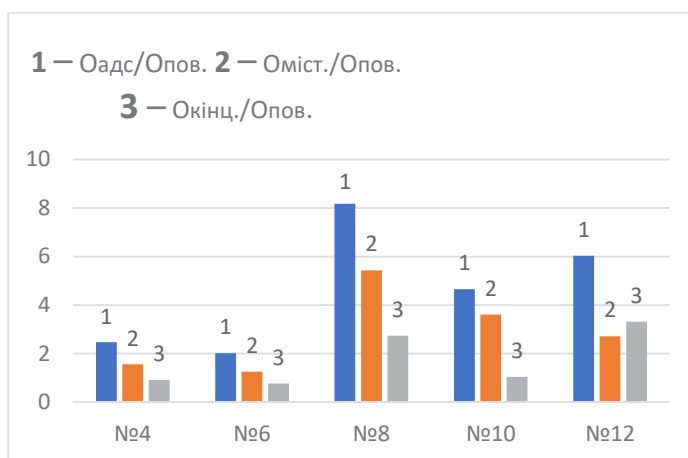


Рис. 9. Гістограми відношення  $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$  різних типів адсорбованих функціональних груп на один атом кисню поверхні O1s-спектрів зразків №4, №6, №8, №10, №12: 1 – місткові та кінцеві кисневі функціональні групи /кисень поверхні ( $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$ ); 2 – місткові кисневі функціональні групи /кисень поверхні ( $O_{\text{міст.}}/O_{\text{пов.}}$ ); 3 – кінцеві кисневі функціональні групи /кисень поверхні ( $O_{\text{кінц.}}/O_{\text{пов.}}$ )

Fig. 9 Histograms of the ratio  $O_{\text{ads.}}/O_{\text{lat.}}$  different types of surface functional group superlattice oxygen atom from the O1s-spectra of the samples No. 4, No. 6, No. 8, No. 10, No. 12 of the first series: 1 – bridging and terminal groups / oxygen lattices ( $O_{\text{ads.}}/O_{\text{lat.}}$ ); 2 – bridging groups/oxygen lattices ( $O_{\text{br.}}/O_{\text{lat.}}$ ); 3 – terminal groups/ lattice oxygen ( $O_{\text{term.}}/O_{\text{lat.}}$ ).

На рис. 9 для O1s-спектрів модифікованих зразків № 4, № 6, № 8, № 10, № 12 представлено гістограми вкладів різних типів адсорбованих OH- або пероксо-груп кисню на один атом кисню поверхні. Видно, що у всіх зразках, модифікованих після відпалу за 300 С, зберігається співвідношення між містковими і кінцевими пероксо-групами (рис. 9). Цю кореляцію пероксо-груп між собою можна пояснити їхнім взаємозалежним розміщенням на поверхні  $\text{TiO}_2$ , що повинно призводити до збереження співвідношення вкладів на O1s-спектрах. У роботі [8] відзначено, що площі піків місткових  $\text{Ti-O-O-Ti}$  і кінцевих  $\text{T-iO-O-H}$  в експерименті зростали та зменшувалися симбатно, і що ці два види пероксо-груп не утворилися незалежно, а є тісно пов'язаними між собою. В роботі [4] пероксо-групи на

O1s-спектрах також змінюються симбатно, але цей факт у роботі залишився непоміченим.

За даними РФС, при модифікації пероксидом водню вихідних зразків  $\text{TiO}_2$  зі значенням співвідношення  $\text{OH}_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}} = 0.6-0.69$ , що відповідає вмісту OH-груп менше одиниці на один атом кисню поверхні, формується фаза пероксиду титану (табл. 2, № 4, № 6), а при  $\text{OH}_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}} = 1.56-1.43$  при вмісті OH-груп більше одиниці на атом кисню поверхні, формується фаза ортотитанової кислоти (табл. 2, № 8, № 10). Це може бути частиною механізму різнонаправленої дії пероксиду водню на  $\text{TiO}_2$  через зміну ступеня блокування  $\text{O}^{2-}$ -центрів OH-групами. В обох випадках вміст кисню на поверхні модифікованого  $\text{TiO}_2$  зростає, але вмісти пероксо-груп при формуванні

ортотитанової кислоти значно вищі, ніж при формуванні пероксиду титану (рис. 9, табл. 2).

На рис. 10 представлено РФА-спектри відпалених у повітрі за 450 С вихідного (1) та модифікованого перексидом водню (2) зразків  $\text{TiO}_2$ . За даними рентгенофазового аналізу (рис.10), після відпалу в об'ємі модифікованого  $\text{H}_2\text{O}_2$  зразка (2) зменшується відношення анатаз/рутил з 3.7 до 3.4 та зростає розмір нанокристалітів наночастинок за формулою Шерера.

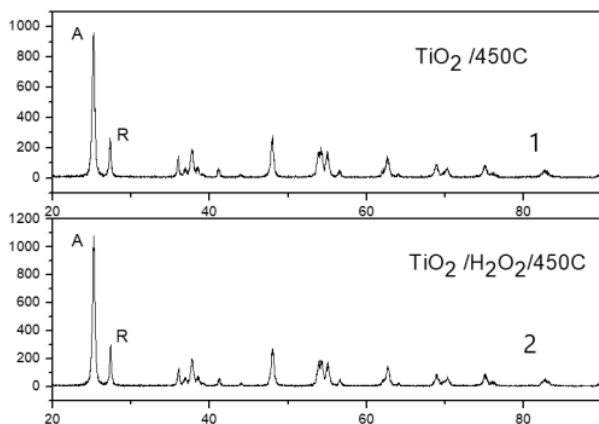


Рис. 10. РФА-спектри зразків  $\text{TiO}_2$ : 1 – відпалений в повітрі за 450 С; 2 – модифікований перексидом водню і відпалений в повітрі за 450 С

Fig. 10 XRF-spectra of  $\text{TiO}_2$  samples: 1– annealed in air at 450 C; 2 – modified with hydrogen-peroxide and fired in air at 450 C.

На рис. 11 та в табл. 3 наведено результати дослідження топології поверхні методом АФМ-мікроскопії вихідних (11, 13) та модифікованих (12, 14) зразків.

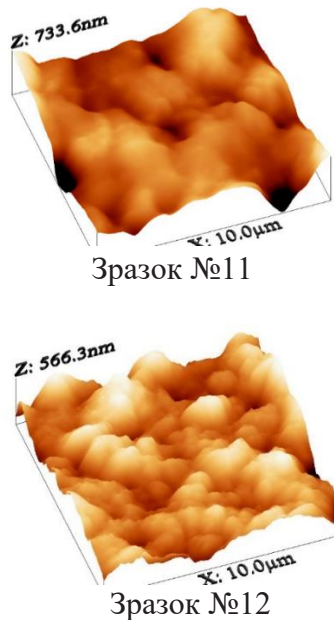


Рис. 11. АФМ-зображення поверхні зразків  $\text{TiO}_2$ : № 11 – відпаленого в повітрі за 450 С; № 12 – модифікованого перексидом водню і відпаленого в повітрі за 450 С

Fig. 10 AFM-images of the surface of  $\text{TiO}_2$  samples: No. 11 – annealed in air at 450C; No. 12 – modified with hydrogen peroxide and fired in air at 450 C.

Максимальна товщина Z (nm), розмір агломератів RMS (nm) та шорсткість Ra (nm) зразків  $\text{TiO}_2$  за даними АФМ

Таблиця 3

Maximum thickness Z (nm), agglomeratesize RMS (nm) and roughness Ra (nm) of  $\text{TiO}_2$  samples.

Table3.

| Зразок | Умови відпалу                          | Макс. товщина Z (nm) | Розмір агломератів RMS (nm) | Шорсткість, Ra (nm) |
|--------|----------------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------|
| № 11   | 450 С, повітря                         | 733.6                | 89.7                        | 70.11               |
| № 12   | $\text{H}_2\text{O}_2$ -450 С, повітря | 566.33               | 80                          | 64.33               |

За даними AFM, розмір агломератів (RMS) на поверхні наночастинок в модифікованому пероксидом водню зразку зменшуються, на відміну від об'єму.

На рис. 12 представлено O1s-спектри відпалених за 450 С у повітрі немодифікованого (№11) та модифікованого (№12) зразків та на рис. 13 – відпалених за 450 С в аргоні немодифікованого (№ 13) та модифікованого (№ 14) зразків  $\text{TiO}_2$ .

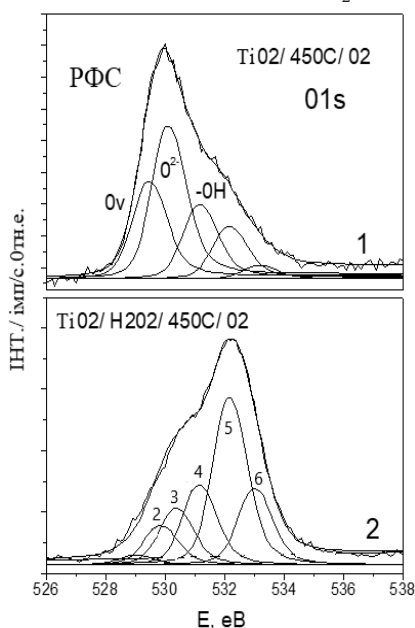


Рис. 12. O1s-спектри відпалених за 450 С у повітрі немодифікованого зразка № 11

(1) та модифікованого зразка № 12 (2)  $\text{TiO}_2$

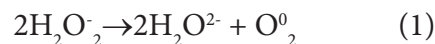
Fig. 12 O1s-spectra of unmodified (1) and modified (2)  $\text{TiO}_2$  samples annealed at 450 C in air.

На O1s-спектрі модифікованого зразка № 12, відпаленого за 450 С у повітрі (рис. 12–2), присутні вклади: комп. 1 (Е зв. = 529.1 еВ), комп. 2 (Е зв. = 529.8 еВ), комп. 3 (Е зв. = 530.2 еВ), комп. 4 (Е зв. = 531.1 еВ.), комп. 5 (Е зв. = 532.2 еВ.) та комп. 6 (Е зв. = 533.0 еВ.). Видно, що після відпалу 450 С на спектрі зберігаються ослаблений вклад О комп. 1

(Е зв. = 529.1 еВ) та більший за пропорцію 1 : 3 структурного мотиву пероксиду титану вклад комп. 2 (Е зв. = 529.8 еВ.). Це означає, що комп. 2, яка за енергією Е зв. збігається з  $\text{O}^{2-}$ -станами  $\text{TiO}_2$  та  $\text{O}^-$ -станами, може мати обидва ці вклади. Тоді вклади в комп. 4–6 в можуть відповідати пероксо-групам та ОН-групам поверхні  $\text{TiO}_2$ . Збереження після відпалу 450 С частини фази пероксиду титану підтверджується даними роботи [9].

Згідно [18], кінцеві групи -ОН є гідрофільними, і їхнє збільшення на поверхні  $\text{TiO}_2$  сповільнює агрегацію наночастинок. Це підтверджується зменшенням розміру агломератів на поверхні наночастинок та даними AFM внаслідок домінування на O1s-спектрі модифікованого зразка № 12 вкладу кінцевих ОН-груп (рис. 12–2, комп. 5; рис. 9,  $\text{O}_{\text{кінц.}}/\text{O}_{\text{пов.}}$  №12). Враховуючи, що модифікується тільки поверхня наночастинок, за даними рентгенофазового аналізу розмір нанокристалітів після відпалу в об'ємі модифікованого  $\text{H}_2\text{O}_2$  зразка №12 внаслідок агрегації зростає (рис. 10–2).

**ВИСНОВКИ.** Враховуючи, що ступінь окиснення кисню в складі пероксиду водню має проміжні значення між 0 до -2, для молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  можливим є виявлення як відновлювальних, так і окиснювальних функцій, що видно з реакції диспропорціонування:



Тому, залежно від показників кислотно-основних функцій центрів оксидних матриць, визначальними можуть виявитися окиснювальні або відновлювальні процеси за участю пероксиду водню. В кислому се-

редовищі пероксид водню є більш сильним відновлювачем, в лужному – окиснювачем. Наявність основних  $O^{2-}$ -центрів зумовлює багатоцентровий водневий зв'язок за участю протонів ОН-груп, зумовлюючи їхню більшу рухливість та зростання кислотної функції. Коли при кристалізації зразків відпадом видаляється протон кінцевої ОН-групи і атом кисню з'єднується з сусідньою кінцевою ОН-групою, відбувається конденсація і утворення місткової ОН-групи. Враховуючи, що на поверхні кислими є місткові ОН-групи, а лужними кінцеві ОН-групи, у підсумку виникає кисле середовище. У випадку збільшення кількості кінцевих ОН-груп у гідратованій оксидній матриці доступність  $O^{2-}$ -центрів для реактної атаки протонів зменшується, і тим самим обмежується їхня міграційна здатність і, як наслідок, зменшується показник кислотної функції відповідних фрагментів оксидної матриці. При цьому створюються сприятливі умови для виявлення киснем пероксиду окиснювальної функції, на що вказує збільшення відношення  $(\Sigma OH\_OON/\Sigma O^{2-})$ . Таким чином, основою частиною механізму різнонаправленої дії пероксиду водню на металооксидну матрицю є зміна ступеня блокування основних  $O^{2-}$ -центрів оксидної матриці наявними в ній ОН-групами, що призводить до зміни напрямку окиснювально-відновлювального перетворення.

Показано, що при модифікації пероксидом водню вихідних зразків  $TiO_2$  зі значенням співвідношення  $OH_{адс.}/O_{пов.} = 0.6-0.69$ , що відповідає вмісту ОН-груп, менше одиниці на один атом кисню поверхні, формується фаза пероксиду титану, а при  $OH_{адс.}/O_{пов.} = 1.56-1.43$ , тобто при вмісті ОН-груп

понад одиницю на атом кисню поверхні формується фаза ортотитанової кислоти. Це може бути обумовлено тим, що при взаємодії пероксиду водню з частково відкритою поверхнею  $TiO_2$  формується фаза пероксиду титану, а при блокуванні доступу до  $TiO_2$  шаром ОН-груп – ортотитанова кислота.

Результатом модифікації поверхні  $TiO_2$  перекисом водню є формування на поверхні наночастинок оболонки 3–4 нм із пероксиду титану або ортотитанової кислоти, товщина якої відповідає товщині активного шару в фотокатализі.

В місткових  $Ti^{3+}-O-O-Ti^{4+}$  зв'язках пероксиду титану, за даними РФС, встановлено присутність  $Ti^{3+}$ -станів.

Встановлено факт зберігання співвідношення між відносними вкладами пероксо-груп на О1s-спектрах для різних режимів модифікації зразків, що вказує на їх взаємозалежність при формуванні.

Зафіксовано збільшення в 4–5 разів вмісту адсорбованих атомів кисню на поверхні модифікованих зразків порівняно з вихідними зразками, причому абсолютні значення вмісту кисню пропорційні початковим вмістам ОН-груп.

Зміна морфології поверхні модифікованих зразків  $TiO_2$  при відпалі 450 С у повітрі (№ 12) супроводжується зростанням в О1s-спектрі кінцевих пероксо-/ОН груп, які частково блокують процеси агрегації.



**Роботу виконано в межах наукової роботи №: 327 Е. Державний реєстраційний номер роботи 0123U100603**

**STUDY OF PROCESSES OF MODIFICATION OF THE SURFACE OF  $\text{TiO}_2$  NANOPOWDER UNDER THE ACTION OF HYDROGEN PEROXIDE.**

**O. M. Korduban<sup>1</sup>, V. V. Trachevskyi<sup>2</sup>,  
A. Stankulescu<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

<sup>2</sup>Technical Center of the NAS of Ukraine, 13 Pokrovska str., 04070 Kyiv, Ukraine;

<sup>3</sup>National Institute of Materials Physics, 105 bis Atomistilor Str., Bucharest, 077125, Romania

\* e-mail: okorduban@hrs.net.ua

Using the methods of X-ray photoelectron spectroscopy, nuclear magnetic resonance, IR-spectroscopy and atomic force microscopy, the electronic structure and surface morphology of  $\text{TiO}_2$  nanopowders synthesized by the EEW method were investigated. The samples were examined before and after their modification with hydrogenperoxide. This information is relevant for the development of methods of self-doping of oxide matrices with an excess of oxygen in order to create active centers on the surface in the form of peroxide groups, which leads to the appearance of  $\text{TiO}_2$  photo activities in the visible light region. Taking into account the possibility of detection of both reducing and oxidizing functions by hydrogenperoxide, the effect of hydrogen peroxide on the  $\text{TiO}_2$  surface under different modes of modification was investigated.

The influence of the degree of hydration ( $\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{ads}}$ ) of the original oxide matrix on the

binding energy and the relative changes in the contributions of different types of oxygen peroxogroups of hydrogenperoxide-modified  $\text{TiO}_2$  were determined using XPS. In the paper, the corresponding O1s spectra were obtained and the E energies and integral intensities of the corresponding components were determined, the value of the  $\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{ads}}$  ratio for unmodified and modified samples was given. It was established that for a series of  $\text{TiO}_2$  samples, the ratio of integral intensities of peroxo groups in the O1s spectra is preserved. For the first time, the O1s spectrum of titanium peroxide was interpreted in terms of the O-O form of oxygen. The mechanism of action of hydrogen peroxide on the metal oxide matrix is proposed, which is determined by the degree of blocking of the main  $\text{O}_2$  centers of the oxide matrix by the OH groups present in it, which leads to a change in the direction of redox transformations.

**Key words:** XPS,  $\text{TiO}_2$  nanopowders,  $\text{Ti}^{3+}$ , titanium peroxide, hydrogen peroxide, peroxo groups.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Etacheri V. et al. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst//Advanced Functional Materials, 2011. P. 3744–3752 <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/16163028/2011/21/193744-3752>. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>
2. Tan L., Ong W. J. Band gap engineered, oxygen-rich  $\text{TiO}_2$  for visible light induced photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ . *Chemical Communications*, 2014. 50. 52. P. 6923–6926.
3. Ullattil S. G., Abdel-Wahab A. Self-oxygenated anatase–rutile phase junction: ensuring the availability of sufficient surface charges for photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, 2020. 4.

4. Yu W., Chen F., Wang Y., Zhao L. Rapid evaluation of oxygen vacancies-enhanced photogeneration of the superoxide radical in nano-TiO<sub>2</sub> suspensions, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9055918/> 2020, 10 (49). P. 29082–29089, doi: 10.1039/d0ra06299e
5. Korduban O. M., Kryshchuk T. V., Kandyba V. O., Trachevskii V. V. XPS studies of the surface of TiO<sub>2</sub>: Ag nanopowders. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2020. 11. № 4. P. 547–555.
6. Briggs D., Seach M. P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*: Chichester – New York, John Wiley & Sons Ltd, 1983.
7. Wagner C. D., Moulder J. F., Davis L. E., Riggs W. M. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*: New York, Perkin-Elmer Corporation, 1979.
8. Tsuji E., Fukui K., Imanishi A. In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase TiO<sub>2</sub> Particleduring Oxygen Photoevolution Reaction // *Electrochemistry*, 2011. 79. N.10. P. 787–789.
9. Миронюк І. Ф., Челядин В. Л., Ільницький Р. В., Коцюбинський В. О., Джура У. Я. Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2008. № 1. С. 36–50.
10. Sasinska A., Singh T., Wang S. et al. Enhanced photocatalytic performance in atomic layer deposition grown TiO<sub>2</sub> thin films via hydrogen plasma treatment. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 2015. A 33. 01A152, <https://doi.org/10.1116/1.4904503>
11. Liang J., Xu Q., Teng X. et al. Superoxide-Triggered Luminol Electrochemiluminescence for Detection of Oxygen Vacancy in Oxides.// *Anal. Chem.*, 2020. 92, 1. P. 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05156>
12. Kong X. et al. Ti-O-O coordination bond caused visible light photocatalytic property of layered titanium oxide. *Sci Rep.*, 2016. 29049. doi: 10.1038/srep29049.
13. Zhang L., Wang S., Lu C. Detection of Oxygen Vacancies in Oxides by Defect-Dependent Cataluminescence. *Anal Chem.*, 2015. Jul 21. 87 (14). P. 731–320. doi: 10.1021/acs.analchem.5b02267
14. Krishnan P., Liu M., Itty P.A., Liu Z., Rheinheimer V., Zhang M.H., Monteiro P.J., Yu L.E. Characterization of photocatalytic TiO<sub>2</sub> powder under varied environments using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Sci Rep.*, 2017. Feb. 27. 7. P. 43298. doi: 10.1038/srep43298.
15. Liao J. Solvothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanocrystal Colloids from Peroxotitanate Complex Solution and Their Photocatalytic Activities// *J. Phys. Chem. C*, 2009. 113. 43. P. 18778–18783. <https://doi.org/10.1021/jp905720g>
16. Park H., Goto T., Cho S., Nishida H., Sekino T. Enhancing Visible Light Absorption of Yellow-Colored Peroxo-Titanate Nanotubes Prepared Using Peroxo Titanium Complex Ions. *ACS Omega*, 2020. Aug 20. 5 (34). P. 21753–21761. doi: 10.1021/acsomega.0c02734. PMID: 32905404
17. C.-Y. Wu., K.-J. Tu, J.-P. Deng et al. Markedly Enhanced Surface Hydroxyl Groups of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Superior Water-Dispersibility for Photocatalysis. *Materials*, 2017. 10 (5). 566; <https://doi.org/10.3390/ma10050566>
18. Nogueira A. E., Ribeiro L. S., Gorup L. F., et al. New Approach of the Oxidant Peroxo Method (OPM) Route to Obtain Ti(OH)<sub>4</sub> Nanoparticles with High Photocatalytic Activity under Visible Radiation. *International Journal of Photoenergy*, 2018. Article ID 6098302. <https://doi.org/10.1155/2018/6098302>
19. Yang L., Peng Y., Yang Y. et al. Green and Sensitive Flexible Semiconductor SERS Substrates: Hydrogenated Black TiO<sub>2</sub> Nanowires// *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1. 9. P. 4516–4527.

- <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00796>
20. Yang Q., Xie C., Xu Z et al. Synthesis of Highly Active Sulfate-Promoted Rutile Titania Nanoparticles with a Response to Visible Light. *J. Phys. Chem. B*, 2005. 109. 12. 5554–5560. <https://doi.org/10.1021/jp045676l>
  21. Zhihe L., Teng W., Xin Y. et al. In situ alternative switching between  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{3+}$  driven by  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{TiO}_2$  nanostructures: Mechanism of pseudo-Fenton reaction. *Mater. Chem. Front.*, 2017. DOI: 10.1039/C7QM00163K
  22. Ohno T., Masaki Y., Hirayama S., Matsumura M.  $\text{TiO}_2$ -Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by  $\text{H}_2\text{O}_2$  under Visible Light // *Journal of Catalysis* 2001, 204, 163–168 [doi:10.1006/jcat.2001.3384](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3384)
  23. Ozawa Y., Nakayama Y., Machida S.I., Kinjo H., Ishii H. Maximum probing depth of low-energy photoelectrons in an amorphous organic semiconductor film. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014. 197. P. 17–21.
- ### REFERENCES
1. Etacheri V. et al. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst. *Advanced Functional Materials*. 2011. 21. 3744–3752. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>
  2. Tan L., Ong W.J. Band gap engineered, oxygen-rich  $\text{TiO}_2$  for visible light induced photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ . *Chemical Communications*. 2014. 50 (52): 6923–6926.
  3. Ullattil S.G., Abdel-Wahab A. Self-oxygenated anatase-rutile phase junction: ensuring the availability of sufficient surface charges for photocatalysis. *New Journal of Chemistry*. 2020. 44 (14): 5513–5518.
  4. Yu W., Chen F., Wang Y., Zhao L. Rapid evaluation of oxygen vacancies-enhanced photogeneration of the superoxide radical in nano- $\text{TiO}_2$  suspensions. *RSC advances*. 2020. 10(49): 29082–29089. [doi: 10.1039/d0ra06299e](https://doi.org/10.1039/d0ra06299e)
  5. Korduban O. M., et al. XPS Studies of the Surface of  $\text{TiO}_2$ : Ag Nanopowders. *Chemistry*. 2020. 11(4): 547–555.
  6. Briggs D., Seach M.P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Chichester – New York, John Wiley & Sons Ltd. 1983.
  7. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: New York, Perkin-Elmer Corporation. 1979.
  8. Tsuji E., Fukui K., Imanishi A. In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase  $\text{TiO}_2$  Particle during Oxygen Photoevolution Reaction. *Electrochemistry*. 2011. 79 (10): 787–789.
  9. Mironyuk I.F., Chelyadyn V.L., Ilnytskyi R.V., Kotsyubynskyi V.O., Jura Synthesis U.Ya. Structure and electrochemical properties of X-ray amorphous  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ . *Physics and solid-state chemistry*. 2008. 1: 36–50.
  10. Sasinska T., Singh S., Wang et al. Enhanced photocatalytic performance in atomic layer deposition grown  $\text{TiO}_2$  thin films via hydrogen plasma treatment. *J. Vacuum Sci. Technol.* 2015. 33 (01): A152. <https://doi.org/10.1116/1.4904503>
  11. Liang J., Xu Q., Teng X. et al. Superoxide-Trigged Luminol Electrochemiluminescence for Detection of Oxygen Vacancy in Oxides. *Anal. Chem.* 2020. 92(1): 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05156>
  12. Kong X. et al. Ti-O-O coordination bond caused visible light photocatalytic property of layered titanium oxide. *Sci Rep.* 2016. 29049. [doi: 10.1038/srep29049](https://doi.org/10.1038/srep29049).
  13. Zhang L., Wang S., Lu C. Detection of Oxygen Vacancies in Oxides by Defect-Dependent Cataluminescence. *Anal Chem.* 2015. 87 (14): 7313–20. [doi: 10.1021/acs.analchem.5b02267](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02267)

14. Krishnan P., Liu M., Itty P.A., Liu Z., Rheinheimer V., Zhang M.H., Monteiro P.J., Yu L.E. Characterization of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  powder under varied environments using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Sci Rep.* 2017. 7: 43298. doi: 10.1038/srep43298.
15. Liao J. Solvothermal Synthesis of  $\text{TiO}_2$  Nanocrystal Colloids from Peroxotitanate Complex Solution and Their Photocatalytic Activities. *J. Phys. Chem. C.*, 2009. **113** (43): 18778–18783. <https://doi.org/10.1021/jp905720g>
16. Park H., Goto T., Cho S., Nishida H., Sekino T. Enhancing Visible Light Absorption of Yellow-Colored Peroxo-Titanate Nanotubes Prepared Using Peroxo Titanium Complex Ions. *ACS Omega*, 2020. **5** (34): 21753–21761. doi: 10.1021/acsomega.0c02734. PMID: 32905404
17. Wu C.Y., Tu K.J., Deng J.P. et al. Markedly Enhanced Surface Hydroxyl Groups of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with Superior Water-Dispersibility for Photocatalysis. *Materials*, 2017. **10** (5): 566. <https://doi.org/10.3390/ma10050566>
18. Nogueira A.E., Ribeiro L.S., Gorup L.F. et al. New Approach of the Oxidant Peroxo Method (OPM) Route to Obtain  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  Nanoparticles with High Photocatalytic Activity under Visible Radiation. *International Journal of Photoenergy*, 2018. **2018**. <https://doi.org/10.1155/2018/6098302>
19. Yang L., Peng Y., Yang Y. et al. Green and Sensitive Flexible Semiconductor SERS Substrates: Hydrogenated Black  $\text{TiO}_2$  Nanowires. *ACS Applied Nano Materials*. 2018. **1**(9): 4516–4527. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00796>
20. Yang Q., Xie C., Xu Z. et al. Synthesis of Highly Active Sulfate-Promoted Rutile Titania Nanoparticles with a Response to Visible Light. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109** (12): 5554–5560. <https://doi.org/10.1021/jp045676l>
21. Zhihe L., Teng W., Xin Y. In situ alternative switching between  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{3+}$  driven by  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{TiO}_2$  nanostructures: Mechanism of pseudo-Fenton reaction. *Mater. Chem. Front.* 2017. **1**. 1989. DOI:10.1039/C7QM00163K
22. Ohno T., Masaki Y., Hirayama S., Matsumura M.  $\text{TiO}_2$ -Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by  $\text{H}_2\text{O}_2$  under Visible Light. *Journal of Catalysis*. 2001. **204**. 163–168. doi:10.1006/jcat.2001.3384
23. Ozawa Y., Nakayama Y., Machida S.I., Kinjo H., Ishii H. Maximum probing depth of low-energy photoelectrons in an amorphous organic semiconductor film. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014. **197**. 17–21.

Стаття надійшла 11. 09. 2023.

# HOMO- AND HETERONUCLEAR Yb(III) AND Lu(III) COMPLEXES WITH CALIX[4]ARENE MODIFIED WITH PORPHYRIN SUBSTITUENTS.

N.V. Rusakova<sup>1\*</sup>, O.V. Snurnikova<sup>1</sup>, S.S. Smola<sup>1</sup>,  
O.Yu. Korovin<sup>1</sup>, E.V. Malinka<sup>2</sup>, M.Yu. Rusakova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine;  
86 Lustdorfska road, 65080 Odesa, Ukraine

<sup>2</sup>Odesa National University of Technology,  
112 Kanatna Street, 65039 Odesa, Ukraine;

<sup>3</sup>I.I. Mechnikov Odesa National University;  
2 Dvoryanskaya Street, 65082 Odesa, Ukraine

\*e-mail: natavrusakova@gmail.com

In this work we describe the approaches for the synthesis of lanthanide-containing homo- and heteronuclear complexes using 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-bis[(*N-meso*-(*p*-aminophenyl)-*meso*-triphenylporphyrincarbonyl)methoxy]-calix[4]arene (**1**). Such spatially preorganized calix[4]arene macrocycle facilitates lanthanide cation coordination, impacting the structure and analytical signal of porphyrin substituents. The study employs two synthesis strategies resulting in mononuclear and homobinuclear complexes, influenced by steric effects and changes in hydrogen bonding. The complexes exhibit changes in fluorescence spectra due to intramolecular dimerization and hydrogen bonding during complex formation. Mononuclear complexes (**Ln-1**) are synthesized under mild conditions, while homobinuclear complexes (**Ln<sub>2</sub>-1**) require high-boiling solvents and specific reaction conditions, detailed synthesis procedures are described. The structural changes during complex formation were analyzed with the use of NMR analysis. The absorption spectra of lanthanide complexes demonstrate shifts in maxima, reflecting coordination changes, with notable variations between mononuclear and homobinuclear complexes. Additionally, heteronuclear compounds with copper(II), zinc(II), and palladium(II) exhibit distinctive absorption patterns, emphasizing the role of d-metal ions. Luminescence studies reveal the sensitization of 4f-luminescence by both calix[4]arene and porphyrin fragments. The use of deuterated solvents enhances 4f-luminescence intensity, highlighting solvent effects. Furthermore, 4f-luminescence characteristics were investigated in both solid and solution states for heterometallic compounds, emphasizing differences between copper-containing and zinc/palladium-containing complexes. The results offer valuable insights into the design, synthesis, and spectral properties of these complexes, showcasing their potential applications in various fields, and the findings contribute to the understanding of lanthanide-porphyrin systems and their coordination behavior.

**Key words:** lanthanide, complexes, calix[4]arene, porphyrin, synthesis, luminescence.

**INTRODUCTION.** One of the most important incentives for research in the field of lanthanide chemistry is their ability to form luminescent compounds with various organic chromophore ligands. The luminescent properties of such compounds depend on the nature of the f-metal chromophore and ligand, the environment, and other factors. 4f-luminescence in the near infrared (IR) range is highly demanded in medicine (biomarker technology) for a number of important reasons: the complete absence of absorption and luminescence overlap of biological objects in certain wavelength regions of this range [1, 2]. The IR range is safe for humans compared to the UV / visible range; IR photons scatter much less than UV/visible light.

Infrared research is also being stimulated by the defense sector's demand for all military night vision equipment: binoculars, drones, armored vehicles, infrared goggles, etc. Lanthanide compounds are now widely used for security purposes, in fiber optic telecommunications networks.

Heteronuclear lanthanide-containing complexes have recently attracted increasing attention not only due to their optical, but also magnetic and catalytic properties. In most works devoted to such complexes, as a rule, acyclic ligands containing chromophore fragments were studied [3–5].

Functionalization of macrocyclic ligands by chelating fragments is one of the most promising directions in the design of heteronuclear lanthanide complexes. At the same time, such classes of compounds as calix[4]arenes and porphyrins, due to the presence of extended  $\pi$ -electron system, can be considered as convenient molecular platforms for creating heteronuclear complexes that luminesce in the

visible (calix[4]arenes) and near-IR region (porphyrins).

Calix[4]arenes are used as molecular scaffolds for constructing three-dimensional receptors in combination with porphyrin fragments via covalent bonds [6, 7]. Functionalization of phenolic hydroxyl groups in porphyrin-calix[4]arenes conjugates leads to a multiple increase in their receptor ability [8] as well as makes it possible to successfully apply a wide range of spectral methods to study intermolecular interactions.

Tetrapyrroles are one of the optimal compounds for obtaining objects emitting in the IR range (macrocycles themselves are characterized by intense absorption in the UV and visible regions of the spectrum). Low-energy donor triplet T-levels provide efficient intramolecular energy transfer to resonant levels of lanthanide ions emitting in the IR range, among which Nd(III), Er(III), Yb(III) have the most intensive signal [9]. The synthesis and study of complex compounds with tetrapyrroles having several donor centers are of interest in connection with the possibility of their use as primary molecular blocks for constructing more complex polynuclear systems with a given structure and predictable properties. The presence of metal centers of different nature in such complexes makes it possible to control the possibility of effective luminescence of both the ligand itself and the lanthanide ion. In this case, the choice of a strategy for the synthesis of such compounds is of particular importance.

The purpose of this work is to develop approaches to the synthesis of new lanthanide-containing homo- and heteronuclear complexes based on *5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-bis[(N-meso-(p-aminophenyl)-meso-triphenylporphyrincarbonyl)methoxy]-*

*calix[4]arene* (**1**) and establishing the influence of the structure of the obtained complexes on their spectral characteristics.

**EXPERIMENT AND RESULTS DISCUSSION.** Synthesis of 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-bis[(*N-meso*-(*p*-aminophenyl)-*meso*-triphenylporphyrincarbonyl)-methoxy]calix[4]arene (**1**) was carried out with the use carboxymethoxycalix[4]arene(**2**) and *p*-monoamino-*meso*-tetraphenylporphyrin (**3**) as starting reagents according to [10]. The difference of the proposed technique is the use of low temperature (–10–(–15)°C) to exclude the formation of by-products, which lead to the increase of the yield of the ligand up to 75–80%.

5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-bis[(*N-meso*-(*p*-aminophenyl)-*meso*-triphenylporphyrincarbonyl)methoxy]calix[4]arene, ESI-MS: 1988 (11%) [M+2], 670 (82%), 628 (100%). NMR <sup>1</sup>H: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.81 (s, 4H, NH<sub>pyr.</sub>), 1.18 (s, 18H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 1.31 (s, 18 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 3.69 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.48 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.94 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CO), 7.15 (s, 4H, ArH), 7.22 (s, 4H, ArH), 7.65–7.76 (m, 20 H, CH<sub>porf.</sub>), 8.12–8.18 (m, 10H, CH<sub>porf.</sub>), 8.27 (d, 8H, CH<sub>porf.</sub>), 8.78 (s, 8H, ArH<sub>porf.</sub>), 8.83 (s, 2H, 2OH), 8.88 (d, 4H, CH<sub>porf.</sub>), 9.17 (d, 4H, CH<sub>porf.</sub>), 11.11 (s, 2H, NHCO).

The main idea behind the design of calix[4]arene-porphyrin systems is that a spatially pre-organized calix[4]arene macrocycle accepts a lanthanide cation consequently changing the structure and the analytical signal of porphyrin substituents. The interaction of the orbitals of the porphyrin rings (intramolecular dimerization) and the intramolecular hydrogen bonds between the amide groups keep these substituents close to each other, whereas, during complex formation along the lower rim of

the calixarene, the distance between the porphyrin fragments increases. These changes are observed in the fluorescence spectra.

Depending on the synthesis strategy with calix[4]arene-diporphyrin (**1**), two types of complexes were obtained. The first type, a mononuclear complex **Ln-1** was synthesized using lanthanide hexachlorides (LnCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O), with the participation of donor groups of the lower rim of calixarene (Fig. 1a, Ln = Yb(III), Lu(III)). The second type, a homobinuclear complex **Ln<sub>2</sub>-1** was synthesized by the interaction of lanthanide porphyrinates **Ln-3** with dicarboxymethoxy-calix[4]arene (**2**) – (Fig. 1b). In contrast to the previously described methods [11], the complexation reaction with porphyrin-calix[4]arenes was carried out in the presence of equimolar amounts of triethylamine. Higher temperature conditions and an increase in reaction time are probably caused by the steric effects of bulky substituents, as well as changes in the system of hydrogen bonds between them. The yield of complexes is 60–65%.

Lanthanide chloride (0.15 mmol) LnCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O was dissolved under heating in 15 ml of acetonitrile and boiled in the presence of triethyl orthoformate (TEOF, 0.5 ml) for 30 min. Then an equimolar amount of ligand **1** (0.15 mmol) was added. The reaction mixture was stirred until the ligand was completely dissolved, and then triethylamine (0.1 ml) was added and boiled for 4.5–5 hours. After the end of the synthesis, the solvent was removed. The obtained solid product was dissolved in chloroform (15–20 ml) and washed with water (3×20 ml). The organic fraction was evaporated, the complex was dried at 110–120°C for 3.5–4 hours. The yield of complexes is 70–72%.

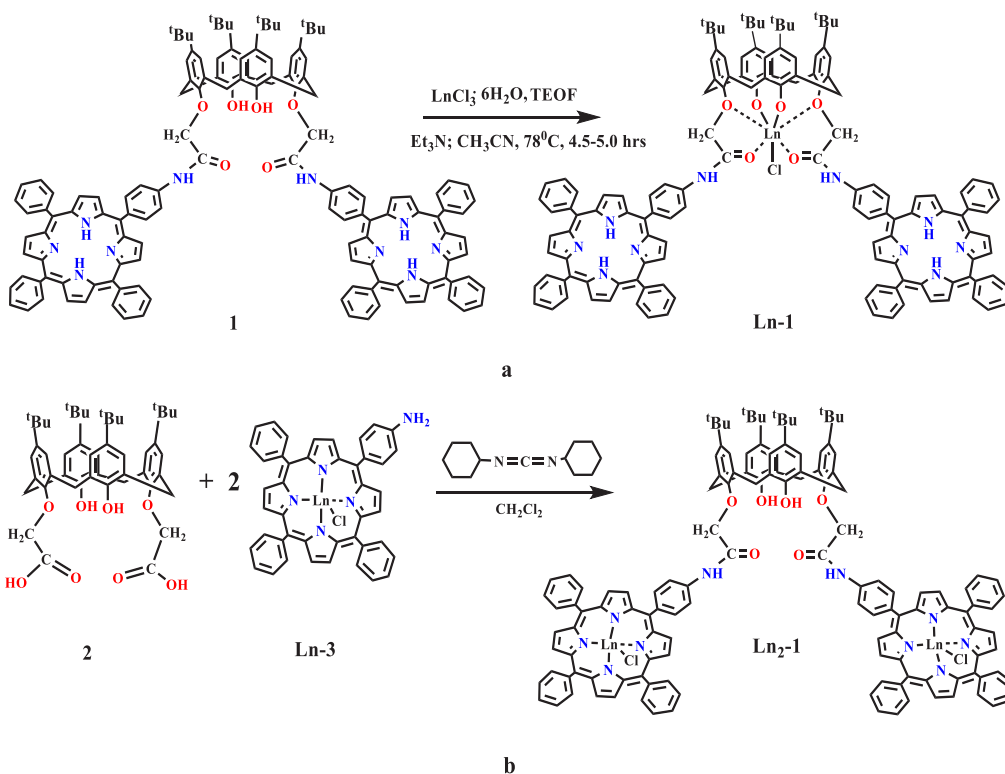


Fig. 1 – Scheme of synthesis of mono- (a) and binuclear (b) complexes based on calix[4]arene-diporphyrin.

**Yb-1**,  $[\text{Yb}(\mathbf{1})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}]$ , Elemental analysis for  $\text{C}_{138}\text{H}_{119}\text{N}_{11}\text{ClO}_6\text{Yb}$ : Calculated %: C, 74.1, H, 5.4, Ln, 7.7; Cl, 1.6; Found, %: C, 74.2, H, 5.7, Ln, 7.9; Cl, 1.4. MS (MALDI),  $m/z$ : 2235  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ .

**Lu-1**,  $[\text{Lu}(\mathbf{1})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}]$ , Elemental analysis for  $\text{C}_{138}\text{H}_{119}\text{N}_{11}\text{ClO}_6\text{Lu}$ : Calculated %: C, 74.1, H, 5.4, Ln, 7.8; Cl, 1.6; Found, %: C, 73.9, H, 5.3, Ln, 8.0; Cl, 1.5. MS (MALDI),  $m/z$ : 2237  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ .

Synthesis of **Ln<sub>2</sub>-1** homobinuclear complexes was carried out from the corresponding **Ln-3** lanthanide porphyrinates [9]. A sample (0.17 mmol) of **2** was dissolved in 10 ml of methylene chloride, cooled to  $0-(-3)^\circ\text{C}$ , and dicyclohexylcarbodiimide (6.82 mmol) was added. The resulting mixture was stirred

while cooling for 10–15 minutes, then the required amount of lanthanide porphyrinate **Ln-3** (0.34 mmol) was added, and stirring was continued for more than three hours. The reaction progress was monitored by thin-layer chromatography in chloroform-hexane-acetonitrile (10:10:1). To remove cyclohexylurea, the reaction mixture was kept at a temperature of  $-10-(-15)^\circ\text{C}$  for 10–12 hours, the resulting precipitate was filtered off. The mother liquor was evaporated and the dry residue was dissolved in a minimal amount of a mixture of chloroform-hexane-acetonitrile (10:10:1). The resulting solution was passed through a column packed with silica gel using the above mentioned mixture as eluent. Yield 50–56%.

**Yb<sub>2</sub>-1**, [Yb<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], Elemental analysis for C<sub>140</sub>H<sub>120</sub>N<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Yb<sub>2</sub>: Calculated, %: C, 67.7, H, 4.9, Ln, 13.9; Cl, 2.9; Found, %: C, 67.6, H, 5.1, Ln, 14.1; Cl, 2.7. MS (MALDI), m/z: 2483 [(M+H)<sup>+</sup>].

**Lu<sub>2</sub>-1**, [Lu<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], Elemental analysis for C<sub>140</sub>H<sub>120</sub>N<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Lu<sub>2</sub>: Calculated, %: C, 67.6, H, 4.9, Ln, 14.1; Cl, 2.9; Found, %: C, 67.5, H, 4.7, Ln, 14.3; Cl, 3.1. MS (MALDI), m/z: 2485 [(M+H)<sup>+</sup>].

Elemental analysis data of the homonuclear compounds were confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectra of complexes with diamagnetic lutetium ion and make it possible to identify some structural changes that occur during complex formation. The disappearance of the signals of the protons of the phenolic groups of **Lu-1** is a consequence of their replacement by a lanthanide ion, and the shift of the signals of the protons of the O-CH<sub>2</sub>-CO groups of the complex to the low field (Δδ = 0.37 ppm) indicates the participation of oxygen atoms of ether groups in the formation metal ion coordination site. The signals from protons of methylene bridges at 3.40 and 3.75 ppm for **Lu-1**, (3.69 and 4.48 ppm for **1**) with the values of the difference between them (Δδ = 0.35 and 0.79 ppm, respectively), indicates a decrease in the distortion of the calix[4]arene macrocycle in the complex compared to the ligand. As for the complex **Lu<sub>2</sub>-1**, in which the lanthanide ion is coordinated by the pyrrole nitrogen atoms, in the NMR spectrum there are no significant changes in the bands of the calix[4]arene component compared to the ligand. At the same time, the signals of the NH protons of the pyrrole fragments disappear, which indicates their substitution during complex formation, and the signals of the protons located in the β-positions of the porphyrins shift to the low field, which is a consequence of a redistribution of the electron density in the porphyrinate fragments.

Heteronuclear compounds were synthesized with the use of mononuclear complexes of copper (II), zinc (II) and palladium (II) with vacant donor groups. The choice of d-metals was determined both by the specifics of their complexation with the porphyrin macrocycle and by the spectral features of the metal ions. Selective introduction of the lanthanide ion into the lower rim of the calix[4]arene or into the cavity of the porphyrinate substituent was realized due to significant differences in the conditions of complex formation. The formation of complexes of Ln(III) with calix[4]arenes takes place under relatively mild conditions, and the preparation of lanthanide-porphyrins requires the use of high-boiling solvents [9, 12, 13].

The synthesis was carried out according to the scheme presented in Fig. 2. The reaction mixture was boiled for 5–6 hours and left overnight at room temperature. The complex was precipitated with ethanol (50 ml), the precipitate was filtered, washed with ethanol (3×50 ml). They were dried at room temperature for a day in a vacuum desiccator. The yields of target products were 48–54%.

**Yb-Cu<sub>2</sub>-1**, [YbCu<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]. Elemental analysis for C<sub>138</sub>H<sub>115</sub>N<sub>11</sub>ClO<sub>6</sub>YbCu<sub>2</sub>: Calculated, %: C, 70.3; H, 4.9; Yb, 7.3; Cu, 5.4; Cl, 1.5; Found, %: C, 70.5; H, 5.1; Yb, 7.4; Cu, 5.5; Cl, 1.3. MS (MALDI), m/z: 2357 [(M+H)<sup>+</sup>].

**Lu-Cu<sub>2</sub>-1**, [LuCu<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]. Elemental analysis for C<sub>138</sub>H<sub>115</sub>N<sub>11</sub>ClO<sub>6</sub>LuCu<sub>2</sub>: Calculated, %: C, 70.2; H, 4.9; Lu, 7.4; Cu, 5.4; Cl, 1.5; Found, %: C, 70.0; H, 5.1; Lu, 7.6; Cu, 5.2; Cl, 1.6. MS (MALDI), m/z: 2358 [(M+H)<sup>+</sup>].

**Yb-Zn<sub>2</sub>-1**, [YbZn<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]. Elemental analysis for C<sub>136</sub>H<sub>112</sub>N<sub>10</sub>ClO<sub>6</sub>YbZn<sub>2</sub>: Calculated, %: C, 70.2; H, 4.9; Yb, 7.3; Zn, 5.5; Cl, 1.5; Found, %: C, 70.3; H, 5.1; Yb, 7.5; Zn, 5.6; Cl, 1.7. MS (MALDI), m/z: 2359 [(M+H)<sup>+</sup>].

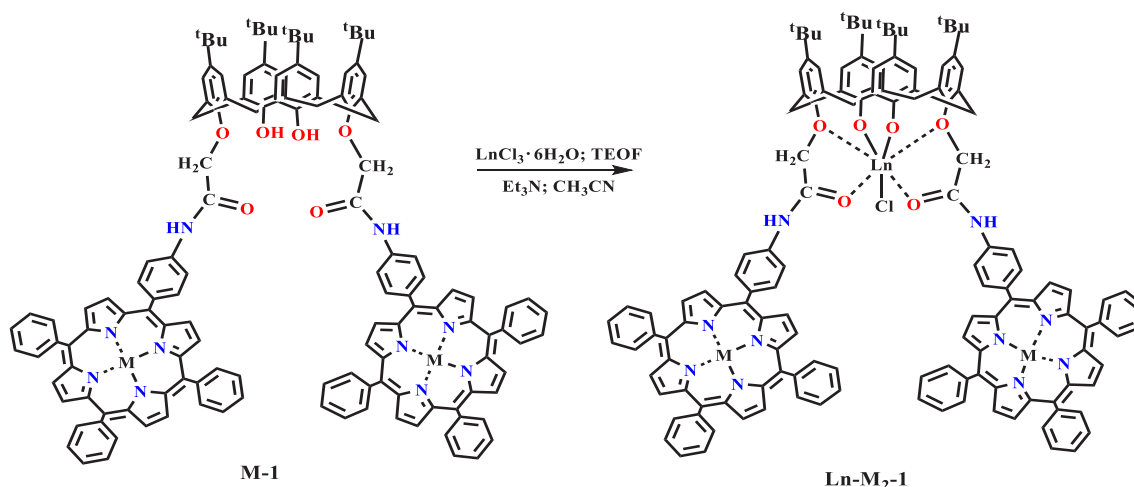


Fig. 2 – Scheme of synthesis of heteronuclear complexes.

M = Cu(II), Zn(II), Pd(II); Ln = Yb(III), Lu(III)

**Lu-Zn<sub>2</sub>-1**, [LuZn<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]. Elemental analysis for C<sub>136</sub>H<sub>112</sub>N<sub>10</sub>ClO<sub>6</sub>LuZn<sub>2</sub>: calculated, %: C, 70.1; H, 4.9; Lu, 7.4; Zn, 5.5; Cl, 1.5; Found, %: C, 70.3; H, 5.0; Lu, 7.5; Zn, 5.7; Cl, 1.7. MS (MALDI), m/z: 2360 [(M+H)+]. NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), ppm: 1.18 (s, 18H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 1.32 (s, 18H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 3.49 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.20 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.92 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CO), 7.15 (s, 4H, ArH), 7.23 (s, 4H, ArH), 7.51–7.70 (m, 20H, CH<sub>porph.</sub>), 8.12–8.18 (m, 10H, CH<sub>porph.</sub>), 8.27 (d, 8H, CH<sub>porph.</sub>), 8.70 (s, 8H, CH<sub>porph.</sub>), 8.85–8.88 (m, 4H, CH<sub>porph.</sub>), 8.93 (d, 2H, NHCO), 9.27 (d, 4H, CH<sub>porph.</sub>).

**Yb-Pd<sub>2</sub>-1**, [LuPd<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]. Elemental analysis for C<sub>138</sub>H<sub>115</sub>N<sub>11</sub>ClO<sub>6</sub>YbPd<sub>2</sub>: Calculated, %: C, 67.8; H, 4.7; Yb, 7.1; Pd, 8.7; Cl, 1.5; Found, %: C, 67.7; H, 4.7; Yb, 7.1; Pd, 8.9; Cl, 1.6. MS (MALDI), m/z: 2443 [(M+H)+].

**Lu-Pd<sub>2</sub>-1**, [LuPd<sub>2</sub>(1)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]. Elemental analysis for C<sub>138</sub>H<sub>115</sub>N<sub>11</sub>ClO<sub>6</sub>LuPd<sub>2</sub>: Calculated, %: C, 67.8; H, 4.7; Lu, 7.1; Pd, 8.7; Cl, 1.5; Found, %: C, 67.7; H, 4.9; Lu, 7.3; Pd, 8.9; Cl, 1.6. MS (MALDI), m/z: 2444 [(M+H)+].

The formation of lanthanide complexes

with **1** leads to changes in the shape, intensity, and position of the absorption spectra maxima (Table 1). When the Lu(III) ion is coordinated at the lower rim of the calix[4]arene component of **1**, the absorption spectra of the **Lu-1** complex change significantly, both in comparison with the ligand and the lutetium-containing complex of the initial calixarene **Lu-2**. In the UV region for the **Lu-1** complex, a broadened but not split band with a maximum at 280 nm and a second band at 312 nm are detected, which confirms the coordination of the lanthanide ion by phenolic groups. In this case, a bathochromic shift (5 nm) of the first band and a hypsochromic (8 nm) shift of the second band relative to the spectrum of the dicarboxy-calix[4]arene complex are observed.

Porphyrin-originated bands maxima and intensity in the spectrum of **Lu-1** (410–650 nm region) practically do not change compared to the ligand, which indicates a slight change in the position of the porphyrin substituents relative to each other in the complex compared to the free ligand. It should be noted that the

absorption spectra of complexes with ytterbium and lutetium ions coincide, which indicates their identical structure.

In the absorption spectrum of the **Lu<sub>2</sub>-1** complex some characteristic changes during the formation of metal porphyrinates were observed such as a bathochromic shift of the Soret band ( $\Delta\lambda = 7$  nm) compared to **1** as well as the presence of only two bands in the visible region instead of four in **1**. The absorption of the calix[4]arene component, in comparison with the ligand, does not undergo changes in complexes of this type.

4f-Luminescence excitation spectra of Yb(III) complexes appear to be similar to the absorption spectra of the corresponding compounds. The observed similarity indicates an intramolecular excitation energy transfer from the organic part of the complex molecule to the resonance levels of Yb(III) ions. However, in these objects it was interesting to trace changes not only in the 4f-luminescent characteristics of ytterbium-containing compounds, but also in the fluorescence and phosphorescence spectra of complexes with diamagnetic lutetium ions.

Table 1.

**Spectral-luminescent characteristics of homo- and heteronuclear complexes of Lu(III) (C=1·10<sup>-5</sup>M, DMF).**

| Compound                   | $\lambda_{\max}$ , nm / (lge)                                              | $\lambda_{fl}$ , nm | $E_s$ , cm <sup>-1</sup> | $\lambda_{phos}$ , nm | $E_f$ , cm <sup>-1</sup> |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| <b>1</b>                   | 274 (3.8), 410/417 (4.2/4.8), 515 (3.6), 550 (3.3), 590 (3.1), 644 (2.9)   | 650, 718            | 15 390                   | 845                   | 11 830                   |
| <b>Lu-1</b>                | 280(3.4), 312 (2.5), 418 (5.1), 516 (4.2), 552 (3.8), 591 (3.5), 648 (3.4) | 652<br>710          | 15 500                   | 845                   | 11 800                   |
| <b>Lu<sub>2</sub>-1</b>    | 278 (3.8), 425 (4.9), 557 (3.5), 595 (3.1)                                 | 648<br>715          | 15 400                   | 852                   | 11 700                   |
| <b>Lu-Cu<sub>2</sub>-1</b> | 279 (3.6), 312 (2.6), 416 (5.28), 541(4.23), 576 (3.53)                    | 610                 | 16 390                   | 820                   | 12 200                   |
| <b>Lu-Zn<sub>2</sub>-1</b> | 280 (3.3), 314 (2.5), 423 (5.24), 560 (4.26), 602 (3.90)                   | 602<br>656          | 16 600                   | 780                   | 12 800                   |
| <b>Lu-Pd<sub>2</sub>-1</b> | 280 (3.3), 312 (2.6), 415 (5.53), 517 (4.75), 563 (sh)                     | 562, 605            | 17 800                   | 685                   | 14 600                   |
| <b>Lu-2</b>                | 273 (3.6), 276 (3.5), 320 (2.6)                                            | 406                 | 24 600                   | 420                   | 23 800                   |
| <b>Lu-3</b>                | 425 (4.8), 557 (3.3), 597 (3.0)                                            | 624<br>682          | 16 000                   | 858                   | 11 700                   |

It should be noted that the ligand-centered luminescence from the calix[4]arene component is not observed in the spectrum of **Lu-1** complex. At the same time, fluorescence bands with maxima at 652 and 710 nm and low-temperature phosphorescence bands with a maxi-

mum at 845 nm, characteristic for the porphyrin macrocycle, were recorded. This fact is probably associated with the additional energy transfer from the triplet levels of the calix[4]arene component to the corresponding levels of porphyrinate substituents.

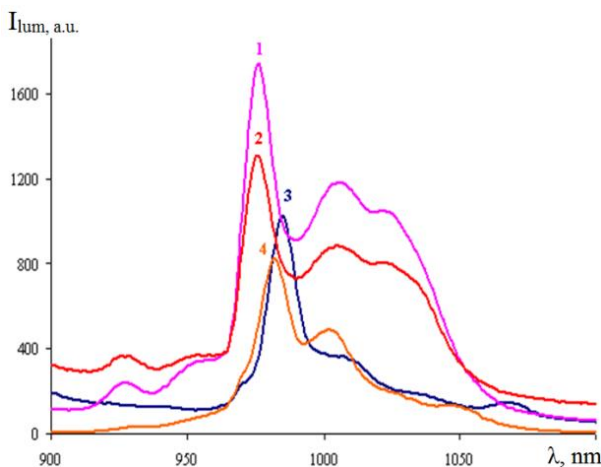


Fig. 3 – 4f-Luminescence spectra of **Yb<sub>2</sub>-1** (1), **Yb-3** (2), **Yb-1**(3) and **Yb-2** (4) ( $C_{Yb} = 1 \times 10^{-5} M$ , DMF, 278K).

The 4f-luminescence of the mononuclear complex **Yb-1** is 1.3 times more intense than that of a similar complex with calixarene. The maximum of the 4f-emission varies from 976 to 985 nm. When the complex is excited in Soret band (417–425 nm), a 4f-luminescent signal is detected, the intensity of which is very low.

Insignificant changes in the energies of singlet and triplet levels compared to **1** are revealed in the fluorescence and phosphorescence spectra of the binuclear complex **Lu<sub>2</sub>-1** (Table 1). However, it should be noted that the energies of the the excited singlet and triplet levels differ from the original “block” **Lu-3**. The values of the energy of the triplet levels of calix[4]arene ( $\sim 23800 \text{ cm}^{-1}$ ) and porphyrin ( $\sim 11700 \text{ cm}^{-1}$ ) are higher than the emitting level of ytterbium Yb(III) ( $^2F_{5/2}$ ,  $10300 \text{ cm}^{-1}$ ), which makes intramolecular energy transfer possible from the macrocyclic components of the complex to the lanthanide ion. In the IR region, due to the 4f-luminescence of Yb(III) ions, the energy transfer occurs in both mono-

nuclear and binuclear complexes (Table 2). When excited in Soret band, they lead to luminescence of **Yb<sub>2</sub>-1** almost twice as high as that of the original “block” **Yb-3** under similar conditions. Moreover, 4f-luminescence of the binuclear complex **Yb<sub>2</sub>-1** is observed upon 320 nm excitation, which is the band of the calix[4]arene “block”, and its intensity is almost the same as the signal excited in Soret band. Thus, it can be assumed that in this complex 4f-luminescence is sensitized not only by porphyrin, but also by calix[4]arene fragments.

Table 2.

**4f-Luminescent parameters of the homonuclear Yb(III) complexes ( $C=1 \cdot 10^{-5} M$ , DMF).**

| Complex                 | $\lambda_{\max}$ , nm | $\varphi$ |
|-------------------------|-----------------------|-----------|
| <b>Yb-1</b>             | 985, 1008, 1036       | 0.0032    |
| <b>Yb<sub>2</sub>-1</b> | 978, 1007, 1026       | 0.0047    |
| <b>Yb-2</b>             | 982, 1003, 1027       | 0.0028    |
| <b>Yb-3</b>             | 976, 1005, 1024       | 0.0042    |

In order to minimize the influence of OH- and CH-vibrations of solvent molecules, a series of solutions with different contents of deuterated solvent were studied. It was shown that with increasing of the concentration of DMSO- $d_6$  and DMF- $d_6$ , the luminescence intensity continuously grows up: more smoothly for the **Yb-1** complex (Fig. 4, a), while for **Yb<sub>2</sub>-1** a sharp increase in intensity is observed at DMSO- $d_6$  concentrations above 60 vol.% (Fig. 4, b). The use of deuterated solvents leads to an increase in the intensity of ytterbium 4f-luminescence by 5.5 and 2.3 times in DMSO- $d_6$  or by 3.6 and 2.0 times in DMF- $d_6$  for **Yb<sub>2</sub>-1** and **Yb-1**, respectively.

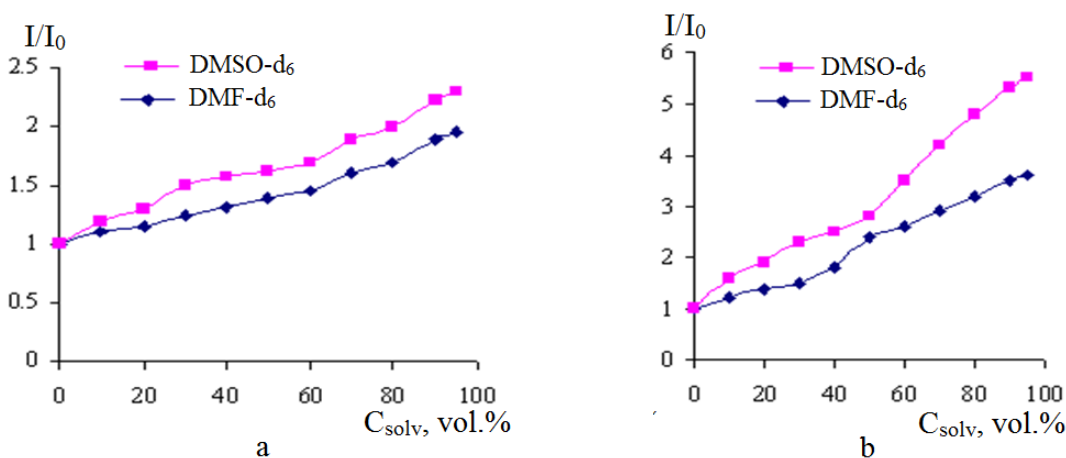


Fig. 4 – Plot of the intensity of 4f-luminescence of the complexes **Yb-1** (a) and **Yb<sub>2</sub>-1** (b) vs the content of deuterated solvents.

The formation of heteronuclear complexes with lanthanides and d-elements coordinated in porphyrin fragments was monitored by changes in the characteristic bands in the absorption spectrum. The parameters of the absorption spectrum (Table 1) of heteronuclear complexes strongly depends on the nature of the d-metal ion, which is caused by the formation of molecular orbitals from the coplanar ligand chromophore and a metal ion.

The absorption spectra of f-d-heteronuclear complexes and the spectra of corresponding d-porphyrates are very similar. The intensity of the Soret band increases, when d-metal ions are coordinated (Table 1). This fact indicates that the singlet levels in the molecule are highly populated and, as a consequence, more efficient molecular fluorescence and phosphorescence, as well as sensitized luminescence of lanthanide ions, are possible.

In the molecular fluorescence spectra of f-d complexes, bands were found in the region of 550–610 nm and 600–660 nm, corresponding to the 0–0 and 0–1 transitions. Due to the low

fluorescence intensity for copper (II) porphyrates, only the first transition was detected. The energy values of the triplet levels, as follows from the phosphorescence spectra, decrease from **Lu-Cu<sub>2</sub>-1** to **Lu-Pd<sub>2</sub>-1**.

4f-Luminescent properties have been studied for heterometallic compounds both in solid state and in solutions. For Yb(III)-Cu(II) complexes, it was not possible to detect 4f-luminescence in solution. Its absence is explained by the fact that the intersystem crossing conversion  $T_1 \rightarrow S_0$  in copper (II) porphyrinate has a very high probability (about  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), and the probability of transitions  $T_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$  for Yb(III) is in the range of  $10^8$ – $10^{10} \text{ s}^{-1}$  [14]. Thus, the process of luminescence sensitization becomes non-competitive: its probability is 2–4 orders of magnitude lower than the probability of the intercombination transition  $T_1 \rightarrow S_0$ .

In contrast to the copper-containing complex, in heteronuclear compounds of zinc and palladium it was possible to detect 4f-luminescence of Yb(III) in 975–985 nm region. In heteronuclear complexes with zinc, an increase

in 4f-luminescence of ytterbium is observed compared to mononuclear by 1.8 times, both in the solid sample and in solution ( $\phi_{4f} = 0.0058$ ), for palladium complexes the increase is slightly less by 1.4 times ( $\phi_{4f} = 0.0045$ ), which can be explained by the competition of two processes  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $\approx 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) and  $T_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $\approx 10^8 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ).

**CONCLUSIONS.** Calix[4]arenes covalently modified with porphyrin fragments are convenient polytopic molecular platforms for the preparation and study of homo- and heteronuclear f-d-complexes. In mononuclear complexes **Ln-1**, the lanthanide ion coordinates four oxygen atoms of the lower rim of calixarene and two oxygen atoms of the carbonyl groups of the substituents to form two five-membered metallocycles. In binuclear complexes **Ln<sub>2</sub>-1** lanthanide ions are coordinated along the macro ring of porphyrin fragments and are located on the periphery of the molecule. The coordination polyhedron of lanthanide ion in heteronuclear f-d complexes **Ln-M<sub>2</sub>-1** is formed by oxygen atoms: two from the phenolic groups of the lower rim of calix[4]arene and four from carboxymethoxy groups. The d-metal ions (Zn(II), Cu(II), Pd(II)) are coordinated along the periphery of the complex molecule in the porphyrinate rings. It has been shown that the coordination of the lanthanide ion along the lower rim of calix[4]arene has virtually no effect on porphyrin fluorescence, but sensitization of 4f luminescence occurs both with the participation of the calix[4]arene matrix and porphyrin fragments. It has been established that in heteronuclear complexes based on calix[4]arene-diporphyrin, the determining factor in the efficiency of 4f-luminescence sensitization is the nature of the d-metal. The maximum 4f-luminescence characteristics were found for Ln(III)–Zn(II) complexes.



**ACKNOWLEDGEMENT.** The work was carried out with the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget topic «New near-infrared luminescent materials based on modified tetrapyrrole and complex oxide compounds of d- and f-elements: synthesis, design, properties». The state registration number of the work is 0122U000415.

#### ГОМО- ТА ГЕТЕРОЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ Yb(III) ТА Lu(III) З КАЛІКС[4]АРЕНОМ, МОДИФІКОВАНИМ ПОРФІРИНОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ

Н. В. Русакова, О. В. Снурнікова,  
С. С. Смола, О. Ю. Коровін,  
О. В. Малінка, М. Ю. Русакова

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080,  
Україна;

<sup>2</sup>Одеський національний технологічний університет,  
вул. Канатна, 112, Одеса 65039, Україна;

<sup>3</sup>Одеський національний університет  
ім. І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна  
\*e-mail: natavrusakova@gmail.com

У цій роботі описано підходи до синтезу лантанідвмісних гомо- та гетероядерних комплексів із використанням 5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,27-дигідрокси-26,28-біс[(*N*-мезо-(*n*-амінофеніл)-мезо-трифенілпорфіринкарбоніл)метокси]-калікс[4]арену (**1**). Такий просторово задалегідь

організований калікс[4]ареновий макроцикл полегшує координацію катіонів лантанідів, впливаючи на структуру та аналітичний сигнал порфіринових замісників. У дослідженні використано дві стратегії синтезу, що призводять до одноядерних і гомобіядерних комплексів під впливом стеричних ефектів і змін у водневих зв'язках. У комплексах виявлено зміни в спектрах флуоресценції внаслідок внутрішньомолекулярної димеризації та водневих зв'язків під час утворення комплексу. Моноядерні комплекси (**Ln-1**) синтезовано в м'яких умовах, тоді як гомоядерні комплекси (**Ln<sub>2</sub>-1**) вимагають висококиплячих розчинників і специфічних умов реакції. Процедури синтезу детально описано. Структурні зміни під час комплексоутворення аналізували за допомогою ЯМР-спектрів. Спектри поглинання комплексів лантанідів демонструють зміщення максимумів, що відображають зміни координації з помітними варіаціями між моноядерними та гомобіядерними комплексами. Крім цього, гетероядерні сполуки з міддю (II), цинком (II) і паладієм (II) демонструють характерні моделі поглинання, що підкреслює роль іонів d-металів. Дослідження люмінесценції виявляють сенсibiliзацію 4f-люмінесценції як калікс[4]ареновими, так і порфіриновими фрагментами. Використання дейтерованих розчинників посилює інтенсивність 4f-люмінесценції, що вказує на вплив розчинника. Крім цього, досліджено характеристики 4f-люмінесценції як у твердому стані, так і в розчині для гетерометалевих сполук, та виявлено відмінності між комплексами, що містять мідь, і комплексами, що містять цинк/паладій. Результати дають достатньо повне уявлення про дизайн, синтез і спект-

ральні властивості цих комплексів, демонструючи їхнє потенційне застосування в різних галузях, а результати сприяють розумінню лантанід-порфіринових систем та їхніх координаційних властивостей.

**Ключові слова:** лантаніди, комплекси, калікс[4]арен, порфірин, синтез, люмінесценція.

## REFERENCES

1. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39**: 189–227. <https://doi.org/10.1039/B905604C>.
2. Shubham R., Neelanjana B., Souravi B., Ikram H., Bing G. Recent progress in NIR-II fluorescence imaging-guided drug delivery for cancer theranostics. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2023. **197**: 114821. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2023.114821>.
3. Guillou O., Daiguebonne C., Calvez G., Bernot K. A long journey in lanthanide chemistry: from fundamental crystallography studies to commercial anti counterfeiting taggants. *Acc. Chem. Res.* 2016. **49**(5): 844–856. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00058>.
4. Shibasaki M., Sasai H., Arai T., Iida T. Heterobimetallic asymmetric catalysts. Developments and applications. *Pure Appl. Chem.* 1998. **70**: 1027–1034. <https://doi.org/10.1351/pac199870051027>.
5. Mamedov I., Parac-Vogt T.N., Logothetis N.K., Angelovski G. Synthesis and characterization of dinuclear heterometallic lanthanide complexes exhibiting MRI and luminescence response. *Dalton Trans.*, 2010. **39**: 5721–5727. <https://doi.org/10.1039/B925556G>.
6. Ludwig R. Calixarenes for biochemical recognition and separation. *Microchim. Acta.* 2005. **152** (1–2): 1–19. <https://doi.org/10.1007/s00604-005-0422-8>.
7. Baldini L., Ballester P., Casnati A., Gomila

- R.M., Hunter C.A., Sansone F., Ungaro R.J. Molecular acrobatics: self-assembly of calixarene-porphyrin cages. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. **125**(46): 14181–14189. <https://doi.org/10.1021/ja036758a>.
8. Di Costanzo L., Geremia S., Randaccio L., Purrello R., Lauceri R., Sciotto D., Gulino F.G., Pavone V. Calixarene–porphyrin supramolecular complexes: pH-tuning of the complex stoichiometry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. **40**: 4245–4247. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20011119\)113:22%3C4375::AID-ANGE4375%3E3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20011119)113:22%3C4375::AID-ANGE4375%3E3.0.CO;2-Y)
9. Semenishyn N., Rusakova N., Smola S. Lanthanide-porphyrins and lanthanide-phthalocyanines: development of stable and effective infrared 4f-emissive compounds. *Ukr. Chem. J.* 2023. **89**(4): 73–89. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.04.2023.73-89>.
10. Dudic M., Lhotak P., Stibor I., Lang K., Proskova P. Calix[4]arene-porphyrin conjugates as versatile molecular receptors for anions. *Org. Lett.* 2003. **5**(2): 149–152. <https://doi.org/10.1021/ol027175t>.
11. Kajiwarra T., Katagiri K., Hasegawa M., Ishii A., Ferbinteanu M., Takaishi S., Ito T., Yamashita M., Iki N. Conformation-controlled luminescent properties of lanthanide clusters containing n-tert-butylsulfonylcalix[4]arene. *Inorg.Chem.* 2006. **45**(13): 4880–4882. <https://doi.org/10.1021/ic060397t>
12. Wong W.-K., Zhang L., Wong W.-T. Synthesis and crystal structures of cationic lanthanide (III) monoporphyrinate complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999. **4**: 615–622. <https://doi.org/10.1039/A809696A>.
13. He H., Sykes A.G., May P.S., He G. Structure and photophysics of near-infrared emissive ytterbium(III) monoporphyrinate acetate complexes having neutral bidentate ligands. *Dalton Trans.* 2009. **36**: 7454–7461. <https://doi.org/10.1039/B909243A>.
14. Venchikov V.Y., Tsvirko M.P. Determination of intramolecular energy-transfer efficiency in ytterbium chelates. *J. Appl.Spectrosc.* 2000. **67**: 745–750. <https://doi.org/10.1007/BF02681315>.

Стаття надійшла 10. 09. 2023.

# ВАСИЛЬ ПЕХНЬО

**Василь Іванович Пехньо, яскраво проживши життя, закінчив свій земний шлях 20 січня 2024 року через несподівану зупинку серця. Пішов від нас вчений, справжня людина, пішов у розквіті творчих сил.**

Пехньо Василь Іванович – академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, широко відомий вчений в галузі неорганічної хімії та хімії комплексних сполук, металів платинової групи, біометалів та золота. Заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України, директор Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України.



Василь Іванович Пехньо народився 7 серпня 1952 року в с. Чинадієво Закарпатської області. У 1974 році закінчив із відзнакою Ужгородський державний університет і з 1979 року і дотепер працював в Інституті загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, де пройшов шлях від інженера до директора Інституту. У 1982 році він захистив кандидатську, а у 1997 – докторську дисертації. У жовтні 2001 року його було обрано завідувачем відділу хімії комплексних сполук рідкісних елементів. Багато років був заступником директора з наукової роботи, а з 2017 – директором Інституту, очолював наукову раду Відділення хімії НАН України з проблеми «Неорганічна хімія», був головним редактором «Українського хімічного журналу», займався освітньою роботою.

В. І. Пехньо – один із найбільш успішних представників наукової школи хіміків академіка НАН України С. В. Волкова. Він активно поєднував дослідження різних напрямів фізико-неорганічної та органічної, координаційної і медичної хімії, технічної і нанохі-

мії. Його ім'я як хіміка-неорганіка з роками стало широко відомим науковій спільноті не тільки в нашій країні, а й за кордоном. Наукові праці і досягнення Василя Івановича з самого початку його перебування в Інституті стосувалися вельми актуальної проблеми – хімії простих та координаційних сполук дорогоцінних, низки кольорових металів та металоїдів у водних, неводних, розтоплених розчинниках-реагентах.

Тематика досліджень, яка пов'язана з хімією координаційних сполук у неводних розчинниках, особливо в молекулярних розплавах – галогенідах халькогенів, а також із синтезом, вивченням будови і практичним використанням галогенхалькогенідних комплексних сполук, у тому числі благородних, рідкісних і розсіяних металів, була значно розвинута у роботах співробітників Інституту, зокрема, у наукових працях С. В. Волкова, З. А. Фокіної, В. І. Пехньо. Технологічний напрям рідкофазного хлорування для перероблення руд і концентратів низки металів був традиційним для Інституту, а у 1975 році

перепрофілюваний С. В. Волковим на фундаментальні дослідження халькоген-галогенідних координаційних сполук золота, платинових та інших металів. У 70–80-х роках минулого століття значно виріс попит на платинові метали, золото і рідкісні елементи та їхні сполуки у зв'язку з розвитком електронної техніки, медицини, де використання їх вважалося перспективним завдяки цінним фізико-хімічним або біологічним властивостям. У роботах вищезазначених авторів вперше було досліджено реакції взаємодії платини, осмію, іридію, а також їхніх хлоридів та оксидів із хлоридами сірки, селену та телуру; отримано низку невідомих раніше координаційних сполук; сучасними методами аналізу розшифровано їхній склад і будову, встановлено індивідуальність синтезованих сполук і кристалографічні параметри. На підставі одержаних результатів вивчено можливість використання хлоридів сірки у процесах рідиннофазного безводного низькотемпературного хлорування концентратів платинових металів та їхнє концентрування з метою подальшого виділення цінних продуктів. Апробацію проведено на різних промислових пробах концентратів, які містили у своєму складі платину та інші дорогоцінні складові. Запропонований метод розкладання має деякі переваги перед промисловим, бо процес відбувається за нижчих температур, без додавання хлору у вигляді газу. Значна частина одержаних результатів стала підґрунтям для кандидатської дисертації «Синтез, дослідження халькогенхлоридних комплексів осмію, іридію та платини», яку Василь Іванович захистив у 1982 році.

Продовжуючи розвивати цей напрям, В. І. Пехньо й далі займався розробленням цілеспрямованого синтезу халькогенхлоридних комплексів платинових металів, дослі-

дженням їхніх властивостей та особливостей будови для більш глибокого пізнання нового класу сполук платиноїдів, а також розробленням методів сольватохімічного перероблення сировини платинових металів. І саме ці дослідження узагальнено у дисертації «Халькогенхлоридні комплекси платинових металів (синтез, будова, властивості, використання)» на здобуття ступеня доктора хімічних наук, успішно захищеної у 1997 році.

У 2001 році Василь Іванович очолив відділ хімії комплексних сполук Інституту. Тематика наукових досліджень, над якою працювали у відділі під його керівництвом і яка має майбутнє, є соціальною і направлена на вирішення актуальних проблем сьогодення.

Останні 10–15 років В. І. Пехньо разом із колективом співробітників та колегами інших наукових установ НАН України, вищих навчальних закладів, Академії медичних наук України та зарубіжними науковцями спрямовував свої зусилля на дослідження хімії сполук медичного призначення, де отримано вагомі результати. Ці роботи направлено на конструювання, синтез нових біологічно активних координаційних сполук – основи медичних засобів лікування найбільш поширених захворювань у світі – онкологічних, серцево-судинних, тканин 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 результаті проведених досліджень отримано цілу низку нових біологічно активних координаційних сполук, які за експериментальними даними є перспективними при лікуванні певних

онкологічних, серцево-судинних та інших захворювань.

В. І. Пехньо – співавтор і автор численних наукових праць – понад 250 наукових статей, опублікованих у провідних вітчизняних та зарубіжних виданнях, 37 авторських свідоцтв, патентів на винаходи. Він – редактор біобібліографії академіка С. В. Волкова (2005 р). Пехньо В. І. брав активну участь у науково-педагогічній діяльності і за його керівництва захищено 1 докторську та 7 кандидатських дисертацій. Наукову діяльність він плідно поєднував з педагогічною роботою, упродовж тривалого часу очолював кафедру інформаційних технологій, читав курс лекцій студентам у Мукачівському державному університеті МОН України.

Обіймаючи посаду заступника а потім і директора Інституту, В. І. Пехньо дуже ретельно виконував значну науково-організаційну роботу, був членом, а впродовж останніх 7 років – головою наукової ради ВХ НАН України з проблеми «Неорганічна хімія», головою спеціалізованої ради із захисту кандидатських та докторських дисертацій при ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, членом редколегії та головним редактором «Українського хімічного журналу». У 2021 році він доклав чимало зусиль для того, щоб гідно відмітити 90-ту річницю створення Інституту; був головним редактором ювілейного науково-популярного видання «Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України на рубежі тисячоліть 1931–2021». Не так давно, а саме 15 грудня 2023 року, Василь Івано-

вич взяв участь в інформаційно-комунікаційній програмі «Про науку. Компетентно», в якій мав розмову з ведучим – академіком НАН України Володимиром Семиноженком, про актуальні питання, над вирішенням яких на сьогодні працюють вчені-хіміки Академії, про досягнення неорганічної хімії для потреб медицини, роль хімії для економіки країни та життя кожної людини, про можливості використання наукових результатів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського.

За наукові здобутки, підготовку наукової зміни, педагогічну та організаційну діяльність Василя Івановича Пехньо було неодноразово нагороджено грамотами різного рівня, обрано спочатку членом-кореспондентом, а у 2021 році – академіком Національної академії наук України. Він (у складі авторського колективу) – лауреат Державної премії України та заслужений діяч науки і техніки України.

Ми віддаємо глибоку шану Василю Івановичу Пехньо за його наукову, організаційну та просвітницьку діяльність, особливо на посаді директора Інституту у важкі для нашої країни і нашої науки роки. Завдяки його діяльності як керівника і вченого Інститут залишається і на сьогодні на провідних позиціях серед хімічних інститутів країни.

Пам'ять про Василя Івановича – видатного вченого, доброзичливу і чесну людину, доброго товариша і, мабуть, головне – справжнього патріота рідного йому Інституту і своєї країни, залишиться в серцях його рідних, колег і друзів назавжди.