
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНОВИЧ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

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

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

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

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

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

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

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 12.09.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 92 экз. Заказ

МПП «Лино». 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 83
июль
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- БІЛОУС А.Г., ТОВСТОЛИТКІН О.І., СОЛОПАН С.О., ШЛАПА Ю.Ю., ФЕДОРЧУК О.П. Нано-розмірні оксидні магнетики: синтез, властивості, застосування 3
- МИЩЕНКО А.М. Квантово-хімічне дослідження основного і збудженого станів β -дикарбонільних комплексів лантану 25
- СЛИПКАНЬ А.В., КИТОВА Д.С., ШТЕМЕНКО О.В. Наночастки цирконій гідрофосфату як форма упаковки для диалогенотетра- μ -карбоксилатів диренію(III) 35

Фізична хімія

- В'ЮНОВ О.І., РЕШИТЬКО Б.А., БІЛОУС А.Г. Синтез і властивості напівпровідникового BaTiO_3 з колосальною величиною діелектричної проникності 42
- МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗИН Л.Х., ДАНИЛЬЦЕВ Б.І., КУЦЬКИЙ А.В., ПІРСЬКИЙ Ю.К. Законо-мірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом галію, індію та олова 51
- ДИКУН О.М., РЕДЬКО А.М., АНИЩЕНКО В.М., ІЛЬКЕВИЧ Н.С., РИБАЧЕНКО В.І., ЧОТІЙ К.Ю., ГРЕБЕНЮК Л.В. Спектроскопічне і квантово-хімічне вивчення основ Шиффа госсиполу 60

Содержание

Неорганическая химия

- БЕЛОУС А.Г., ТОВСТОЛЫТКИН А.И., СОЛОПАН С.А., ШЛАПА Ю.Ю., ФЕДОРЧУК А.П. Нано-размерные оксидные магнетики: синтез, свойства, применение 3
- МИЩЕНКО А.М. Квантово-химическое исследование основного и возбужденного состояний β -дикарбонильных комплексов лантана 25
- СЛИПКАНЬ А.В., КИТОВА Д.Е., ШТЕМЕНКО А.В. Наночастицы цирконий гидрофосфата как форма упаковки для диалогенотетра- μ -карбоксилатов дирения(III) 35

Физическая химия

- ВЬЮНОВ О.И., РЕШИТЬКО Б.А., БЕЛОУС А.Г. Синтез и свойства полупроводникового BaTiO_3 с колоссальной величиной диелектрической проницаемости 42
- МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗИН Л.Ф., ДАНИЛЬЦЕВ Б.И., КУЦЬКИЙ А.В., ПИРСКИЙ Ю.К. Закономерности гидролиза алюминия, активированного евтектическим сплавом галлия, индия и олова 51
- ДИКУН А.М., РЕДЬКО А.Н., АНИЩЕНКО В.Н., ІЛЬКЕВИЧ Н.С., РЫБАЧЕНКО В.И., ЧОТІЙ К.Ю., ГРЕБЕНЮК Л.В. Спектроскопическое и квантово-химическое изучение оснований Шиффа госсипола 60

Contents

Inorganic Chemistry

BELOUS A.G., TOVSTOLYTKIN A.I., SOLOPAN S.A., SHLAPA Yu.Yu., FEDORCHUK A.P. Nano-sized oxide magnets: synthesis, properties, application	3
MISHCHENKO A.M. Ab initio study of the ground and excited states of lanthanum β -dicarbonyl complexes	25
SLIPKAN A.V., KYTOVA D.E., SHTEMENKO A.V. Nanoparticles of zirconium phosphate as a form of packaging for dihalogenotetra- μ -carboxylates of dirhenium(III)	35

Physical Chemistry

V'YUNOV O.I., RESHYTKO B.A., BELOUS A.G. Synthesis and properties of semiconductor BaTiO_3 with a colossal dielectric permittivity	42
MANILEVICH F.D., KOZIN L.F., DANILTSEV B.I., KUTSYI A.V., PIRSKYY Yu.K. Regularities of hydrolysis of aluminum activated by eutectic alloy of gallium, indium and tin	51
DYKUN O.M., REDKO A.M., ANISHCHENKO V.M., ILKEVYCH N.S., RYBACHENKO V.I., CHOTIY C.Yu., GREBENIUK L.V. Spectroscopic and quantum chemical investigation of gossypol Schiff bases	60

УДК 54.057:544.226 – 546.654'42'711'723

А.Г.Білоус¹, О.І.Товстолиткін², С.О.Солопан¹, Ю.Ю.Шлапа^{1*}, О.П.Федорчук¹

НАНОРОЗМІРНІ ОКСИДНІ МАГНЕТИКИ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна² Інститут магнетизму НАН України та МОН України, просп. академіка Вернадського, 36-б, Київ, 03680, Україна* e-mail: yuliashlapa@ukr.net

Розглянуто умови синтезу і властивості наночастинок та плівок трьох типів оксидних магнетиків із структурами барій гексафериту, шпінелі та перовскіту. З'ясовано, що слабоагломеровані кристалічні частинки із структурою шпінелі утворюються вже в процесі синтезу, в той час як отримання кристалічних наночастинок із структурою барій гексафериту і перовскіту вимагає додаткової високотемпературної обробки. Показано, що синтезовані наночастинок і плівки можуть знайти широке використання на практиці, зокрема, в якості індукторів гіпертермії, при створенні на їх основі багатошарових систем, розробленні лівосторонніх середовищ, сегнето-феромагнітних шаруватих структур і композитних НВЧ-резонаторів.

Ключові слова: барій гексаферит, шпінель, перовскіт, наночастинок, плівки, гіпертермія, магнітокалоричний ефект, лівосторонні середовища, композитні НВЧ-резонатори.

ВСТУП. Значний науковий і практичний інтерес дослідників до феритів та споріднених оксидних сполук виник в 1950-х роках, оскільки вони почали широко використовуватися в галузях, які швидко розвивалися: радіо, телебачення, провідний телефонний зв'язок, комп'ютерні системи, мікрохвильові пристрої, і там, де феромагнітні сплави принципово не могли бути застосовані.

У феритів порівняно з феромагнітними сплавами більш ніж вдвічі менша величина намагніченості насичення. Однак вони мають ряд переваг порівняно з феромагнітними сплавами, зокрема, в них значно вищий питомий електричний опір. Тому ферити можна використовувати в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні при розробці сучасних систем зв'язку та радіолокації. Крім того, вони зазвичай мають значно нижчу ціну і вищу корозійну стійкість.

До кінця 1970-х – початку 1980-х років вважалося, що більшість проблем хімії і фізики феритів в основному вирішено. Тому зна-

чна частина дослідників, які займалися фундаментальними дослідженнями феритів, переорієнтувалася на вирішення інших наукових проблем. Однак до початку 2000-х років інтерес до феритів знову значно виріс, що було в основному пов'язано з успіхами в розробленні різних наноструктур на основі феритів (слабоагломеровані наночастинок, плівки, періодичні та багатошарові структури), які часто виявляли унікальні властивості. Крім того, почали активно розвиватися мобільні системи зв'язку, що працюють в НВЧ-діапазоні. Це потребувало розробки нових НВЧ-феритів, дослідження природи магнітних та діелектричних втрат, а також з'ясування шляхів впливу на них. З'явилися нові класи оксидних магнетиків, в яких проявлялися цікаві властивості, наприклад, ефект колосального магнітоопору [1]. Розвивалися нові методи синтезу епітаксійних плівок (метод імпульсного лазерного осадження та ін.), методи дослідження (електронна мікроскопія, силові мікроскопи) [2, 3]. З'ясувалося, що на-

но частинки деяких феромагнітних матеріалів можуть знайти застосування в медицині, зокрема, для підвищення чутливості методів діагностики (МРТ) [4], а також у терапії (для гіпертермії та цілеспрямованої доставки ліків) [5, 6].

Намагніченість та магнітна анізотропія наночастинок (у розрахунку на один атом) можуть бути помітно більшими, ніж для об'ємних матеріалів. У середині ХХ століття активно стала розроблятися теорія однодомених магнітних частинок [7, 8], а пов'язані з нею явища вивчалися експериментально [9, 10]. Ці дослідження виявили значне збільшення коерцитивної сили феромагнетика при переході від багатодоменого до однодоменого стану. Тому наноструктурні ферити можуть бути основою для створення постійних магнітів нового покоління. Анізотропні за формою (несферичні) наночастинки є цікавими для магнітного запису. Матеріал, який містить витягнуті (у формі голок) або плоскі (у формі дисків) частинки, легше піддається магнітному текстуруванню — впорядкуванню напрямків магнітних осей частинок. Це можна використовувати, наприклад, у системах зберігання інформації [11]. Крім того, несферичні частинки мають додаткове джерело магнітної анізотропії — анізотропію форми. Варто зазначити, що теорія синтезу анізотропних наночастинок не розроблена через відсутність методів керованої зміни форми наночастинок.

На сьогоднішній день розроблено багато методів синтезу різних видів наночастинок [12]. Більшість з них можна використовувати і для отримання наночастинок феритів. Значною особливістю синтезу останніх є вимога одержання наночастинок заданого розміру і форми. Часто поверхню наночастинок необхідно покривати різними матеріалами, щоб уникнути міжчастинкової взаємодії. Універсальних методів синтезу наночастинок феритів не існує. Вибір методу синтезу залежить від багатьох факторів, зокрема, від кристалічної структури, хімічного складу, необхідності досягнення потрібних електрофізичних властивостей (намагніченість насичення, величина коерцитивної сили, дисипація високочастотної енергії та ін.).

Дана робота присвячена синтезу і дослідженню властивостей слабоагломерованих наночастинок, плівок, періодичних та багатошарових систем на основі оксидних магнетиків трьох структурних класів (барій гексафериту М-типу, шпінельної структури та структури перовскіту) і оцінці перспективності їх практичного застосування.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез наночастинок барій гексафериту осадженням з водних розчинів та золь-гель методом. Для синтезу осадженням з водних розчинів як вихідні реагенти використовували водні розчини солей металів BaCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, а в ролі осаджувача — водні розчини амоніаку та амоній карбонату. На першому етапі на попередньо осаджений гідроксид заліза осаджували барій карбонат з водних розчинів солей у молярних співвідношеннях, які відповідають формулі $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Кристалічні наночастинки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ отримували після подальшої термообробки прекурсору при температурах 973–1273 К.

Для синтезу наночастинок барій гексафериту золь-гель методом у якості вихідних реагентів використовували водні розчини солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, в ролі гелеутворюючих агентів — лимонну кислоту та етиленгліколь. Суміш розчинів нагрівали при 363–373 К до утворення густого гелю протягом 48 год, потім проводили його піроліз при 473 К до отримання порошку прекурсору. Одержаний в результаті синтезу аморфний прекурсор піддавали термообробці при 400–1100 °С упродовж 2–4 год.

Золь-гель метод використовували і для утворення плівок з анізотропною формою часток. Плівки наносили методом “spin coating” на підкладки оксиду алюмінію ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і піддавали термообробці при 1000 °С.

Отримання наночастинок магнетиту Fe_3O_4 крихімічним методом та синтезом з обернених мікроемульсій. Для одержання наночастинок магнетиту крихімічним методом як вихідні реагенти було використано FeCl_3 , а в ролі осаджувача — натрій гідроксид NaOH . Розчин вихідних реагентів охолоджували рідким азотом; осадження проводили при інтенсивному перемішуванні. Наночастинки відділяли на постійному магніті та промивали бідистильованою водою. Утворений продукт ди-

спергували в етиловому спирті, до якого додавали олеїнову кислоту та перемішували при 50 °C протягом 2 год. Покриті олеїною кислотою наночастинки декантували на магніті, промивали етиловим спиртом та висушували на повітрі при 30–50 °C.

Для синтезу наночастинок магнетиту з обернених мікроемulsій використовували водний розчин FeCl_3 . Для приготування мікроемulsій як додаткові поверхнево-активні речовини (ПАР), що не беруть участі в утворенні міцел, застосовували циклогексан і бутиловий спирт; як диспергуюче середовище та розчинник — бідистильовану воду, а в ролі осаджувача — 25 %-й розчин аміаку. Поверхнево-активними речовинами слугували Triton X-100, Brij-35 та СТАВ. Мікроемulsію осаджувача додавали до мікроемulsії солей металів упродовж 1 год та при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці, з наступним нагрівом до 70 °C протягом 3 год. Осаджені наночастинки відділяли за допомогою центрифугування. Продукт промивали шляхом диспергування в етиловому спирті та дистильованій воді з наступним центрифугуванням.

Отримання наночастинок мanganіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ золь-гель методом та синтезом з обернених мікроемulsій. При синтезі наночастинок золь-гель методом вихідними реагентами були водорозчинні солі $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Необхідні мольні кількості солей розчиняли у бідистильованій воді і додавали до них гелеутворюючі добавки — етиленгліколь та лимонну кислоту. Отриману суміш нагрівали при 80 °C, перемішуючи, при цьому відбувалася поліестерифікація та утворювався полімерний гель. Піроліз проводили при 200 °C, в результаті отримали порошок прекурсору, який потім термообробляли при 800 °C.

При синтезі з обернених мікроемulsій вихідними реагентами були водні розчини солей $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Цетилтриметиламоній бромід (СТАВ), поліоксиетильований алкілфенол (Triton X-100) та додециловий етер поліетиленгліколю (Brij-35) використовували як поверхнево-активні речовини, циклогексан та *n*-бутанол — як додаткові ПАР, що не беруть участь в утворенні міцел. Розчин-

ником та диспергуючим середовищем виступала бідистильована вода, а осаджувачем — концентрований розчин NH_3 . Для синтезу даним методом було приготовано дві мікроемulsії (M1 та M2), які склалися з відповідної поверхнево-активної речовини (СТАВ, Triton X-100 або Brij-35), *n*-бутанолу та циклогексану як додаткових ПАР та водного розчину. В M1 водна фаза містила солі металів, а в M2 — розчин осаджувача NH_3 . По краплях до M1 додавали M2 протягом 1 год з подальшим перемішуванням суміші при 70 °C упродовж 1 год. Осаджені частинки відділяли центрифугуванням, а потім декілька разів промивали методом диспергування в ізопропіловому спирті та бідистильованій воді з подальшим центрифугуванням. Для отримання кристалічних наночастинок відповідні аморфні прекурсоры були піддані високотемпературній обробці при 800 °C протягом 2 год.

На основі синтезованих наночастинок Fe_3O_4 і $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ та 0.1 %-го водного розчину агарози розроблено магнітні рідини з необхідною концентрацією магнітної фази.

Епітаксійні плівки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) та $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) були вирощені при температурі 775 °C методом імпульсного лазерного осадження ($\lambda = 1248$ нм, відстань від мішені 8 см, густина енергетичного потоку складала 1.5 Дж·см⁻² для LCMO і 1.7 Дж·см⁻² для LSMO) на відполірований бік підкладки BaTiO_3 (001) (псевдокубічна) розмірами 4 мм×4 мм×0.5 мм, закріпленої в камері нагріву срібним тримачем. Перед напиленням підкладка була відпалена протягом 1 год при температурі 750 °C в атмосфері кисню при тиску 15 Па. Осадження плівки виконували після нагріву підкладки з швидкістю 5 °C/хв до 775 °C. Після осадження відпал був виконаний в атмосфері кисню з постійним тиском 55 кПа і зменшенням температури до 700 °C зі швидкістю 5 °C/хв. Потім ця температура витримувалася 30 хв і зменшувалася до кімнатної зі швидкістю 10.5 °C/хв.

Синтезовані наночастинки і плівки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі DRON-4 (CuK_α -випромінювання).

Розмір та морфологію частинок аналізували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу (ТЕМ) JEOL JEM-1400. Розподіл частинок за розмірами одержано з аналізу ТЕМ-зображень з використанням пакетів програм Image Tool 3 and OriginPro 8.5 SR1. При розрахунку розподілу частинок за розмірами ТЕМ-зображення аналізували відповідно до того, як описано в роботі [13].

Для визначення питомих втрат потужності (specific loss power SLP) у змінному магнітному полі зразки феромагнітних рідин поміщали у котушку (5 витків, 30 мм діаметром), що забезпечувала змінне (АС) магнітне поле з частотою 300 кГц і напруженістю до 9.5 кА/м. Вимірювання проведені за процедурою, описаною авторами [14]. SLP розраховували за формулою:

$$SLP = \frac{C_{Fluid} V_S}{m_{powder}} \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

де dT/dt — початковий нахил графіка залежності зміни температури від часу; C_{Fluid} та V_S — питома теплоємність та об'єм розчину відповідно; m_{powder} — маса магнітного матеріалу в рідині.

Морфологію поверхні епітаксійних плівок досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) Digital Instruments Nanoscope III. Параметр кристалічної ґратки і епітаксійності плівки вивчали методом дифракції рентгенівських променів з використанням випромінювання $K_{\alpha 1}$ лінії Cu на дифрактометрі з високою роздільною здатністю Philips X'Pert, у площині псевдо-кубічної ґратки.

Калориметричні дослідження чистих підкладок $BaTiO_3$ виконували на диференційному скануючому калориметрі TA Instruments DSC Q 2000 при швидкості зміни температури 10 К/хв. Вимірювання феромагнітного резонансу (ФМР) проведені з використанням спектрометра ELEXSYS E500 EPR (Bruker BioSpin GmbH, Germany) в X-діапазоні, з робочою частотою 9.44 ГГц в температурному інтервалі 171–210 К.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез наночастинок $BaFe_{12}O_{19}$, $(La,Sr)MnO_3$ і MFe_2O_4 ($M = Fe, Zn, Co, Mn, Ni$) та плівок $BaFe_{12}O_{19}$ При синтезі барій гексафериту із водних розчинів на першому етапі утворюється аморф-

ний осад, який характеризується відсутністю магнітного впорядкування. Після високотемпературної обробки цього осаду відбувається перехід у кристалічний магнітовпорядкований стан. Проте така обробка приводить до значної агломерації наночастинок (рис. 1, а).

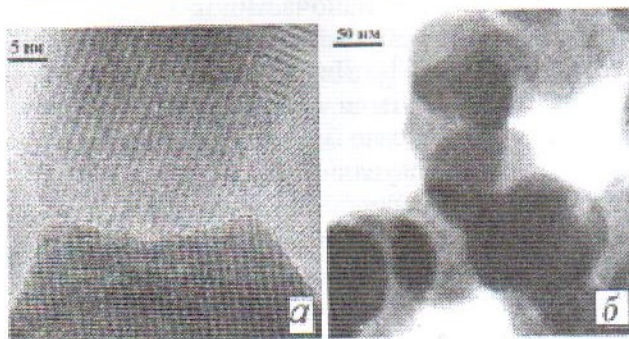


Рис. 1. а — Агломерація наночастинок барій гексафериту ($BaFe_{12}O_{19}$) після термообробки аморфного осаду, отриманого з водних розчинів; б — слабкоагломеровані наночастинок після термообробки аморфного осаду, в якому наночастинок утворюють тривірневу фрактальну структуру.

Вивчаючи методом малокутової дифрактометрії [15] фрактальну структуру, яку утворюють наночастинок в аморфному осаді, було виявлено, що вона сильно залежить від умов синтезу. Так, при певних умовах осадження (рН ≈ 4.5 – 4.7) частинки утворюють тривірневу фрактальну структуру $M \rightarrow M \rightarrow S$, де M — масовий фрактал, S — поверхневий фрактал. Після високотемпературної обробки такого осаду (1270 К) наночастинок не агломеруються і не спостерігається взаємодія між ними (рис. 1, б).

Використання золь-гель методу, а також зміна співвідношення деяких компонентів (СА/ЕГ від 1/3 до 1/5, СА — лимонна кислота, ЕГ — етиленгліколь) дозволили отримати наночастинок і плівки, де частинки мали значну анізотропію форми для створення систем магнітного запису (рис. 2) [16]. У той же час слабкоагломеровані наночастинок барій гексафериту з розмірами 60–65 нм (рис. 1, б) застосовують при лікуванні гнійних ран [17], у стоматології [18] та для гіпертермії [19, 20].

Отримані золь-гель методом плівки з анізотропною формою частинок мали товщину близько 200 нм і характеризувалися високою хімі-

чною однорідністю та наявністю анізотропії магнітних властивостей у напрямках вздовж і перпендикулярно до площини плівки (рис. 2, б) [21].

При синтезі наночастинок феромагнітних матеріалів $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ із структурою перовскіту золь-гель методом, який також вимагає високотемпературної обробки ($T = 873\text{--}1073\text{ K}$),

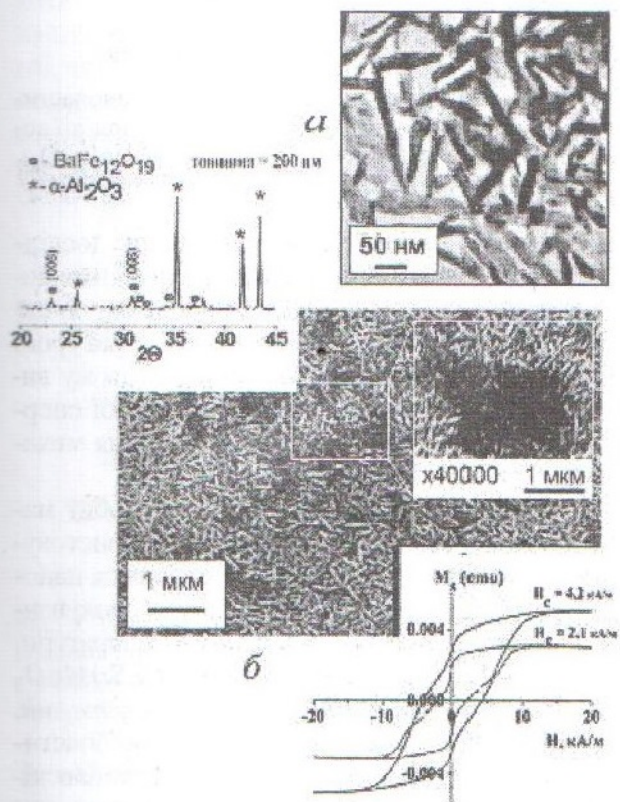


Рис. 2. Анізотропні наночастинки барій гексафериту ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), отримані золь-гель методом (а); морфологія поверхні, дані рентгенофазового аналізу і петлі гістерезису плівки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (б).

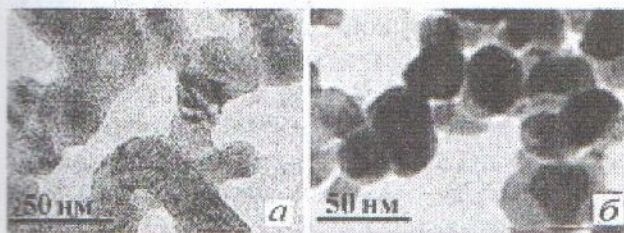


Рис. 3. Наночастинки $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовскіту, отримані золь-гель методом (а) та осадженням з обернених мікроемульсій (б). Термообробка при 1073 K .

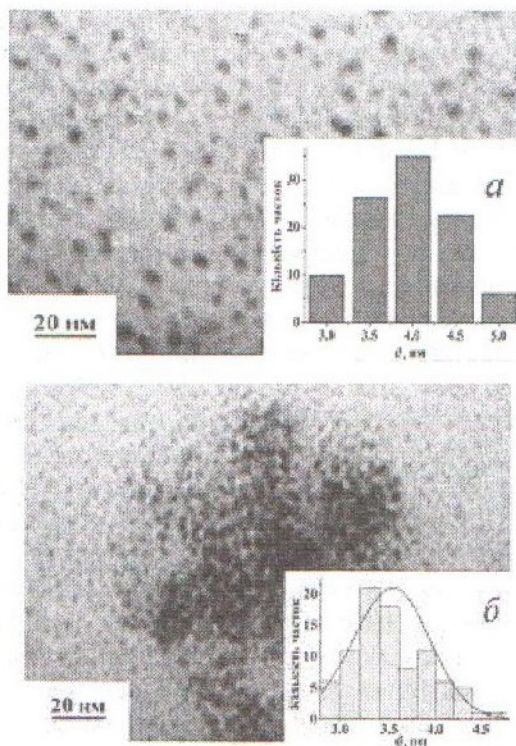


Рис. 4. Наночастинки матеріалів із структурою шпінелі Fe_3O_4 (а) і CoFe_2O_4 (б), отримані осадженням із мікроемульсій.

між частинками утворюються “місткові” зв’язки (рис. 3, а). У той же час при синтезі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ методом осадження з обернених мікроемульсій і подальшій термообробці утворюються слабкоагломеровані наночастинки (рис. 3, б).

На відміну від барій гексафериту ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) і матеріалів зі структурою перовскіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ кристалічні наночастинки зі структурою шпінелі (MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe, Zn, Co, Mn, Ni}$)) утворюються вже в процесі синтезу незалежно від методу (осадження з мікроемульсій [22], кріохімічний метод [23]). Були отримані слабкоагломеровані частинки із малими розмірами ($d = 4\text{--}5\text{ nm}$) (рис. 4, а, б). Це можна пояснити тим, що енергія кристалізації перовскітної структури $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ більш ніж на порядок вища від енергії кристалізації структури шпінелі [24, 25].

Синтез епітаксійних плівок $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ та $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Синтезовані епітаксійні плівки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ та $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

MnO_3 були гладкими, з локальною шорсткістю $\sim 0.5\text{--}1.0$ нм. Стрибоподібні зміни шорсткості зустрічалися на межі двійників BaTiO_3 (ВТО). Плівки LCMO мали товщину 342 нм, а плівки LSMO — 55 ± 5 нм. Дослідження показали, що плівки кристалізуються в структурі перовскіту, параметр кристалічної ґратки для обох плівок у напрямку, перпендикулярному до площини, дорівнював $3.81 \text{ \AA}$ (псевдокубічна індексация).

Властивості наночастинок $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ та MFe_2O_4 ($M - \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$). Дослідження показали, що синтезовані магнітні наночастинки зі шпінельною структурою і структурою перовскіту є однодоменими і в більшості випадків виявляють суперпарамагнітні властивості. За оцінками, критичний розмір переходу в однодомений стан для частинок із структурою шпінелі (Fe_3O_4) знаходиться в межах $70\text{--}126$ нм [26, 27], тоді як розміри однодомених частинок із структурою перовскіту $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ — біля 70 нм [28]. На залежностях намагніченості від температури, виміряних у слабкому магнітному полі, спостерігається максимум, а температуру, яка йому відповідає, називають температурою блокування T_b (рис. 5, а, б). При кімнатній температурі наночастинки характеризуються величиною коерцитивної сили, близькою до нуля.

Під дією зовнішнього магнітного поля наночастинки із структурою шпінелі, які характеризуються низькою температурою блокування, мають незначні величини питомих втрат енергії SLP (погано нагріваються в магнітному по-

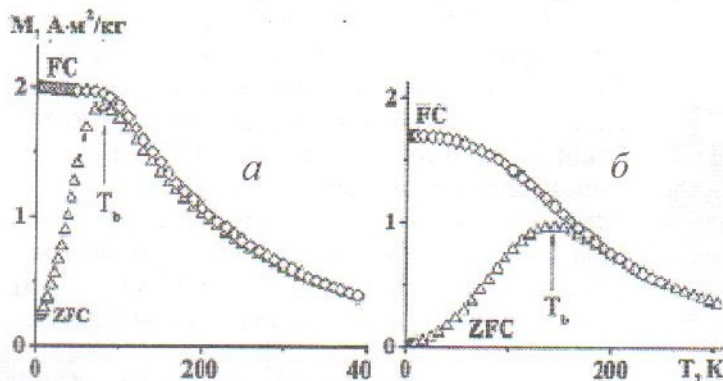


Рис. 5. Температурні залежності намагніченості (M) для наночастинок Fe_3O_4 (а) і CoFe_2O_4 (б), виміряні в різних режимах.

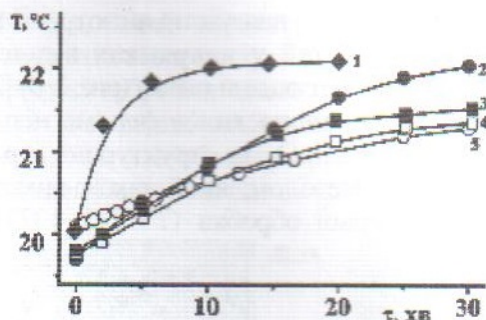


Рис. 6. Залежність температури нагріву наночастинок із шпінельною структурою від часу при дії зовнішнього змінного магнітного поля: 1 — ZnFe_2O_4 ; 2 — MnFe_2O_4 ; 3 — Fe_3O_4 ; 4 — CoFe_2O_4 ; 5 — NiFe_2O_4 .

лі) (рис. 6). Як показали теоретичні дослідження [29], ефективність нагріву магнітних наночастинок можна значно підвищити, якщо вони будуть характеризуватися температурою блокування, близькою до кімнатної. У цьому випадку збільшення поглинання магнітної енергії відбувається за рахунок підключення механізму Стонера–Вольфгарта [30].

Ці дані враховувалися при розробці магнітних наночастинок, які можна використовувати в гіпертермії. Зокрема, синтезувалися наночастинки феритів, у яких температура блокування спостерігалася біля кімнатної температури.

Застосування наночастинок $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ та Fe_3O_4 в якості індукторів гіпертермії. На основі синтезованих магнітних наночастинок із структурою шпінелі (Fe_3O_4), перовскіту $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ і водного розчину агарози розроблялися магнітні рідини [31]. Дослідження цитотоксичності, генотоксичності, антиоксидан-

тної і антивірусної активності наночастинок синтезованих матеріалів показали, що наночастинки Fe_3O_4 та $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ в концентраціях $0.1\text{--}1$ мг/мл не проявляють будь-якої генотоксичної дії. На відміну від золю наночастинок Fe_3O_4 , золь $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ виявляє антиоксидантну дію при концентраціях від 0.65 до 5.0 мг/мл: відсоток живих клітин складав від 94 до 109% відповідно. Отримані дані вказували на те, що наночастинки Fe_3O_4 та $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ проявляють антивірусну дію [32].

Дослідження можливості вико-

ристання магнітної рідини на основі синтезованих наночастинок із шпінельною (Fe_3O_4) і перовскітною ($(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$) структурами в якості індукторів гіпертермії та методики застосування цих рідин описані в роботах [31, 33]. Було показано, що використання магнітної рідини з наступною дією магнітного поля (частота 100–400 кГц) дозволяє зупинити ріст пухлини, в той час як пухлина без введення магнітної рідини і дії магнітного поля швидко росте (рис. 7). Одержані результати вказують на перспективність застосування цих рідин.

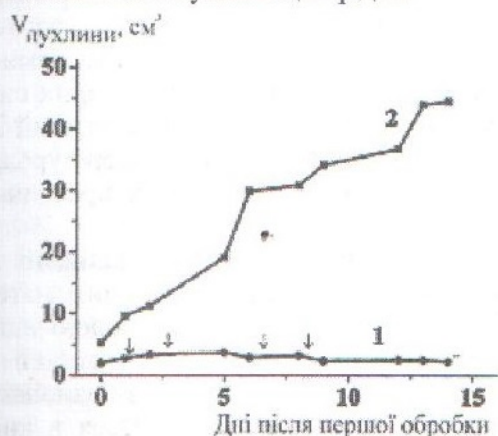


Рис. 7. Ріст карциноми Герена з часом після комбінованої терапії магнітними частинками і дією змінного магнітного поля (двічі) (1), порівняно з ростом необробленої пухлини (2) [32].

Можливі технічні використання наноструктур на основі оксидних магнетиків.

Лівосторонні середовища. Незвичайні властивості матеріалів з від'ємним показником заломлення були передбачені теорією ще наприкінці 70-х років і такі матеріали були названі лівосторонніми середовищами [34]. Одним із важливих наслідків наявності одночасно від'ємних значень діелектричної та магнітної проникностей є поява додаткових важелів керування поведінкою електромагнітних хвиль, що розповсюджуються через такі середовища. Повідомлення про успішні експерименти в напрямку створення лівосторонніх середовищ почали з'являтися з 2000 року. Так, Smith та інші [35] повідомили про експериментальне виявлення лівосторонніх властивостей у тривимірних ґратках, що складаються з провідних

кілець та стержнів. У 2005 році було теоретично показано [36, 37], що така поведінка може спостерігатися в багатошарових наноструктурах немагнітний метал—магнетик, де в якості магнетика запропоновано використання оксидів марганцю із структурою перовскіту [38].

Науковий інтерес до вивчення лівосторонніх середовищ пояснюється перспективою їх використання в НВЧ-технологіях, зокрема, при виготовленні електронно-керованих пристроїв ГГц і ТГц-діапазонів. Основна проблема реалізації цього завдання — створення лівосторонніх середовищ, в яких параметрами матеріалів можна було б легко керувати.

Одним із перспективних об'єктів для створення на його основі лівосторонніх середовищ є манганіти лантану—стронцію зі структурою перовскіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. З одного боку, при переході із феромагнітного стану в парамагнітний змінюється характер провідності з металічного на напівпровідниковий. Матеріали з металічним характером провідності в НВЧ-діапазоні можуть проявляти від'ємні значення діелектричної проникності. З іншого боку, наявність феромагнітного стану дозволяє реалізувати ефект феромагнітного резонансу в НВЧ-діапазоні, при якому в певному інтервалі значень магнітних полів можливі від'ємні значення магнітної проникності. Тому, використовуючи манганіти лантану—стронцію із структурою перовскіту, можна очікувати, що в певному діапазоні НВЧ-частот і значень зовнішнього магнітного поля реалізується лівостороннє середовище. Таке середовище було реалізоване на основі системи, що складалася з фотонного кристалу, в кінці якого розміщувалася кераміка (пластина на основі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$) (рис. 8). Одномірний фотонний кристал був побудований із 6 подвійних комірок, кожна з них складалася з шару полістиролу і кварцу. Було встановлено, що ця система проявляє властивості лівостороннього середовища в діапазоні 24–32 ГГц і при величині магнітного поля $H = 7150$ Ерстед [39].

Було показано [40], що виготовлена на основі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ призма, що розміщувалась в НВЧ-тракті (рис. 9), і на яку діє постійне магнітне поле, заломлює електромагнітну хви-

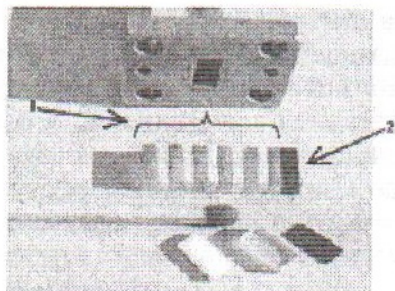


Рис. 8. Структура, що досліджувалася в роботі [39]: фотонний кристал (1) і $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ плівка (2). Фотонний кристал: 6 шарів тефлону ($D = 1.1$ мм) і 6 шарів кварцу ($D = 1.9$ мм).

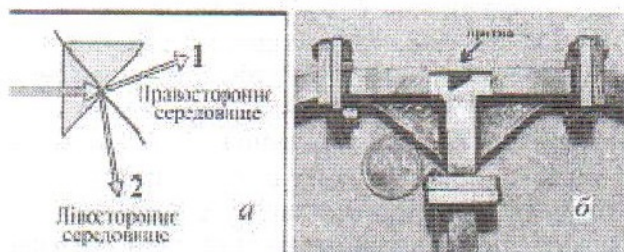


Рис. 9. Заломлення електромагнітної хвилі при її переході через призму, виготовлену на основі правостороннього (1) і лівостороннього (2) середовищ (а); установка для демонстрації лівосторонніх властивостей призми, виготовленої з $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (б) [40].

лю в тому напрямку, який відповідає лівосторонньому середовищу (при розповсюдженні променя із лівостороннього середовища в повітря, падаючий і заломлений промінь знаходяться по один бік від нормалі до площини розділу (рис. 9, а), на відміну від звичайного правостороннього середовища). Цей експеримент є прямим підтвердженням того, що матеріали (кераміка, плівки) на основі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ в НВЧ-діапазоні і при дії відповідного зовнішнього магнітного поля поведуть себе як лівосторонні середовища.

Феромагнітні-сегнетоелектричні композитні структури. Феромагнетики, сегнетоелектрики і сегнетоеластики, незважаючи на різну природу фазових переходів, що відбуваються в них, демонструють цілий ряд подібних властивостей, а саме виникнення доменів, аномалії фізичних властивостей в області фазових переходів, наявність гістерезису. Кристалічні тверді тіла, в яких одночасно існують

хоча б два з трьох типів упорядкування — феромагнітне, сегнетоелектричне або сегнетоеластичне, називаються мультифероїками [41, 42]. Матеріали, в яких одночасно проявляється магнітне та електричне впорядкування, називаються сегнетомагнетиками [43, 44]. В цьому випадку з'являється можливість за допомогою електричного поля керувати магнітними властивостями сегнетомагнетиків і навпаки.

Численні дослідження показали, що в однофазних сегнетомагнітних системах сегнетоелектричні і магнітні властивості проявляються слабо, і максимальний прояв кожного впорядкування спостерігається в різних температурних діапазонах. Тому в однофазних системах магнітоелектричний ефект незначний і виявляється часто при низьких температурах, що суттєво обмежує можливості їх практичного використання.

В основному ці недоліки викликані тим, що в однофазних сегнетомагнітних матеріалах існує несумісність між природою виникнення сегнетоелектричних властивостей (які супроводжуються прагненням до заповнення d -орбіталей атомів, що знаходяться в кисневих октаедрах, і приводить до їх зміщення з центральних позицій) та утворенням магнітних моментів (які є результатом частково незаповнених d -орбіталей) [45]. Це привело до того, що в 1980—1990 роках інтерес до цих матеріалів почав зменшуватися.

Останнім часом знову виник інтерес до мультифероїків, що пояснюється рядом факторів. По-перше, в 2000 році Н.А.Хілл (нині Н.А.Спалдін) опублікувала теоретичну роботу [46], в якій були розглянуті умови одночасного існування сегнетоелектричних і феромагнітних властивостей. Зокрема, вона показала, що такий стан може спостерігатися дуже рідко. По-друге, було розроблено нове обладнання як для синтезу (отримання епітаксійних плівок), так і для дослідження складних композитних структур (електронна мікроскопія високої роздільної здатності). По-третє, ведеться активний пошук ефективних матеріалів для запису і зберігання інформації, і магнітоелектричні матеріали в цьому плані можуть представляти певний інтерес. Все це да-

ло новий імпульс до розвитку досліджень мультифероїків. Автором роботи [47] висловлена ідея, що намагніченість і електрична поляризація можуть незалежно записувати інформацію в мультифероїках.

Наявність зв'язку між магнітною і електричною підсистемами в сегнетомагнетиках може, в принципі, дозволити електричний запис і магнітне зчитування інформації. Виглядає привабливим використовувати сегнетоелектричну оперативну пам'ять (FeRAM) і магнітне зберігання даних, уникаючи проблем, пов'язаних з читанням FeRAM і створенням великих локальних магнітних полів, необхідних для запису інформації. В зв'язку з цим мультифероїки можуть представляти значний інтерес для запису і зберігання інформації, але для цього необхідно підвищити величини магнітоелектричного ефекту (МЕ).

Як показують результати досліджень останніх років, МЕ-ефект в композитних структурах істотно вище порівняно з однофазними мультифероїками. Тому сьогодні спостерігається відродження інтересу до дослідження МЕ-ефекту в композитних структурах.

При створенні багатошарових структур на основі сегнетоелектричних і феромагнітних шарів як сегнетоелектричну фазу, як правило, використовують п'єзоматеріали [48–50]. Ми вперше запропонували як сегнетоелектричну фазу застосовувати матеріали, в яких проявляється ефект позитивного температурного коефіцієнта опору (ПТКО). В цьому випадку не виключається взаємодія електричних і магнітних властивостей з двох причин. По-перше, матеріали з ПТКО є напівпровідниками *n*-типу, в той час як феромагнітні матеріали, наприклад, на основі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, в певній області температур є напівпровідниками *p*-типу. Тому на границі поділу ПТКО/ $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ повинна утворюватися область об'ємного заряду, чутлива до зовнішнього електричного поля. По-друге, ПТКО-ефект у сегнетоелектричній фазі забезпечує високу чутливість властивостей багатошарової системи до дії електричного поля.

Для отримання плівок методом трафаретного друку попередньо синтезували золь-гель

методом дрібнодисперсний порошок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ [51]. При приготуванні гомогенного колоїдного розчину для нанесення плівок використовували синтезовані наночастинки і етиленгліколь як колоїдний розчин. Плівку $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ наносили на підкладки товщиною 200 мкм методом трафаретного друкування з наступною термообробкою при температурі 1440 К протягом 2 год. В якості підкладок застосовували кераміку на основі легovanого барій титанату, який характеризується наявністю ефекту ПТКО. Отримана багатошарова конструкція приведена на рис. 10.

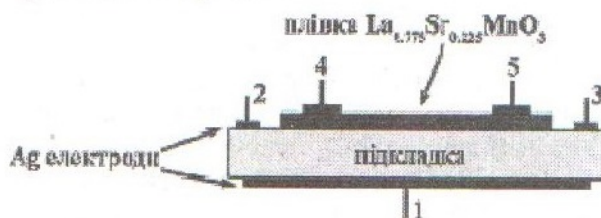


Рис. 10. Структура на основі плівки $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, нанесеної на підкладку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$: 1, 2, 3 — електроди, нанесені на підкладку; 4, 5 — нанесені на плівку.

При подачі електричної напруги на сегнетоелектрик між електродами 1 і 2 відбувається зсув температури магнітного фазового переходу в плівці $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, а також зниження її електричного опору (рис. 11). Такі закономірності можна пояснити чутливістю легovanого барій титанату до зовнішнього електричного поля і наявністю магнітоелектрич-

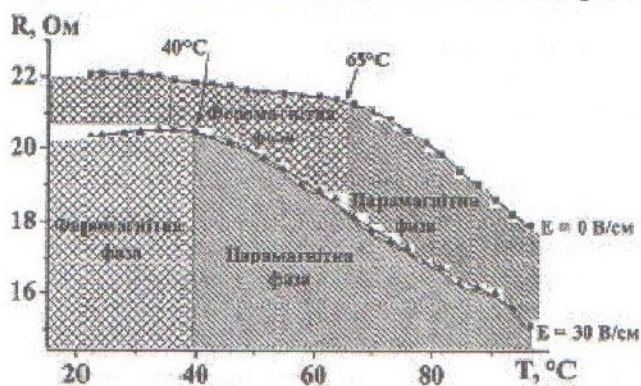


Рис. 11. Залежність електричного опору плівки $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, нанесеної на підкладку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, від температури при дії зовнішнього електричного поля.

ного зв'язку між шаром сегнетоелектрика, в якому проявляється ПТКО-ефект, і шаром манганіту $(La, Sr)MnO_3$. Дані дослідження вперше виявили можливість керування властивостями феромагнітної плівки, нанесеної на сегнетоелектричну підкладку, яка характеризується ефектом ПТКО [52].

Магнітокеровані композитні елементи на основі діелектричний резонатор — плівка фериту. При розробці радіофільтрів, твердотільних генераторів, діелектричних антен, які широко використовуються в сучасних системах зв'язку, важливу роль відіграють високодобротні, термостабільні діелектричні резонатори [53, 54]. Діелектричні резонатори розробляють на основі матеріалів, які в діапазоні надвисоких частот (НВЧ) характеризуються підвищеними значеннями діелектричної проникності ($\epsilon \sim 20\text{--}100$), низькими діелектричними втратами ($\text{tg}\delta \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$) і високою температурною стабільністю електрофізичних властивостей (температурний коефіцієнт діелектричної проникності $TK\epsilon \sim 10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [55]. Упродовж останніх десятиліть було прикладено багато зусиль для розробки матеріалів, які б задовольняли вимогам діелектричних резонаторів [56].

Один із недоліків високодобротних діелектричних резонаторів — неможливість зміни їхніх властивостей зовнішніми полями. Проте використання діелектричних резонаторів, характеристиками яких можна керувати зовнішнім полем, дозволило б значно розширити функціональні можливості НВЧ-приладів. Зокрема, це дозволило б узгоджувати характеристики зі спектром вхідного сигналу або ж динамічно змінювати спектр вихідного.

Відомо, що діелектричні резонатори на основі феромагнітних матеріалів дозволяють змінювати резонансну частоту під дією магнітного поля [57]. Проте вони характеризуються значними магнітними втратами, що утруднює їх використання при розробці сучасних систем зв'язку. Одним із можливих шляхів вирішення цієї проблеми є розробка композитних резонансних елементів, які б включали діелектричний резонатор на основі високодобротного, термостабільного НВЧ-матеріалу і

феромагнітної плівки, яка б наносилась на діелектричний резонатор. При цьому необхідно знайти оптимальні співвідношення між розмірами діелектричного резонатора, який повинен забезпечити необхідну діелектричну добротність ($Q = 1/\text{tg}\delta$) і термостабільність електрофізичних властивостей, у той час як плівка на основі феромагнітного матеріалу забезпечить керування властивостями композитного резонатора зовнішнім магнітним полем, не вносячи помітних діелектричних втрат.

Теоретичні розрахунки показують можливість створення резонансних композитних структур діелектричний резонатор—плівка на основі фериту, властивостями яких можна керувати через зовнішнє магнітне поле [57]. Проте необхідно знайти оптимальні співвідношення між розмірами діелектричного резонатора і об'ємом феритової плівки. З одного боку, зі збільшенням об'єму феритової плівки є можливість збільшити величину зсуву резонансної частоти під дією магнітного поля. З іншого — зі збільшенням об'єму магнітної плівки зменшується добротність композитного резонатора.

Діелектричні резонатори були виготовлені на основі бар'єрних тетрагідратитанату, який характеризувався високими діелектричними характеристиками в НВЧ-діапазоні ($\epsilon = 35$, $TK\epsilon \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $Q = 6000$). На діелектричний резонатор наносили плівки фериту нікелю зі структурою шпінелі методом графаретного друку із попередньо синтезованих наночастинок.

Резонансні криві для композитного резонансного елементу при різних значеннях прикладеного зовнішнього магнітного поля, а також при поширенні хвилі у протилежних напрямках (S_{21}), представлені на рис. 12. Композитний резонатор складався із діелектричного резонатора (діаметр 6.45 мм і висота 1.7 мм) та плівки фериту нікелю (товщиною 100 нм). Як показали дослідження, композитний резонансний елемент демонструє значну невзаємність передавальних характеристик у прямому і зворотному напрямку (до 40 дБ). Для порівняння, існуючі на ринку вентиля пропонують розв'язку до 30 дБ.

Як показано на рис. 13, під дією магнітного поля зсув частоти складав 29 МГц на ча-

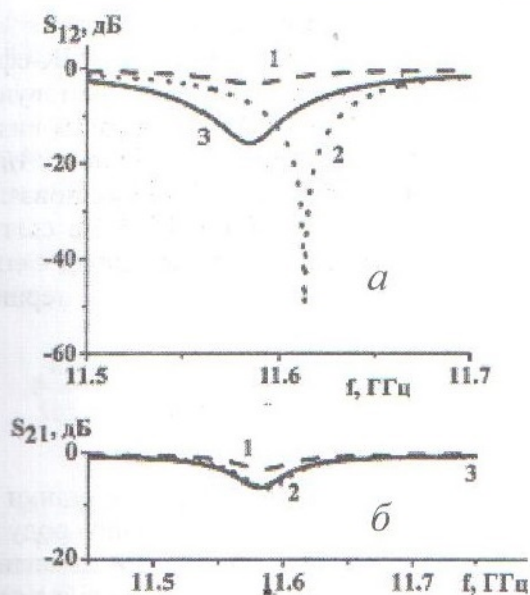


Рис. 12. Передавальна характеристика композитного резонансного елемента з товщиною плівки фериту 100 мкм при проходженні хвилі у "прямому" (а) та "зворотному" (б) напрямі при значеннях зовнішнього магнітного поля: 1 — 0; 2 — 2740; 3 — 3530 А.

стоті близько 11.6 ГГц (рис. 13, б), при цьому зміна рівня поглинання досягала 46.5 дБ (а).

Таким чином, композитні резонатори на основі діелектричного резонатора (бар'єр тетрагітанат) та плівки нікель фериту зі структурою шпінелі дозволяють змінювати резонансну частоту під дією магнітного поля та характеризуються значною невзаємністю, що важливо при створенні ряду радіопристроїв (зокрема, феритових вентилів). Також їх можна використати як смугові фільтри в генеруючих пристроях.

Гігантський магнітокалоричний ефект у системі $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$. Обґрунтування вибору системи $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$. Магнітокалоричні (МК) ефекти являють собою адіабатичні зміни температури або ізотермічні зміни ентропії чи теплоємності, і вже давно використовуються в лабораторіях для досягнення наднизьких температур [58]. Нещодавне відкриття гігантського МК-ефекту поблизу кімнатної температури надає можливість застосування даного ефекту в промисловості та побуті. Проте цей гігантський МК-ефект спостерігається тільки для декількох матеріалів [59–68] із силь-

ним зв'язком магнітних та структурних ступенів вільності, які приводять до магнітного фазового переходу, що супроводжується зміною кристалічної симетрії або об'єму. В таблиці наведено дані для матеріалів з гігантським МК-ефектом, а також для об'ємних та тонкоплівкових зразків $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ізотермічна зміна ентропії ΔS при температурі фазового переходу T_0 була отримана для магнітної індукції $\mu_0 H = 5$ Т, за виключенням зразків $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, де $\mu_0 H = 3$ і 1 Т і $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ з $\mu_0 H = 1$ Т.

У зв'язку з цим цікаво дослідити можливість створення гігантського МК-ефекту в композитних магнітних матеріалах, в яких вказаний вище зв'язок забезпечується через міжшаровий (міжфазовий) інтерфейс [69].

Об'ємні зразки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) показують слабкий МК-ефект поблизу температури Кюрі $T_C(\text{LCMO}) \sim 259$ К [70], і подібна ситуація спостерігається для епітаксійних плі-

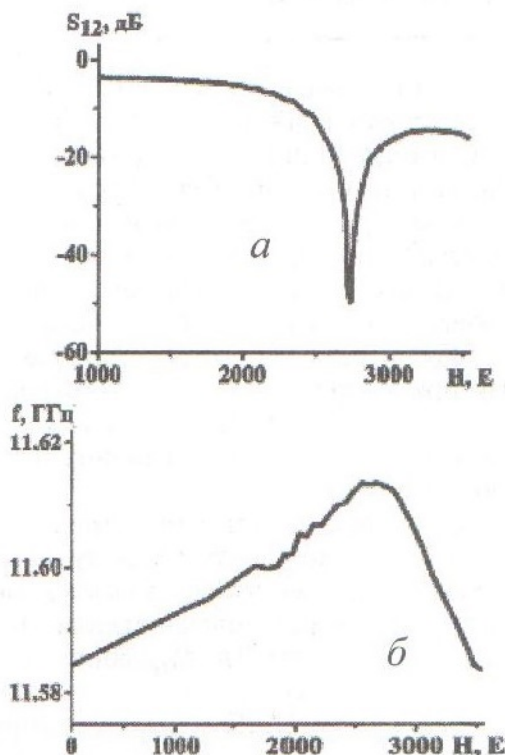


Рис. 13. Зміна коефіцієнта поглинання енергії (а) та зсув центральної частоти резонансу (б) композитного резонатора під дією магнітного поля при "прямому" напрямі поширення хвилі.

Параметри МК-ефекту для різних матеріалів

Матеріал	T_0 , К	$\Delta S/\mu_0 \Delta H$, Дж/(К·кг·Т)	Літера-тура
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	276	-3.7	[60]
Gd ₅ Si ₁ Ge ₃	136	-13.6	[61]
MnAs	318	-6.4	[62]
MnFeP _{0.45} As _{0.55}	310	-3.6	[63]
Ni _{52.6} Mn _{23.1} Ga _{24.3}	300	-3.6	[64]
Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃	299	3.8	[65]
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆	219	2.4	[66]
CoMnSi _{0.95} Ge _{0.05}	215	1.8	[67]
MnCoGeB _{0.02}	287	-9.5	[68]
LaFe _{11.7} Si _{1.3}	184	-6.0	[69]
LaFe _{11.57} Si _{1.43} H _{1.3}	291	-5.6	[69]
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	259	-0.9	[70]
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ /SrTiO ₃	265	-1.5	[71]
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	348	-0.3	[72]
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ /BaTiO ₃	225*	-0.7	[73]
	190**	-9	[73]

* МК-ефект внутрішній; ** зовнішній (стимульований).

вок LCMO на підкладках SrTiO₃ [71]. Використовуючи структурний фазовий перехід першого роду в підкладці BaTiO₃ (ВТО), було отримано гігантський МК-ефект через ентропійне взаємне перетворення співіснуючих [72, 74] феромагнітної і парамагнітної фаз в епітаксійних плівках LCMO. Поява зовнішнього (стимульованого) МК-ефекту спричинена переходом ВТО з ромбоєдричної в орторомбічну фазу при ≈ 200 К і впливом цього переходу на властивості феромагнітної плівки завдяки сильному зв'язку деформаційних полів підкладки та плівки.

При певній температурі T ізотермічна зміна ентропії $\Delta S(H)$ магнітного матеріалу, спричинена прикладеним магнітним полем H , може бути отримана через співвідношення Максвелла $\mu_0^{-1}(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H$, або

$$\partial S(H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2)$$

у випадку, якщо під дією температури змінюється величина, а не напрямок локальної намагніченості (тут μ_0 — магнітна проникність

вакууму). Таким чином, великий градієнт $M(T)$ є важливим для появи гігантського МК-ефекту, хоча і не гарантує його. Використовуючи даний непрямий метод, $\Delta S(H)$ зазвичай визначається з набору ізотерм намагніченості $M(H)$, які отримані у термодинамічній рівновазі за умови однозначності $M(H, T)$ [75]. На сьогоднішній день доведено, що такий підхід є справедливим і для фазових переходів першого роду [76, 77].

Рівняння Клаузіуса–Клапейрона

$$\mu_0^{-1} \frac{dT_0}{dH} = - \frac{\Delta M_0}{\Delta S} \quad (3)$$

являє собою непрямий метод для оцінки ΔS в умовах фазового переходу першого роду через відповідні зміни в спонтанній намагніченості ΔM_0 і викликаному полем зсуві в температурі переходу T_0 . Рівняння (2) і (3) впливають із термодинаміки і не залежать від мікроскопічних особливостей.

Відомо [78, 79], що епітаксійні плівки LCMO на монокристалічній підкладці ВТО показують різкий стрибок на залежності $M(T)$, викликаний напруженнями, що виникають при структурному фазовому переході першого роду (оскільки при нагріванні ВТО структура змінюється з ромбоєдричної (R) на орторомбічну (O) при $T_{R-O} \approx 200$ К, а потім з орторомбічної на тетрагональну (T) при $T_{R-T} \approx 300$ К і з тетрагональної на кубічну при температурі Кюри сегнетоелектричного впорядкування $T_C(\text{ВТО}) \approx 400$ К) [80]. Було показано, що плівки LCMO на підкладці ВТО демонструють різкий ентропійний стрибок на залежності $M(T)$ поблизу T_{R-O} (головним чином викликаний напруженнями), який виникає через зміни у відносній об'ємній частці феромагнітної і парамагнітної фаз. Хоча ВТО не є магнітним, було виявлено, що міжфазове напруження робить можливим ці стрибки, обумовлені магнітним полем, приводячи до появи гігантського зовнішнього МК-ефекту.

Магнітні властивості плівок LCMO і LSMO на ВТО-підкладці. Плівки LCMO/ВТО і LSMO/ВТО є феромагнітними і в слабкому магнітному полі для них спостерігається гістерезисний стрибок на залежності $M(T)$, спри-

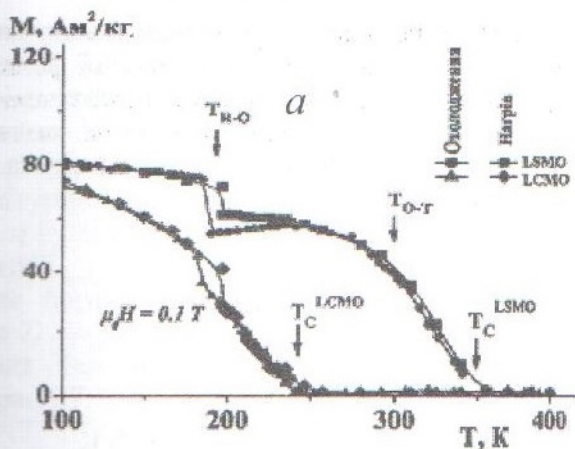
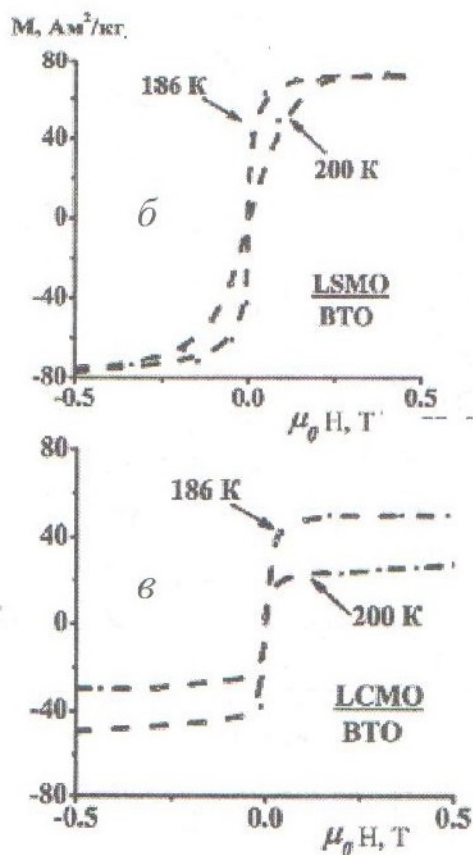


Рис. 14. Магнітні властивості LSMO/ВТО і LCMO/ВТО: намагніченість M як функція температури T , виміряна в полі $\mu_0 H = 0.1$ Т (а); залежності $M(H)$ для LSMO (б) і LCMO (в), виміряні дещо вище (200 К) і нижче (186 К) температури стрибка намагніченості. Тут і на рис. 15, 17 експериментальні дані взято з роботи [73].

чинений гістерезисним структурним переходом підкладки при $T_{RO} \sim 200$ К (рис. 14, а). Вище та нижче структурного R–O-переходу підкладки ізотермічні петлі магнітного гістерезису (рис. 14, б, в) показують суттєві відмінності між двома типами плівок: намагніченість насичення LSMO слабо змінюється при переході через T_{RO} , в той час як в LCMO стрибок намагніченості становить $\Delta M_0 \approx 13 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Кожна петля гістерезису була виміряна після відігріву зразків до температури, яка на 20 К вища за температуру Кюрі.

Детальні дослідження плівки LSMO/ВТО показують, що R–O-перехід в ВТО підкладці приводить до зміни орієнтації локальних осей магнітної анізотропії LSMO, а не до зміни локальної намагніченості (рис. 14, б). Тому стрибок на кривій $M(T)$ (рис. 14, а) може бути пригнічений сильним магнітним полем. При розгляді рівняння (2) було показано, що за таких умов, тобто за відсутності магнітно-індукованих змін ентропії, виключається можливість МК-ефектів, тобто в LSMO/ВТО МК-ефект поблизу T_{R-O} не очікується. Враховуючи цей факт, надалі цей зразок обговорюватись не буде.

Для LCMO/ВТО R–O-перехід у ВТО-під-



кладці приводить до зміни величини локальної намагніченості в LCMO (рис. 14, в) і, як наслідок, до зміни ентропії плівки. У роботі [73] було використано феромагнітний резонанс і магнітометричні вимірювання, щоб показати, що цей магнітний перехід може викликати магнітокеровані МК-ефекти. Було визначено величину МК-ефекту з використанням термодинамічних рівнянь (2) та (3).

Результати ФМР-експериментів у системі LCMO/ВТО. При дослідженні ФМР у системі LCMO/ВТО спостерігали три резонансні лінії (рис. 15, а, б), які є результатом двійникування підкладки з кутами розорієнтації $\approx 1.6^\circ$ і $\approx 6^\circ$ (рис. 15, в). Резонансна лінія L_1 , що відповідає одному з двійників підкладки ВТО, яка досить віддалена від L_2 і L_3 при всіх температурах, була використана для подальшого аналізу. Намагніченість M була оцінена з використанням формули Кіттеля $\omega/\gamma = H^\perp - 4\pi M$ для випадку, коли зовнішнє поле прикладено перпендикулярно до площини плівки,

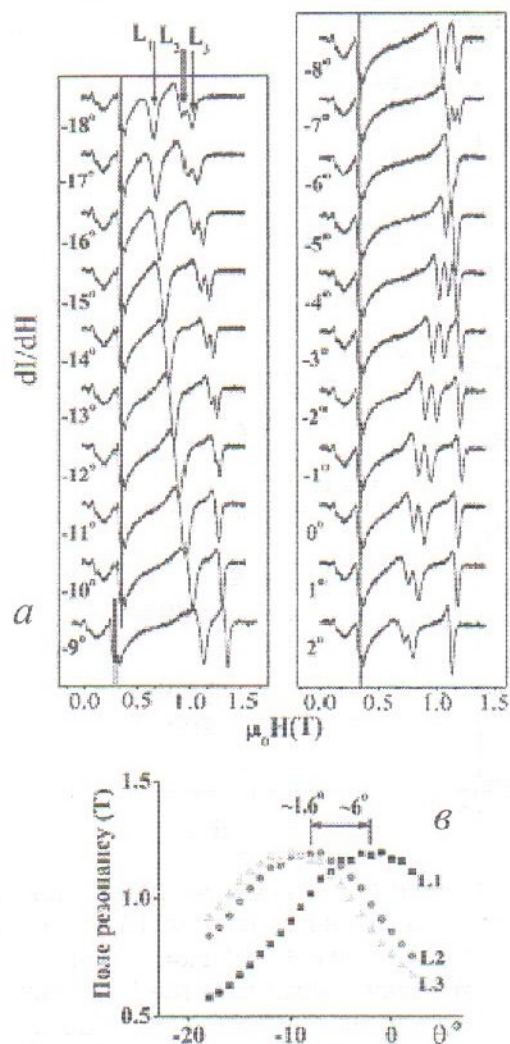


Рис. 15. Залежність спектрів ФМР від кута θ між прикладеним полем і нормаллю до площини плівки для LSMO/ВТО при температурі 170 К (а, б); кутова залежність резонансних полів (в).

тут H — резонансне поле; ω — кутова частота, при якій проводилися вимірювання [$2\pi \cdot (9.44 \text{ ГГц})$]; $\gamma = 2g_{\text{eff}}\mu/h$ — гіромагнітне відношення і g_{eff} — ефективний g -фактор, який для заміщених манганітів, як правило, близький до 2.

Дані ФМР підтвердили, що результуюча зміна магнітного моменту зразка в області R–O-переходу відбувається за рахунок зміни об'ємної частки феромагнітної фази (рис. 16, б), в той час як резонансне поле не показує жодних аномалій при переході через T_{R-O} (рис. 16, а). Оскільки для фіксованої геометрії ек-

перименту резонансне поле однозначно зв'язане з намагніченістю феромагнітної фази, із ФМР-вимірювань випливає, що намагніченість феромагнітної фази теж не виявляє жодних аномалій при переході через T_{R-O} (вставка до рис. 16, а).

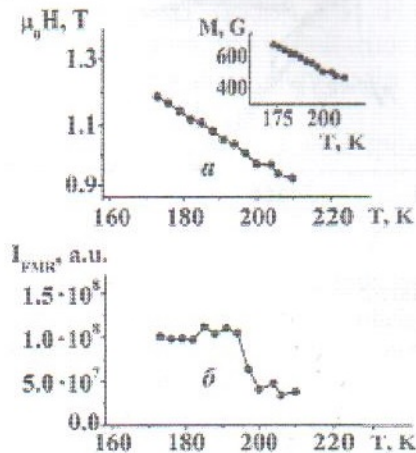


Рис. 16. Значення резонансного поля (а), інтенсивності лінії ФМР (б) та ефективної намагніченості (вставка) феромагнітних областей LSMO, отримані з даних ФМР (при нагріванні).

Зміни магнітної неоднорідності, спричинені R–O-переходом у ВТО-підкладці, також відображаються на ширині лінії ФМР. У роботі [73] акцентується увага на тому факті, що у всьому інтервалі температур ширина резонансної лінії має на порядок вищі значення, ніж виміряні для однорідних манганітових плівок [81]. Це явище викликане магнітним фазовим розшаруванням у LSMO-плівці.

Фазове розшарування виникає в LSMO/ВТО тому, що малі іони Ca (порівняно з іонами La) приводять до деформації кристалічної ґратки, зокрема, до повороту октаєдрів MnO_6 , що дозволяє неоднорідним напруженням від двійникової підкладки локалізувати валентні електрони і пригнічувати феромагнітну провідну фазу [82]. Поблизу T_{R-O} стрибкоподібні зміни напруження від підкладки змінюють об'ємну частку феромагнітної фази епітаксійної плівки і, отже, її ентропію. Цими змінами ентропії додатково можна керувати з допомогою магнітного поля, що доводить наявність зворотного зв'язку, опосередкованого на-

пруженнями, між магнітострикційною плівкою LSMO і поверхнею ВТО [83].

Для того щоб детальніше дослідити МК-ефекти в LSMO/ВТО у всьому температурному інтервалі, ми використали рівняння (2). Із температурних залежностей намагніченості (рис. 17, а) було вираховано зміни ентропії (б). Поблизу T_{R-O} спостерігається різкий пік ентропії, який дорівнює $|\Delta S/\mu_0 \Delta H| \sim 9$ Дж $K^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot T^{-1}$. При $T_{C(LSMO)}$ набагато менший внутрішній МК-ефект становить 0.7 Дж $K^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot T^{-1}$ (вставка до рис. 17, б), близький до величини ~ 1 Дж $K^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot T^{-1}$. Останнє значення корелює з величинами $|\Delta S/\mu_0 \Delta H|$, які були раніше одержані для об'ємного [71] та тонкоплівкового [72] LSMO.

Отримане нами гігантське значення $|\Delta S/\mu_0 \Delta H| \sim 9$ Дж $K^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot T^{-1}$ відповідає зміні теплоти на одиницю магнітної індукції $|\Delta Q/\mu_0 \Delta H| \sim 1700$

Дж $\text{кг}^{-1} \cdot T^{-1}$ і адіабатичним змінам температури на одиницю магнітної індукції $|\Delta T/\mu_0 \Delta H| = dT_0/dH \sim 0.4$ К T^{-1} .

Отже, у роботі [73] було експериментально доведено і теоретично обґрунтовано виникнення гігантського магнітокалоричного ефекту у системі $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$. Вказаний ефект є результатом взаємодії деформаційних полів двох підсистем: першої — ферромагнітної ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$), що характеризується сильним ефектом оберненої магнітострикції, та другої — матеріалу, який виявляє структурний перехід першого роду (BaTiO_3). Із застосуванням магнітних та резонансних вимірювань, а також базуючись на модельних розрахунках, показано, що в області структурного переходу BaTiO_3 деформації від підкладки спричиняють виникнення в плівці неоднорідного магнітного стану, який є сильно чутливим до зовнішнього магнітного поля. Було отримане наступне значення зміни ентропії зі зміною магнітної індукції: $|\Delta S/\mu_0 \Delta H| \sim 9$ Дж $K^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot T^{-1}$, що відповідає значенню теплоти на одиницю магнітної індукції $|\Delta Q/\mu_0 \Delta H| \sim 1700$ Дж $\text{кг}^{-1} \cdot T^{-1}$, і адіабатичній зміні температури на одиницю магнітної індукції $|\Delta T/\mu_0 \Delta H| = \mu_0^{-1} dT_0/dH \sim 0.4$ К T^{-1} . Отримані результати вказують на прями пошуку гігантського магнітокалоричного ефекту в композитних структурах, а також шляхи розробки наноструктурованих зразків для практичного застосування.

ВИСНОВКИ. Таким чином, у даній роботі показано шляхи синтезу слабкоагломерованих наночастинок трьох типів оксидних магнетиків: із структурою бар'єр гексафериту, шпінельною структурою і структурою перовскіту. Незалежно від методу синтезу, при приготуванні наночастинок із структурою гексафериту бар'єр і структурою перовскіту на першому етапі утворюється аморфний осад. Кристалічні наночастинок утворюються лише після високотемпературної термообробки, яка одночасно приводить до росту наночастинок і їх агломерації. В той же час кристалічні наночастинок із структурою шпінелі формуються уже в процесі синтезу, що дозволяє отримати слабкоагломеровані наночастинок з малими розмірами ($d < 10$ нм). На прикладі бар'єр гексафериту по-

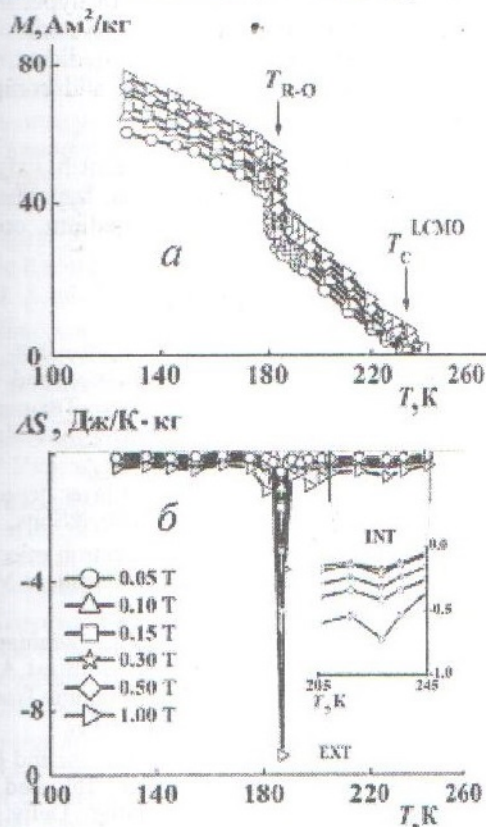


Рис. 17. Прояви зовнішнього (стимульованого) та внутрішнього МК-ефекту в LSMO/ВТО: а — залежність $M(T)$ для різних значень магнітної індукції; б — зміна ентропії плівки ΔS у залежності від температури та магнітної індукції.

казана можливість синтезу плівок золь-гель методом з високою хімічною однорідністю.

Отримані наночастинки, плівки і об'ємні матеріали оксидних магнетиків вказують на можливість їх використання в якості індукторів гіпертермії, а також створення на їх основі багатошарових систем, в яких проявляється гігантський магнітокалоричний ефект, розроблення лівосторонніх середовищ, сегнетоферромагнітних шарових структур і композитних НВЧ-резонаторів, в яких можна керувати електрофізичними властивостями з допомогою зовнішніх полів.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДНЫЕ МАГНЕТИКИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

А.Г.Белоус¹, А.И.Товстолиткин², С.А.Солопан¹, Ю.Ю.Шлапа^{1*}, А.П.Федорчук¹

¹ Інститут общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

² Інститут магнетизма НАН України та МОН України, просп. академика Вернадського, 36-б, Киев, 03680, Украина

* e-mail: yuliashlapa@ukr.net

Рассмотрены условия синтеза и свойства наночастиц и пленок трёх типов оксидных магнетиков со структурами гексаферрита бария, шпинели и перовскита. Обнаружено, что слабоагломерированные кристаллические частицы со структурой шпинели образуются уже в процессе синтеза, тогда как получение кристаллических частиц со структурами гексаферрита бария и перовскита требует дополнительной высокотемпературной обработки. Показано, что синтезированные наночастицы и пленки могут найти широкое применение на практике, в частности, в качестве индукторов гипертермии, при создании на их основе многослойных систем, при разработке левосторонних сред, сегнетоферромагнитных слоистых структур и композитных СВЧ-резонаторов.

К л ю ч е в ы е с л о в а : оксидные магнетики, гексаферрит бария, шпинель, перовскит, наночастицы, пленки, гипертермия, магнетокалорический эффект, левосторонняя среда, композитные СВЧ-резонаторы.

NANOSIZED OXIDE MAGNETS: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION

A.G.Belous¹, A.I.Tovstolytkin², S.A.Solopan¹, Yu.Yu.Shlapa^{1*}, A.P.Fedorchuk¹

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Інститут магнетизму НАН України та МОН України, 36-б Academic Vernadsky Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

* e-mail: yuliashlapa@ukr.net

It was studied the synthesis conditions and properties of nanoparticles and films of three types of oxide magnets with the barium hexaferrite, spinel and perovskite structures. Experiments showed that weakly agglomerated crystalline nanoparticles with the spinel structures formed during the synthesis, while obtaining the crystalline nanoparticles with the barium hexaferrite and perovskite structures required the additional heat treatment. It was shown that synthesized nanoparticles and films might find a wide practical application, particularly, as the inducers of hyperthermia treatment, for formation multilayers systems based on them, for development left-handed mediums, ferroelectric-ferromagnetic layer structures and composite UHF resonators.

Key words: oxide magnets, barium hexaferrite, spinel, perovskite, nanoparticles, films, hyperthermia, magnetocaloric effect, left-handed medium, composite UHF resonator.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bochn B., Deschizeux M.W., Joubert J.C. et al. Structural Characterization, Preparation and Magnetic Properties of Several Room-Temperature Magnetic Oxides with the Perovskite-Like Structure // J. Phys. -1997. -38. -P. 95-101.
2. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed laser deposition of thin films. -New York: John Wiley&Sons, 1994.
3. Williams D.B. The transmission electron microscope. -New York: Springer Science+Business Media, 1996.
4. Li L., Jiang W., Luo K. et al. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as MRI Contrast Agents for Non-invasive Stem Cell Labeling and Tracking // Theranostics. -2013. -3. -P. 595-615.
5. Veiseh O., Gunn J.W., Zhang M. Design and Fabrication of Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging // Adv. Drug. Deliv. Rev. -2010. -P. 284-304.
6. Thiesen B., Jordan A. Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia // Int. J. Hyperthermia. -2008. -24. -P. 467-474.
7. Neel L. Theorie du Traonage Magnetique des Ferromagnétiques en Grains Fins Avec Application

- aux Terres // *Ann. Geophys.* -1949. -**5**. -P. 99–136.
8. Brown W.F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle // *Phys. Rev.* -1963. -**130**. -P. 1677–1686.
9. Bean C. P. Hysteresis Loops of Mixtures of Ferromagnetic Micropowders // *J. Appl. Phys.* -1955. -**26**. -P. 1381–1383.
10. Kneller E.F., Luborsky F.E. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single Domain Particles // *Ibid.* -1963. -**34**. -P. 656–658.
11. Yasui N., Imada A., Den T. Electrodeposition of (001) Oriented CoPtL₁₀ Columns into Anodic Alumina Films // *Appl. Phys. Lett.* -2003. -**83**. -P. 3347–3349.
12. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles // *Chem. Rev.* -2004. -**104**. -P. 3893–3946.
13. Peddis D., Orru M.F., Ardu A. et al. Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating. // *Chem. Mater.* -2012. -**24**. -P. 1062–1071.
14. Veverka M., Zaveta K., Kaman O. et al. Magnetic Heating by Silica-Coated Co–Zn Ferrite Particles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2014. -**47**. -P. 065503 (11pp).
15. Beauchage G. Approximations Leading to a Unified Exponential Power-Law Approach to Small-Angle Scattering // *J. Appl. Crystallogr.* -1995. -**28**. -P. 717–728.
16. Moser A., Takano K., Margulies D.T. et al. Magnetic Recording: Advancing into the Future. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2002. -**35**. -P. R157–R167.
17. Кондратенко П.Г., Конькова М.В., Ракша-Слюсарева Е.Ф. и др. Иммунологический статус и ультразвуковой мониторинг течения раневого процесса в гнойной ране под влиянием переменного электромагнитного поля с ферропластами // *Укр. журн. хірургії*. -2008. -№ 1. -С. 59–63.
18. Хиженьков К., Енглезі Г.В. Індуктивна радіочастотна гіпертермія та наднизькочастотна магнітотерапія апікальних періодонтитів // *Медицина транспорту України*. -2005. -№ 3. -С. 75–78.
19. Kappiyo R., Liangruksa M., Ganguly R., Puri I. The Effects of Magnetic Nanoparticle Properties on Magnetic Fluid Hyperthermia // *J. Appl. Physics*. -2010. -**108**. -P. 094702.
20. Hergt M.R.R., Dutz S., Zeisberger M., Gawalek W. Nanocrystalline Iron Oxide and Ba Ferrite Particles in the Superparamagnetism–Ferromagnetism Transition Range with Ferrofluid Applications // *J. Phys. Condens. Matter*. -2006. -**18**. -P. 2527–2542.
21. Solovyova E.D., Calzada M.L., Belous A.G. The Effect of Sol–Gel Preparation Conditions on Structural Characteristics and Magnetic Properties of M-type Barium Hexaferrite Thin Films // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* -2015. -**75**. -P. 215–223.
22. Солопан С.О., Фатеев Є.Д., Білоус А.Г. Особливості синтезу слабкоагломерованих наночастинок Fe₃O₄ з мікроемульсій // *Укр. хім. журн.* -2012. -**78**, № 5. -С. 3–7.
23. Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiazhyi T.V. et al. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by Different Methods and Study of Their Properties // *Solid State Phenom.* -2015. -**30**. -P. 108–113.
24. Reznitskii L.A., Guzei A.S. Thermodynamic Properties of Alkaline Earth Titanates, Zirconates and Hafnates // *Russ. Chem. Rev.* -1978. -**47**. -P. 99–119.
25. Канева І.І., Крутогін Д.Г., Андреев В.Г., Лютюк Л.М. Ферритові матеріали і компоненти магнітоелектроніки. -М.: МІСіС, 2005.
26. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials // *Chem. Mater.* -1996. -**8**. -P. 1770–1783.
27. Morup S., Hansen M.F., Frandsen C. Magnetic Nanoparticles // *Compr. Nanosci Technol.* -2011. -**1**. -P. 437–491.
28. Dey P., Nath T.K. Tunable Room Temperature Low-Field Spin Polarized Tunneling Magnetoresistance of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* -2006. -**89**. -P. 163102.
29. Kalita V.M., Tovstolytkin A.I., Ryabchenko S.M. et al. Mechanisms of AC Losses in Magnetic Fluids Based on Substituted Manganites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2015. -**17**. -P. 18087–18097.
30. Veverka M., Zaveta K., Kaman O. et al. Magnetic Heating by Silica-Coated Co–Zn Ferrite Particles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2014. -**47**. -P. 065503.
31. Bubnovskaya L., Belous A., Solopan A. et al. Nanohyperthermia of Malignant Tumors. II. *In Vivo* Tumor Heating with Manganese Perovskite Nanoparticles // *Exp. Oncol.* -2012. -**34**. -P. 336–339.
32. Shydlovska O., Zholobak N., Dybkova S. et al. Synthesis, Toxicity, Genotoxicity, Antioxidized and Antiviral Activities of (La,Sr)MnO₃ and Fe₃O₄ Nanoparticles // *Eur. J. Nanomed.* -2017. -**9**. -P. 33–43.
33. Bubnovskaya L., Belous A., Solopan S. et al. Magnetic Fluid Hyperthermia of Rodent Tumors Using Manganese Perovskite Nanoparticles // *J. Nanoparticles*. -2014. -**2014**. -P. 278761.
34. Веселаго В.Г. Електродинаміка речовин з одночасно негативними значеннями ε і μ // *Успехи фіз. наук*. -1967. -**92**. -С. 517–526.
35. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C. et al. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity // *Phys. Rev. Lett.* -2000. -**84**. -P. 4184–4187.
36. Wu R.X. Effective Negative Refraction Index in Periodic Metal-Ferrite-Metal Film Composite // *J. Appl. Phys.* -2005. -**97**. -P. 076105.
37. Goto T., Dorofeenko A.V., Merzlikin A.M. et al.

- Optical Tamm in One-Dimensional Magnetophotonic Structures // *Phys. Rev. Lett.* -2008. -**101**. -P. 113902.
38. Pimenov A., Loidl A., Gehrke K. et al. Negative Refraction Observed in a Metallic Ferromagnet in the Gigahertz Frequency Range // *Phys. Rev. Lett.* -2007. -**98**. -P. 197401.
39. Khodzitsky M.K., Kalmykova T.V., Tarapov S.I. et al. Left-Handed Behavior of Strontium-Doped Lanthanum Manganite in the Millimeter Waveband // *Appl. Phys. Lett.* -2009. -**95**. -P. 082903.
40. Khodzitsky M.K., Tarapov S.I., Belozorov D.P. et al. Negative Permittivity and Left-Handed Behavior of Doped Manganites in Millimeter Waveband // *Ibid.* -2010. -**97**. -P. 131912.
41. Aizu K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals // *Phys. Rev.* -1970. -**2**. -P. 754-772.
42. Schmid H. Multi-Ferroic Magnetoelectrics // *Ferroelectrics*. -1994. -**162**. -P. 317-338.
43. Смоленский Г.А., Чупис И.С. Сегнетомагнетики // *Успехи физ. наук*. -1982. -**137**, № 3. -С. 415-448.
44. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. -М: Наука, 1982.
45. Ramesh R., Spaldin N.A. Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films // *Nature Mater.* -2007. -**6**. -P. 21-29.
46. Hill N.A. Why are there so Few Magnetic Ferroelectrics // *J. Phys. Chem.* -2000. -**104**. -P. 6694-6709.
47. Kleemann W. Viewpoint: Switching Magnetism with Electric Fields // *Physics*. -2009. -**2**. -P. 105.
48. Filippov D.A., Bichurin M.I., Petrov V.M. et al. Resonant Amplification of the Magnetoelectric Effect in Ferrite-Piezoelectric Composites // *Phys. Solid State*. -2004. -**46**. -P. 1674.
49. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Bush A.A. et al. Structural and Magnetoelectric Properties of MFe_2O_4 -PZT ($M = Ni, Co$) and $La_x(Ca, Sr)_{1-x}MnO_3$ -PZT Multilayer Composites // *Appl. Phys. A*. -2004. -**78**. -P. 721-728.
50. Yu H., Zeng M., Wang Y. et al. Magnetoelectric Resonance-Bandwidth Broadening of Terfenol-D/epoxy-Pb(Zr,Ti)O₃ Bilayers in Parallel and Series Connections // *Appl. Phys. Lett.* -2005. -**86**. -P. 032508.
51. Солопан С.А., Вьюнов О.И., Товстолиткін А.И. и др. Особенности влияния подложки на свойства пленок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ // *Неорган. материалы*. -2007. -**43**, № 11. -С. 1-7.
52. Белоус А.Г., Вьюнов О.И. Мультиферроики: Синтез, структура и свойства // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 7. -С. 3-31.
53. Wang C., Zaki K.A. Dielectric resonators and filters // *IEEE Microwave Magazine*. -2007. -**8**. -P. 115-127.
54. Kudsia C.R., Tang W.-C. Innovations in microwave filters and multiplexing networks for communications satellite systems // *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* -1992. -**40**. -P. 1133-1149.
55. Belous A.G., Ovchar O.V., Macek-Krzman M., Valant M. The Homogeneity Range and the Microwave Dielectric Properties of the $BaZn_2Ti_4O_{11}$ Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* -2006. -**26**. -P. 3733-3739.
56. Белоус А.Г. Высокодобротные сверхвысокочастотные диэлектрики. -Киев: Наук. думка, 2016.
57. Zavislyak V.I., Popov M.A., Solovyova E.D. et al. Dielectric-Ferrite Film Heterostructures for Magnetic Field Controlled Resonance Microwave Components // *Mater. Sci. Eng. B*. -2015. -**197**. -P. 36-42.
58. Giaume W.F., MacDougall D.P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ // *Phys. Rev.* -1933. -**43**. -P. 768.
59. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ // *Phys. Rev. Lett.* -1997. -**78**. -P. 4494-4497.
60. Swinnen B., Dekoster J., Meersschaet J. et al. Spatial and Temperature Dependence of Magnetic Moment Perturbations Near The (1-10) Fe/Co Interface // *Appl. Phys. Lett.* -1997. -**70**. -P. 3302-3304.
61. Wada H., Tanabe Y. Giant Magnetocaloric Effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$ // *Ibid.* -2001. -**79**. -P. 3302-3304.
62. Tegus O., Bruck E., Buschow K.H.J., Boer F.R. Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications // *Nature*. -2002. -**415**. -P. 150-152.
63. Hu F.-X., Shen B.-G., Sun J.-R., Wu G.-H. Large Magnetic Entropy Change in a Heusler Alloy $Ni_{52.6}Mn_{23.1}Ga_{24.3}$ single crystal // *Phys. Rev. B*. -2001. -**64**. -P. 132412 - 132416.
64. Krenke T., Duman E., Acet M. et al. Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni-Mn-Sn Alloys // *Nature Mater.* -2005. -**4**. -P. 450-454.
65. Krenke T., Duman E., Acet M. et al. Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-In // *Phys. Rev. B*. -2007. -**75**. -P. 104414 [6 pages].
66. Sandeman K.G., Daou R., Ozcan S. et al. Negative Magnetocaloric Effect from Highly Sensitive Metamagnetism in $CoMnSi_{1-x}Ge_x$ // *Phys. Rev. B*. -2006. -**74**. -P. 224436 [6 pages].
67. Trung N.T., Zhang L., Caron L. et al. Giant Magnetocaloric Effects by Tailoring the Phase Transitions // *Appl. Phys. Lett.* -2010. -**96**. -P. 172504 [2 pages].
68. Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K. Itinerant-Electron Metamagnetic Transition and Large Magnetocaloric Effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ Compounds and Their Hydrides // *Phys. Rev. B*. -2003. -**67**. -P. 104416 [12 pages].

69. Mosca D.H., Vidal F., Eitens V.H. Strain Engineering of the Magnetocaloric Effect in MnAs Epilayers // *Phys. Rev. Lett.* -2008. -**101**. -P. 125503 [4 pages].
70. Zhang X.X., Tejada J., Xin Y. et al. Magnetocaloric Effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bulk materials // *Appl. Phys. Lett.* -1996. -**69**. -P. 3596 – 3598.
71. Xiong C.M., Sun J.R., Chen Y.F. et al. Relation between Magnetic Entropy and Resistivity in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ // *IEEE Trans. Magn.* -2005. -**41**. -P. 122–124.
72. Fath M., Freisem S., Menovsky A.A. et al. Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites // *Science*. -1999. -**285**. -P. 1540–1542.
73. Moya X., Hueso L.E., Maccheronzi F. et al. Giant and Reversible Extrinsic Magnetocaloric Effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Films due to Strain // *Nature Materials*. -2013. -**12**. -P. 52–58.
74. Israel C., Granja L., Chuang T.M. et al. Translating Reproducible Phase-Separated Texture in Manganites into Reproducible Two-State Low-Field Magnetoresistance: an Imaging and Transport Study // *Phys. Rev. B*. -2008. -**78**. -P. 054409 [5 pages].
75. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications // CRC Press. -2016.
76. Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric Effect and its Relation to Shape-Memory Properties in Ferromagnetic Heusler Alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. -2009. -**21**. -P. 233201.
77. Caron C., Ou Z.Q., Nguyen T.T. et al. On the Determination of the Magnetic Entropy Change in Materials with First-Order Transformation // *J. Magn. Magn. Matter*. -2009. -**321**. -P. 3559–3566.
78. Eerenstein W., Wiora M., Prieto J.L. et al. Giant Sharp and Persistent Converse Magnetoelectric Effects in Multiferroic Epitaxial Heterostructures // *Nature Mater.* -2007. -**6**. -P. 348–351.
79. Dale D., Fleet A., Brock J.D., Suzuki Y. Dynamically Tuning Properties of Epitaxial Colossal Magnetoresistance Thin Films // *Appl. Phys. Lett.* -2003. -**82**. -P. 3725.
80. Kay H.F., Vousden P. XCV. Symmetry Changes in Barium Titanate at Low Temperatures and Their Relation to its Ferroelectric Properties // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. -1949. -**40**. -P. 1019–1040.
81. Bah R., Bitok D., Rakhimov R.R. et al. Ferromagnetic Resonance Studies on Colossal Magnetoresistance Films: Effects of Homogeneity and Light Illumination // *J. Appl. Phys.* -2006. -**99**. -P. 08Q312.
82. Mathur N., Littlewood P. Mesoscopic Texture in Manganites // *Physics Today*. -2003. -**56**. -P. 25–30.
83. Salje E.K.H. A Pre-Martensitic Elastic Anomaly in

Nanomaterials: Elasticity of Surface and Interface Layers // *J. Phys.: Condens. Matter*. -2008. -**20**. -P. 485003.

REFERENCES

1. Bochn B., Deschigieux M.W., Joubert J.C., Chénas J., Collomb A., Levy J.P., Marezio M., Samaras D., Fillion D. Structural Characterization, Preparation and Magnetic Properties of Several Room-Temperature Magnetic Oxides with the Perovskite-Like Structure. *J. Phys.* 1997. **38**: 95.
2. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed laser deposition of thin films. -New York: John Wiley&Sons, 1994.
3. Williams D.B. The transmission electron microscope. -New York: Springer Science+Business Media, 1996.
4. Li L., Jiang W., Luo K., Song H., Lan F., Wu Y., Gu Z. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as MRI Contrast Agents for Non-invasive Stem Cell Labeling and Tracking. *Theranostics*. 2013. **3**: 595.
5. Veisheh O., Gunn J.W., Zhang M. Design and Fabrication of Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging. 2010. **62**: 284.
6. Thiesen B., Jordan A. Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia. *Int. J. Hyperthermia*. 2008. **24**: 467.
7. Neel L. Theorie du Traonage Magnetique des Ferromagnetiques en Grains Fins Avec Application aux Terres. *Ann. Geophys.* 1949. **5**: 99.
8. Brown W.F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys. Rev.* 1963. **130**: 1677.
9. Bean C. P. Hysteresis Loops of Mixtures of Ferromagnetic Micropowders. *J. Appl. Phys.* 1955. **26**: 1381.
10. Kneller E.F., Luborsky F.E. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single Domain Particles. *J. Appl. Phys.* 1963. **34**: 656.
11. Yasui N., Imada A., Den T. Electrodeposition of (001) Oriented CoPt_{10} Columns into Anodic Alumina Films. *Appl. Phys. Lett.* 2003. **83**: 3347.
12. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2004. **104**: 3893.
13. Peddis D., Orru F., Ardu A., Cannas C., Musinu A., Piccaluga G. Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating. *Chem. Mater.* 2012. **24**: 1062.
14. Veverka M., Zaveta K., Kaman O., Veverka P., Knizek K., Pollert E., Burian M., Kaspar P. Magnetic Heating by Silica-Coated Co-Zn Ferrite Particles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. **47**: 065503 (11pp).
15. Beaucage G. Approximations Leading to a Unified Exponential Power-Law Approach to Small-Angle

- Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* 1995. **28**: 717.
16. Moser A., Takano K., Margulies D.T., Albrecht M., Sonobe Y., Ikeda Y., Sun S., Fullerton E.E. Magnetic Recording: Advancing into the Future. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. **35**: R157.
17. Kondratenko P.G., Konkova M.V., Raksha-Sljusareva E.A., Sljusarev A.A., Sobolev D.V. The Immunology Status and Ultrasonic Monitoring on Regenerative Processes in a Purulent Wound under Influence of a Variable Electromagnetic Field with Magnetized Particles. *Ukrainian Journal of Surgery*. 2008. **1**: 59. [in Russian].
18. Khyzhenkov P.K., Englezi H.V. Inductive Radio-Frequency Hyperthermia and Low-Frequency Magnetotherapy of Apical Periodontitis. *Medicine of Ukrainian Transport*. 2005. **3**: 75. [in Ukrainian].
19. Kappiyoor R., Liangruksa M., Ganguly R., Puri I. The Effects of Magnetic Nanoparticle Properties on Magnetic Fluid Hyperthermia. *J. Appl. Physics*. 2010. **108**: 094702.
20. Hergt M.R.R., Dutz S., Zeisberger M., Gawalek W. Nanocrystalline Iron Oxide and Ba Ferrite Particles in the Superparamagnetism–Ferromagnetism Transition Range with Ferrofluid Applications. *J. Phys. Condens. Matter*. 2006. **18**: 2527.
21. Solovyova E.D., Calzada M.L., Belous A.G. The Effect of Sol–Gel Preparation Conditions on Structural Characteristics and Magnetic Properties of M-type Barium Hexaferrite Thin Films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. **75**: 215.
22. Solopan S.O., Fateev E.D., Belous A.G. Features of synthesis of weakly agglomerated Fe_3O_4 nanoparticles form microemulsions. *Ukrainian Chemical Journal*. 2012. **78** (5): 3. [in Ukrainian].
23. Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiaznyi T.V., Greneche J.M., Belous A.G. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by Different Methods and Study of Their Properties. *Solid State Phenom.* 2015. **230**: 108.
24. Reznitskii L.A., Guzei A.S. Thermodynamic Properties of Alkaline Earth Titanates, Zirconates, and Hafnates. *Russ. Chem. Rev.* 1978. **47**: 99.
25. Kaneva I.I., Krutogin D.G., Andreev V.G., Letyuk L.M. Ferrite materials and components of magnetoelectronics. (Moscow, 2005). [in Russian].
26. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* 1996. **8**: 1770.
27. Morup S., Hansen M.F., Frandsen C. Magnetic Nanoparticles. *Compr. Nanosci Technol.* 2011. **1**: 437.
28. Dey P., Nath T.K. Tunable Room Temperature Low-Field Spin Polarized Tunneling Magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2006. **89**: 163102.
29. Kalita V.M., Tovstolytkin A.I., Ryabchenko S.M., Yelenich O.V., Solopan S.O., Belous A.G. Mechanisms of AC Losses in Magnetic Fluids Based on Substituted Manganites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**: 18087.
30. Veverka M., Zaveta K., Kaman O., Veverka P., Knizek K., Pollert E., Burian M., Kaspar P. Magnetic Heating by Silica-Coated Co-An Ferrite Particles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. **47**: 065503.
31. Bubnovskaya L., Belous A., Solopan A., Podoltsev A., Kondratenko I., Kovelskaya A., Sergienko T., Osinsky S. Nanohyperthermia of Malignant Tumors. II. In Vivo Tumor Heating with Manganese Perovskite Nanoparticles. *Exp. Oncol.* 2012. **34**: 336.
32. Shydlovska O., Zholobak N., Dybkova S., Osinsky S., Bubnovskaya L., Yelenich O., Solopan S., Belous A. Synthesis, Toxicity, Genotoxicity, Antioxidized and Antiviral Activities of $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ and Fe_3O_4 Nanoparticles. *Eur. J. Nanomed.* 2017. **9**: 33.
33. Bubnovskaya L., Belous A., Solopan S., Kovelskaya A., Bovkun L., Podoltsev A., Kondratenko I., Osinsky S. Magnetic Fluid Hyperthermia of Rodent Tumors Using Manganese Perovskite Nanoparticles. *J. Nanoparticles*. 2014. **2014**: 278761.
34. Veselago V.G. Electrodynamics of the compounds with simultaneous negative ϵ' and μ values. *Uspehi fizicheskikh nauk*. 1967. **92**: 517. [in Russian].
35. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C., Nemat-Nasser S.C., Schultz S. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity. *Phys. Rev. Lett.* 2000. **84**: 4184.
36. Wu R.X. Effective Negative Refraction Index in Periodic Metal-Ferrite-Metal Film Composite. *J. Appl. Phys.* 2005. **97**: 076105.
37. Goto T., Dorofeenko A.V., Merzlikin A.M., Baryshev A.V., Vinogradov A.P., Inoue M., Lisyansky A.A., Granovsky A.B. Optical Tamm in One-Dimensional Magnetophotonic Structures. *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**: 113902.
38. Pimenov A., Loidl A., Gehrke K., Moshnyaga V., Samwer K. Negative Refraction Observed in a Metallic Ferromagnet in the Gigahertz Frequency Range. *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**: 197401.
39. Khodzitsky M.K., Kalmykova T.V., Tarapov S.I., Belozorov D.P., Pogorily A.M., Tovstolytkin A.I., Belous A.G., Solopan S.A. Left-Handed Behavior of Strontium-Doped Lanthanum Manganite in the Millimeter Waveband. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **95**: 082903.
40. Khodzitsky M.K., Tarapov S.I., Belozorov D.P., Pogorily A.M., Tovstolytkin A.I., Belous A.G., Solopan S.A. Negative Permittivity and Left-Handed Behavior of Doped Manganites in Millimeter Waveband. *Appl. Phys. Lett.* 2010. **97**: 131912.
41. Aizu K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. *Phys. Rev.* 1970. **2**: 754.

42. Schmid H. Multi-Ferroic Magnetoelectrics. *Ferroelectrics*. 1994. **162**: 317.
43. Smolenskii G.A., Chupis I.S. Segnetomagnetism. *Uspehi physicheskikh nauk*. 1982. **137** (3). 415. [in Russian].
44. Venevtsev Yu.N., Gagaulin V.V., Lubimov V.N. Segnetomagnetism (Moscow: Nauka, 1982). [in Russian].
45. Ramesh R., Spaldin N.A. Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films. *Nature Mater.* 2007. **6**: 21.
46. Hill N.A. Why are there so Few Magnetic Ferroelectrics. *J. Phys. Chem.* 2000. **104**: 6694.
47. Kleemann W. Viewpoint: Switching Magnetism with Electric Fields. *Physics*. 2009. **2**: 105.
48. Filippov D.A., Bichurin M.I., Petrov V.M., Laletin V.M., Scrinivasan G. Resonant Amplification of the Magnetoelectric Effect in Ferrite-Piezoelectric Composites. *Phys. Solid State*. 2004. **46**: 1674.
49. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Bush A.A., Kamentsev K.E., Meshcheryakov V.F., Fetisov Y.K. Structural and Magnetoelectric Properties of MFe_2O_4 -PZT ($M = Ni, Co$) and $La_x(Ca,Sr)_{1-x}MnO_3$ -PZT Multilayer Composites. *Appl. Phys. A*. 2004. **78**: 721.
50. Yu H., Zeng M., Wang Y., Wan J.G., Liu J.M. Magnetoelectric Resonance-Bandwidth Broadening of Terfenol-D/epoxy-Pb(Zr, Ti)O₃ Bilayers in Parallel and Series Connections. *Appl. Phys. Lett.* 2005. **86**: 032508.
51. Solopan S.A., Vyunov O.I., Tolstolytkin A.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. Substrate effect on the properties of $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ films. *Neorg. Mater.* 2007. **43** (11): 1.
52. Belous A.G., Vyunov O.I. Multiferroics: Synthesis, Structure and Properties. *Ukrainian Chemical Journal*. 2012. **78** (7). 3. [in Russian]
53. Wang C., Zaki K.A. Dielectric resonators and filters. *IEEE Microwave Magazine*. 2007. **8**: 115.
54. Kudsia C.R., Tang W.-C. Innovations in microwave filters and multiplexing networks for communications satellite systems. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 1992. **40**: 1133.
55. Belous A.G., Ovchar O.V., Macek-Krzmanec M., Valant M. The Homogeneity Range and the Microwave Dielectric Properties of the $BaZn_2Ti_4O_{11}$ Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. **26**: 3733.
56. Belous A.G. High-Q Microwave Dielectrics. (Kyiv, Naukova Dumka, 2016).
57. Zavislyak V.I., Popov M.A., Solovyova E.D., Solopan S.A., Belous A.G. Dielectric-Ferrite Film Heterostructures for Magnetic Field Controlled Resonance Microwave Components. *Mater. Sci. Eng. B*. 2015. **197**: 36.
58. Giaume W.F., MacDougall D.P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Phys. Rev.* 1933. **43**: 768.
59. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Phys. Rev. Lett.* 1997. **78**: 4494.
60. Swinnen B., Dekoster J., Meersschoot J., Cottenier S., Demuynck S., Langouche G., Rots M. Spatial and Temperature Dependence of Magnetic Moment Perturbations Near The (1-10) Fe/Co Interface. *Appl. Phys. Lett.* 1997. **70**: 3302.
61. Wada H., Tanabe Y. Giant Magnetocaloric Effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. *Appl. Phys. Lett.* 2001. **79**: 3302.
62. Tegus O., Brück E., Buschow K.H.J., Boer F.R. Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications. *Nature*. 2002. **415**: 150.
63. Hu F.-X., Shen B.-G., Sun J.-R., Wu G.-H. Large Magnetic Entropy Change in a Heusler Alloy $Ni_{52.6}Mn_{23.1}Ga_{24.3}$ single crystal. *Phys. Rev. B*. 2001. **64**: 132412.
64. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L.I., Planes A. Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni-Mn-Sn Alloys. *Nature Mater.* 2005. **4**: 450.
65. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L.I., Planes A., Suard E., Oulad-diaf B. Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-In. *Phys. Rev. B*. 2007. **75**: 104414 [6 pages].
66. Sandeman K.G., Daou R., Ozcan S., Durrell J.H., Mathur N.D., Fray D.J. Negative Magnetocaloric Effect from Highly Sensitive Metamagnetism in $CoMnSi_{1-x}Ge_x$. *Phys. Rev. B*. 2006. **74**: 224436 [6 pages].
67. Trung N.T., Zhang L., Caron L., Buschow K.H.J., Bruck E. Giant Magnetocaloric Effects by Tailoring the Phase Transitions. *Appl. Phys. Lett.* 2010. **96**: 172504 [2 pages].
68. Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K. Itinerant-Electron Metamagnetic Transition and Large Magnetocaloric Effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ Compounds and Their Hydrides. *Phys. Rev. B*. 2003. **67**: 104416 [12 pages].
69. Mosca D.H., Vidal F., Etgens V.H. Strain Engineering of the Magnetocaloric Effect in MnAs Epilayers. *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**: 125503 [4 pages].
70. Zhang X.X., Tejada J., Xin Y., Sun G.F., Wong K.W., Bohigas X. Magnetocaloric Effect in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_8$ and $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_8$ bulk materials. *Appl. Phys. Lett.* 1996. **69**: 3596.
71. Xiong C.M., Sun J.R., Chen Y.F., Shen B.G., Du J., Li Y.X. Relation between Magnetic Entropy and Resistivity in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$. *IEEE Trans. Magn.* 2005. **41**: 122.
72. Fath M., Freisem S., Menovsky A.A., Tomioka Y.,

- Aarts J., Mydosh J.A. Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites. *Science*. 1999. **285**: 1540.
73. Moya X., Hueso L.E., Maccherozzi F., Tovstolytkin A.I., Podyalovskii D.I., Ducati C., Phillips L., Ghidini M., Hovorka O., Berger A., Vickers M.E., Defay E., Dhesi S.S., Mathur N.D. Giant and Reversible Extrinsic Magnetocaloric Effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Films due to Strain. *Nature Mater.* 2013. **12**: 52.
74. Israel C., Granja L., Chuang T.M., Hueso L.E., Sanchez D., Prieto J.L., Levy P., Lozanne A., Mathur N.D. Translating Reproducible Phase-Separated Texture in Manganites into Reproducible Two-State Low-Field Magnetoresistance: an Imaging and Transport Study. *Phys. Rev. B*. 2008. **78**: 054409 [5 pages].
75. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. *CRC Press*. 2016.
76. Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric Effect and its Relation to Shape-Memory Properties in Ferromagnetic Heusler Alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. **21**: 233201.
77. Caron C., Ou Z.Q., Nguyen T.T., Cam Thanh D.T., Tegus O., Bruck E. On the Determination of the Magnetic Entropy Change in Materials with First-Order Transformation. *J. Magn. Magn. Matter*. 2009. **321**: 3559.
78. Eerenstein W., Wiora M., Prieto J. Persistent Converse Magnetoelectric Effects in Multiferroic Epitaxial Heterostructures. *Nature Mater.* 2007. **6**: 348.
79. Dale D., Fleet A., Brock J. D., Suzuki Y. Dynamically Tuning Properties of Epitaxial Colossal Magnetoresistance Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 2003. **82**: 3725.
80. Kay H.F., Vousden P. XCV. Symmetry Changes in Barium Titanate at Low Temperatures and Their Relation to its Ferroelectric Properties. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1949. **40**: 1019.
81. Bah R., Bitok D., Rakhimov R.R., Noginov M.M., Pradhan A.K., Noginova N. Ferromagnetic Resonance Studies on Colossal Magnetoresistance Films: Effects of Homogeneity and Light Illumination. *J. Appl. Phys.* 2006. **99**: 08Q312.
82. Mathur N., Littlewood P. Mesoscopic Texture in Manganites. *Physics Today*. 2003. **56**: 25.
83. Salje E.K.H. A Pre-Martensitic Elastic Anomaly in Nanomaterials: Elasticity of Surface and Interface Layers. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. **20**: 485003.

Надійшла 13.05.2017

УДК 544.183:[546.654:547.442]-386

А.М.Мищенко*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЙ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА**

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

С использованием теории функционала плотности и многоконфигурационного подхода XMCQDPT2/CASSCF(2,2) выполнено моделирование основного синглетного (S_0) и возбужденного триплетного (T_1) состояний модельных моно-лигандных комплексов La(III) с рядом β -дикарбонильных соединений (ацетилацетон, диметилмалонат, метил-, этил-, пропил- и аллилацетоацетат). По результатам проведенных расчетов найдено, что введение в молекулу лиганда алкоксильной группы повышает адиабатическую энергию его триплетного уровня в среднем на 10 % вследствие влияния атома кислорода заместителя. Строение углеводородной цепи алкоксильной группы практически не влияет на величину энергии возбужденного состояния.

Ключевые слова: β -дикетонаты лантана(III), триплетное состояние, делокализация электронной плотности, DFT, MCSCF.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование комплексов лантанидов (Ln) с β -дикарбонильными лигандами является одним из основных направлений в развитии координационной химии редкоземельных элементов, поскольку такие координационные соединения широко используются как прекурсоры при создании люминесцентных материалов [1–3]. Для β -дикарбонильных комплексов большинства лантанидов характерна узкополосная 4f-люминесценция, обусловленная излучательными электронными переходами с возбужденного резонансного уровня на мультиплеты основного состояния иона Ln^{3+} . В свою очередь, активация резонансного уровня происходит путем переноса энергии электронного возбуждения с низшего триплетного уровня лиганда (“антенный эффект”). Поскольку 4f-электроны экранированы от внешних воздействий заполненными $5s^25p^6$ -оболочками, энергии уровней 4f-конфигурации слабо зависят от ближайшего координационного окружения иона

Ln^{3+} . Вследствие этого эффективность переноса возбуждения в комплексах определенного лантанида определяется преимущественно величиной энергии триплетного уровня лиганда, которую можно целенаправленно изменять в пределах нескольких тысяч обратных сантиметров, вводя различные заместители в молекулу β -дикарбонильного соединения [4, 5]. Известно, что высокая эффективность передачи энергии с лиганда на металл наряду с низкой вероятностью безызлучательной дезактивации резонансного уровня иона Ln^{3+} является одним из главных условий для получения лантанидных комплексов, характеризующихся высоким квантовым выходом люминесценции [6]. Поэтому исследование влияния заместителей при хелатном кольце β -дикарбонильного лиганда на характеристики его возбужденных состояний представляется актуальной задачей не только с теоретической, но и практической точки зрения.

Объектами большинства подобных ис-

** Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Украины для молодых ученых.

следований являются в основном β -дикетонаты, содержащие алкильные и ароматические заместители при хелатном фрагменте $O=C-C=C-C=O$ (далее для краткости обозначенным как [OCCCCO]). Результаты, полученные в работах [4, 7, 8], свидетельствуют о том, что фторирование алкильных заместителей или замена их на ароматические, а также удлинение алифатической цепи фторированного заместителя способствует понижению энергии триплетного уровня лиганда. С другой стороны, значительно менее изучены комплексы лантанидов с лигандами, которые содержат гетероатомы (O, N, галоген), непосредственно связанные с атомами углерода CO-групп (β -кетозфиры, эфиры малоновой кислоты, β -кетонамиды, галогенпроизводные β -дикетонатов и т.д.) [9, 10]. В то же время результаты исследований соответствующих β -дикарбонильных соединений показали, что наличие у гетероатома неподеленных электронных пар (НЭП) приводит к значительному перераспределению электронной плотности и стабилизации двойной связи $C=O$ в системе [OCCCCO] [11, 12]. Изменения в распределении электронной плотности должны также сказываться на энергиях низших возбужденных состояний лиганда, поскольку граничные орбитали (верхняя заполненная (ВЗМО) и нижняя свободная (НСМО) молекулярные орбитали) в β -дикетонатах и β -дикетонатных анионах локализованы преимущественно на хелатном фрагменте [13–15].

Для более подробного изучения этого вопроса представляется целесообразным провести квантово-химическое моделирование основного (S_0) и первого возбужденного триплетного (T_1) состояний β -дикарбонильных комплексов лантанидов, в которых заместители при хелатном фрагменте лиганда имеют подобное строение и отличаются только типом атомов, которые непосредственно связаны с карбонильными атомами углерода. В качестве таких лигандов выбраны ацетилацетон (асас) и два его производные, в которых соответственно одна или обе метильные группы (CH_3) замещены на метоксильные (CH_3O): метилацетоацетат (меасас) и диметилмало-

нат (димемал). С целью исследования влияния длины и строения углеводородной цепи алкоксильного заместителя β -кетозфира на величину энергии триплетного уровня лиганда также рассмотрены этил- (етасас), пропил- (прасас) и аллилацетоацетат (аласас). Поскольку каждое из низших возбужденных триплетных состояний в β -дикетонатах лантанидов локализовано на одном из лигандов и практически не зависит от природы иона Ln^{3+} и других лигандов [16, 17], объектами настоящего исследования являются модельные моно-лигандные комплексы лантана состава $LaL(OH)_2$, где L — β -дикарбонильный анион ($L = \text{асас, меасас, етасас, прасас, аласас, димемал}$), что позволяет значительно уменьшить объем вычислительной задачи. Для расчета возбужденных триплетных состояний в работе использованы как одноконфигурационное приближение теории функционала плотности (DFT) [18], так и многоконфигурационные методы (MCSCF): метод самосогласованного поля в полном пространстве активных орбиталей (CASSCF) [19] и расширенная многоконфигурационная квазивыврожденная теория возмущений второго порядка (XMCQDPT2) [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Квантово-химические расчеты выполняли в программных пакетах GAMESS (US) [21] и Firefly [22], визуализацию результатов вычислений — в среде MacMolPlt [23]. Для легких атомов (H, C, O) использовали трижды расщепленный базис семейства Карлсруэ с добавленным набором поляризационных функций (TZVP) [24, 25], для La — штутгартский набор ECP46MWB, в котором 46 электронов остова заменены эффективным квазирелятивистским потенциалом [26, 27]. С целью дополнительного уменьшения объема вычислений принимали, что шестичленный хелатный цикл имеет плоское строение [28], а молекулы комплексов принадлежат к точечной группе C_2 . Нумерация атомов в комплексах приведена на рис. 1.

В одноконфигурационном приближении оптимизацию геометрии основного и возбужденного состояний осуществляли соответственно ограниченным (S_0) и ограниченным

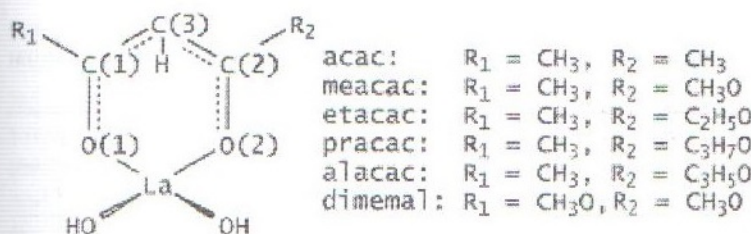


Рис. 1. Нумерация атомов лигандов в исследуемых комплексах.

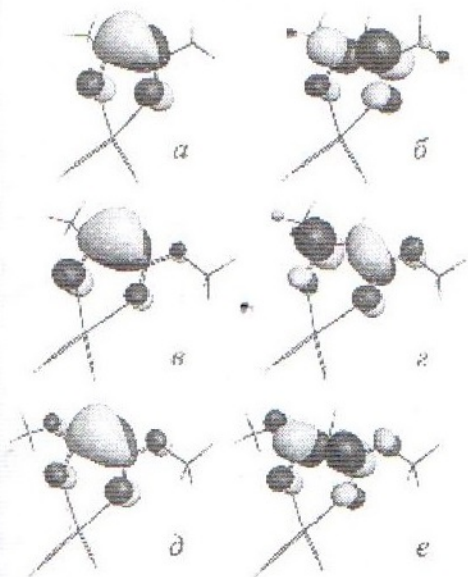


Рис. 2. Натуральные граничные орбитали модельных комплексов лантана с асас (а, б), меасас (в, г) и димемал (д, е), рассчитанные по методу SA-CASSCF(2,2): V3MO (а, в, д) и HCMO (б, г, е).

для открытых оболочек (T_1) методом Кона-Шема, после чего вертикальные энергии переходов между состояниями находили посредством зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT). При этом использовали гибридный функционал PBE0 [29], рекомендованный для расчета строения и свойств комплексов тяжелых металлов [30, 31]. Многоконфигурационные расчеты проводили по методике XMCQDPT2/CASSCF, состоящей из трех этапов: оптимизации геометрии целевого состояния с применением метода SS-CASSCF, расчет энергий переходов между состояниями по методу SA-CASSCF и их уточнение — с помощью XMCQDPT2 [30, 32]. Предварительные вычисления показали,

что для всех исследуемых комплексов состояние T_1 практически полностью обусловлено переходом электрона с ВЗМО на НСМО, поэтому в активное пространство (АП) были включены только две указанные орбитали. АП(2,2) соответствует 4 состоя-

ниям (3 синглетным и 1 триплетному), все из которых включали в усреднение при расчетах по методу SA-CASSCF. Полученные таким образом усредненные орбитали для комплексов асас, меасас и димемал изображены на рис. 2. Во всех исследуемых системах ВЗМО и НСМО носят π -характер. Граничные орбитали комплексов всех рассмотренных β -кетозэфиров (меасас, етасас, праасас, алаасас) имеют практически одинаковое пространственное распределение.

Для количественной характеристики π -электронной делокализации в β -дикарбонильных лигандах использовали геометрический индекс НОМА, который находили по формуле:

$$\text{НОМА} = 1 - \{ \alpha(\text{CC}) \sum [R_{\text{опт}}(\text{CC}) - R_i(\text{CC})]^2 + \alpha(\text{CO}) \sum [R_{\text{опт}}(\text{CO}) - R_i(\text{CO})]^2 \} / n,$$

где R_i и $R_{\text{опт}}$ — соответственно рассчитанные и “оптимальные” длины связей ($R_{\text{опт}}(\text{CC}) = 1.397 \text{ \AA}$, $R_{\text{опт}}(\text{CO}) = 1.265 \text{ \AA}$), α — эмпирические константы ($\alpha(\text{CC}) = 98.89 \text{ \AA}^{-2}$, $\alpha(\text{CO}) = 157.38 \text{ \AA}^{-2}$), подобранные таким образом, чтобы для системы с полностью делокализованными π -связями ($R_i = R_{\text{опт}}$) НОМА-индекс равнялся единице, n — количество связей в сопряженном фрагменте [33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для β -дикетонатов лантанидов характерна бидентатно-циклическая координация лигандов через атомы кислорода карбонильных групп с образованием практически плоских шестичленных металлоциклов, устойчивость которых обусловлена сопряжением двойных связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$. Во всех исследуемых комплексах в основном состоянии НОМА-индекс для системы $[\text{OCCCO}]$ близок к единице (табл. 1, расчет с использованием DFT), причем его значение больше для симметричных лигандов независимо от наличия или отсутствия НЭП у атома, непосредственно свя-

Таблица 1

Длины связей (Å) и НОМА-индексы для β-дикарбонильных лигандов в основном и возбужденном состояниях

Связь	DFT		MCSCF		DFT		MCSCF		DFT		MCSCF	
	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁	S ₀	T ₁
La(acac)(OH) ₂												
La–O(1)	2.419	2.410	2.426	2.429	2.411	2.394	2.383	2.342	2.429	2.423	2.451	2.378
La–O(2)	2.435	2.427	2.463	2.429	2.444	2.448	2.511	2.536	2.437	2.428	2.451	2.508
C(1)–O(1)	1.267	1.288	1.258	1.273	1.277	1.299	1.278	1.302	1.262	1.278	1.246	1.288
C(2)–O(2)	1.267	1.289	1.243	1.272	1.253	1.267	1.227	1.227	1.262	1.278	1.246	1.239
C(1)–C(3)	1.401	1.442	1.395	1.443	1.390	1.459	1.372	1.508	1.396	1.436	1.399	1.470
C(2)–C(3)	1.403	1.443	1.413	1.443	1.410	1.427	1.434	1.432	1.397	1.436	1.399	1.424
C(1)–CH ₃ или C(1)–OCH ₃	1.502	1.493	1.506	1.501	1.501	1.488	1.505	1.491	1.340	1.358	1.318	1.355
C(2)–CH ₃ или C(2)–OCH ₃	1.502	1.494	1.506	1.501	1.337	1.354	1.309	1.316	1.340	1.358	1.318	1.322
НОМА-индекс*	I 0.998	0.854	0.973	0.891	0.983	0.837	0.887	0.554	0.999	0.911	0.971	0.803
	II —	—	—	—	0.823	0.620	0.849	0.562	0.704	0.487	0.834	0.571
La(etacac)(OH) ₂												
La–O(1)	2.385	2.380	2.382	2.341	2.406	2.403	2.382	2.341	2.414	2.408	2.383	2.343
La–O(2)	2.475	2.462	2.509	2.534	2.443	2.431	2.508	2.533	2.439	2.430	2.513	2.537
C(1)–O(1)	1.278	1.298	1.279	1.302	1.277	1.299	1.279	1.302	1.276	1.298	1.278	1.302
C(2)–O(2)	1.253	1.267	1.228	1.228	1.254	1.267	1.228	1.228	1.254	1.267	1.227	1.227
C(1)–C(3)	1.385	1.458	1.372	1.509	1.389	1.460	1.372	1.509	1.390	1.459	1.372	1.508
C(2)–C(3)	1.415	1.428	1.435	1.433	1.412	1.427	1.435	1.433	1.409	1.426	1.434	1.432
C(1)–CH ₃	1.501	1.487	1.506	1.491	1.502	1.489	1.506	1.491	1.502	1.489	1.505	1.492
C(2)–O(R)**	1.336	1.353	1.308	1.315	1.335	1.352	1.307	1.314	1.337	1.354	1.310	1.317
O–R**	1.431	1.426	1.426	1.427	1.433	1.428	1.425	1.426	1.430	1.424	1.422	1.423
НОМА-индекс*	I 0.976	0.841	0.887	0.550	0.982	0.834	0.887	0.550	0.986	0.841	0.887	0.554
	II 0.822	0.629	0.852	0.561	0.832	0.629	0.854	0.565	0.825	0.624	0.846	0.558
La(pracac)(OH) ₂												
La–O(1)	2.385	2.380	2.382	2.341	2.406	2.403	2.382	2.341	2.414	2.408	2.383	2.343
La–O(2)	2.475	2.462	2.509	2.534	2.443	2.431	2.508	2.533	2.439	2.430	2.513	2.537
C(1)–O(1)	1.278	1.298	1.279	1.302	1.277	1.299	1.279	1.302	1.276	1.298	1.278	1.302
C(2)–O(2)	1.253	1.267	1.228	1.228	1.254	1.267	1.228	1.228	1.254	1.267	1.227	1.227
C(1)–C(3)	1.385	1.458	1.372	1.509	1.389	1.460	1.372	1.509	1.390	1.459	1.372	1.508
C(2)–C(3)	1.415	1.428	1.435	1.433	1.412	1.427	1.435	1.433	1.409	1.426	1.434	1.432
C(1)–CH ₃	1.501	1.487	1.506	1.491	1.502	1.489	1.506	1.491	1.502	1.489	1.505	1.492
C(2)–O(R)**	1.336	1.353	1.308	1.315	1.335	1.352	1.307	1.314	1.337	1.354	1.310	1.317
O–R**	1.431	1.426	1.426	1.427	1.433	1.428	1.425	1.426	1.430	1.424	1.422	1.423
НОМА-индекс*	I 0.976	0.841	0.887	0.550	0.982	0.834	0.887	0.550	0.986	0.841	0.887	0.554
	II 0.822	0.629	0.852	0.561	0.832	0.629	0.854	0.565	0.825	0.624	0.846	0.558
La(alacac)(OH) ₂												
La–O(1)	2.385	2.380	2.382	2.341	2.406	2.403	2.382	2.341	2.414	2.408	2.383	2.343
La–O(2)	2.475	2.462	2.509	2.534	2.443	2.431	2.508	2.533	2.439	2.430	2.513	2.537
C(1)–O(1)	1.278	1.298	1.279	1.302	1.277	1.299	1.279	1.302	1.276	1.298	1.278	1.302
C(2)–O(2)	1.253	1.267	1.228	1.228	1.254	1.267	1.228	1.228	1.254	1.267	1.227	1.227
C(1)–C(3)	1.385	1.458	1.372	1.509	1.389	1.460	1.372	1.509	1.390	1.459	1.372	1.508
C(2)–C(3)	1.415	1.428	1.435	1.433	1.412	1.427	1.435	1.433	1.409	1.426	1.434	1.432
C(1)–CH ₃	1.501	1.487	1.506	1.491	1.502	1.489	1.506	1.491	1.502	1.489	1.505	1.492
C(2)–O(R)**	1.336	1.353	1.308	1.315	1.335	1.352	1.307	1.314	1.337	1.354	1.310	1.317
O–R**	1.431	1.426	1.426	1.427	1.433	1.428	1.425	1.426	1.430	1.424	1.422	1.423
НОМА-индекс*	I 0.976	0.841	0.887	0.550	0.982	0.834	0.887	0.550	0.986	0.841	0.887	0.554
	II 0.822	0.629	0.852	0.561	0.832	0.629	0.854	0.565	0.825	0.624	0.846	0.558

* I — для системы [OCCCCO], II — для системы [OCCC(O)O] (meacac, etacac, pracac, alacac) и [OC(O)CC(O)O] (dimemal); ** R — радикал алкоксильного заместителя, R = C₂H₅ (etacac), C₃H₇ (pracac), C₃H₅ (alacac).

занного с карбонильными атомами углерода. Аналогичная тенденция наблюдается и для енольных форм некоординированных β-дикетонных. Так, по данным работы [11] для *цис*-енольных таутомеров асac, меacac и dimemal НОМА-индекс равен 0.779, 0.697 и 0.837 соответственно (расчет по методу B3LYP/aug-cc-pVTZ). В то же время для комплексов всех рассмотренных β-кетозэфиров и dimemal связи C(2)–O (а также связь C(1)–O в комплексе dimemal) несколько короче, чем типичная одинарная связь C–O (1.37 Å согласно работе [33]),

то есть валентные электроны атомов кислорода алкоксильных заместителей также принимают участие в образовании сопряженной системы лиганда (рис. 2, в, д), поэтому при расчетах геометрических индексов β-электронной делокализации в комплексах указанных лигандов необходимо учитывать обе связи СО в C(O)O-группах. Рассчитанные таким образом НОМА-индексы существенно ниже и указывают на меньшую величину делокализации электронной плотности в асимметричном фрагменте [OCCC(O)O] комплекса меacac по сра-

внению с симметричным фрагментом [OC(O)-CC(O)O] комплекса *dimetal* (табл. 1, расчет с использованием DFT). С другой стороны, сравнение НОМА-индексов для систем, содержащих различное количество сопряженных связей C=O и C=C, может быть не вполне корректным. Таким образом, использование геометрического подхода не позволяет однозначно определить влияние заместителей на величину сопряжения в рассмотренных β -дикарбонильных лигандах. Если ограничиться рассмотрением фрагмента [OCCCO], то π -электронная делокализация больше в симметрических системах независимо от природы заместителей.

Для комплекса *асас* найденные длины связей C=O и C=C хелатного цикла согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований ацетилацетоната лантана в пределах 0.01–0.02 Å (табл. 2). Рассчитанные с использованием DFT расстояния La–O занижены на 0.02–0.04 Å по сравнению с экспериментальными величинами, что вызвано меньшим координационным числом иона La^{3+} в модельном комплексе.

Таблица 2

Средние значения длин связей в комплексах лантана с *асас* (Å)

Связь	Расчет		Эксперимент*		
	DFT	MCSCF	I	II	III
C=O	1.27	1.25	1.29	1.26	1.27
C=C	1.40	1.40	1.41	1.38	1.40
La–O	2.43	2.44	2.47	2.47	2.45

* I — Диакватрис(ацетилацетонато)лантан(III) [34], II и III — А- и В-форма трис(ацетилацетонато)(1,10-фенантролин)лантана(III) [35].

Интересно отметить, что по данным MCSCF-расчетов из двух рассмотренных лигандов с одинаковыми заместителями (*асас* и *dimetal*) только для комплекса *dimetal* в состоянии S_0 наблюдается попарное выравнивание межатомных расстояний La–O, C=O и C=C, то есть симметрия молекулы приближается к C_{2v} . Понижение симметрии для

$\text{La}(\text{асас})(\text{ОН})_2$ можно объяснить проявлением эффекта Яна–Теллера второго порядка [36]. Так, расчеты по методу SA-CASSCF(2,2) показали, что для всех комплексов к волновой функции основного состояния также примешивается дважды возбужденная конфигурация $[\text{ВЗМО}^0\text{НСМО}^2]$ (весовой коэффициент $c \sim -0.1$). Согласно результатам пробного DFT-расчета ВЗМО и НСМО комплекса $\text{La}(\text{асас})(\text{ОН})_2$ в геометрии C_{2v} имеют симметрию неприводимых представлений B_2 и A_2 соответственно. В результате активная мода Яна–Теллера обладает симметрией $B_2 \cdot A_2 = B_1$, что соответствует деформации в плоскости σ_v , которая понижает симметрию молекулы до C_s [37]. При этом энергия ВЗМО уменьшается с –0.245 до –0.251 а.е., а энергия НСМО увеличивается с –0.062 до –0.055 а.е., что стабилизирует систему. Напротив, в случае $\text{La}(\text{dimetal})(\text{ОН})_2$ граничные орбитали в геометрии C_{2v} принадлежат к неприводимым представлениям B_2 и A_1 , а их прямое произведение $B_2 \cdot A_1 = B_2$ соответствует изгибу в плоскости, перпендикулярной к σ_v [37], что не нарушает симметрию хелатного кольца относительно плоскости HO–La–C(3).

При переходе молекул комплексов из основного в возбужденное триплетное состояние наиболее существенные пространственные изменения наблюдаются в хелатном цикле (табл. 1), поскольку граничные орбитали во всех исследуемых системах пространственно расположены главным образом на фрагменте [OCCCO] β -дикарбонильных лигандов (рис. 2). Межатомные расстояния C=O и C=C преимущественно увеличиваются, что можно объяснить дестабилизацией молекул вследствие перехода электрона со связывающей на разрыхляющую орбиталь, что согласуется с результатами расчетов геометрий релаксированных триплетных состояний алифатических β -дикетонатов лантанидов, полученными в работах [16, 17, 30]. В комплексах всех β -кетозфиров наиболее существенно увеличивается длина связи C(1)–C(3) (на 0.07–0.14 Å), поскольку, как видно из рис. 2, г, на эту связь приходится одна из областей локализации НСМО, чего не наблюдается для лигандов с одинаковы-

Таблица 3

Вертикальные энергии (ΔE), энергия релаксации ($\Delta E_{\text{рел}}$) и адиабатическая энергия ($\Delta E_{\text{ад}}$) переходов между основным и возбужденным состояниями (см^{-1})

Комплекс	DFT				MCSCF			
	$\Delta E(S_0 \rightarrow T_1)$	$\Delta E(T_1 \rightarrow S_0)$	$\Delta E_{\text{рел}}$	$\Delta E_{\text{ад}}$	$\Delta E(S_0 \rightarrow T_1)$	$\Delta E(T_1 \rightarrow S_0)$	$\Delta E_{\text{рел}}$	$\Delta E_{\text{ад}}$
La(acac)(OH) ₂	24477	21842	2632	24643	28835	26395	2440	26841
La(meacac)(OH) ₂	26885	23483	3402	26622	32064	27084	4980	29912
La(etacac)(OH) ₂	26928	23337	3591	26578	32967	28021	4946	30573
La(pracac)(OH) ₂	26891	23516	3375	26635	32968	28007	4961	30567
La(alacac)(OH) ₂	26840	23566	3274	26624	32934	28092	4842	30579
La(dimemal)(OH) ₂	29188	26475	2713	29017	35598	32349	3249	33389

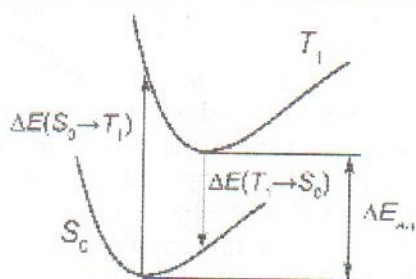


Рис. 3. Схема запрещенных по спину электронных переходов между основным и возбужденным состояниями.

ми заместителями. Дестабилизация сопряженной системы [OCCCO] при возбуждении отображается также в уменьшении НОМА-индексов для всех лигандов в состоянии T_1 .

В табл. 3 приведены рассчитанные энергетические параметры исследуемых β -дикарбонильных лигандов (рис. 3): вертикальные энергии переходов $S_0 \rightarrow T_1$ и $T_1 \rightarrow S_0$, энергия релаксации (разность вертикальных энергий) и адиабатическая энергия перехода $S_0 \rightarrow T_1$ (разность энергий между минимумами основного и возбужденного состояний, которая приблизительно соответствует энергии 0–0 перехода в спектре фосфоресценции) [32]. Наиболее важной характеристикой является адиабатическая энергия, поскольку процесс переноса возбуждения с лиганда на резонансный уровень иона Ln^{3+} (как и фосфоресценция лиганда) происходит после его релаксации до энергетического минимума состояния T_1 . По результатам как одно-, так и многоконфигурацион-

ных расчетов адиабатические энергии триплетных уровней лигандов возрастают в ряду $\text{acac} < \text{meacac} < \text{dimemal}$ и соотносятся как 1:1.08:1.18 (DFT) и 1:1.11:1.24 (MCSCF), то есть замещение одной метильной группы на метокси-группу повышает энергию возбужденного состояния приблизительно на 10 %. При этом для acac энергия триплетного уровня, найденная с использованием DFT, занижена на 660 см^{-1} (2.6 %), а полученная с помощью MCSCF — завышена на 1540 см^{-1} (6.1 %) по сравнению с экспериментальным значением ($T_1 = 25300 \text{ см}^{-1}$) [1, 4]. Из данных, приведенных в табл. 3, также следует, что для комплексов всех рассмотренных алкилацетоацетатов (meacac , etacac , pracac , alacac) энергия состояния T_1 практически не зависит от длины и строения углеводородной цепи алкоксильного заместителя. Это означает, что увеличение энергии возбужденного состояния главным образом обусловлено влиянием атома кислорода, непосредственно связанного с карбонильной группой.

ВЫВОДЫ. Результаты выполненных расчетов указывают на то, что введение в молекулу β -дикарбонильного лиганда алкоксильных групп повышает энергию его триплетного уровня вследствие влияния атомов кислорода, непосредственно связанных с атомами углерода CO-групп. Поскольку строение самого заместителя слабо сказывается на величине энергии возбужденного состояния, то появляется возможность для направленного изменения физико-химических свойств комплексов лан-

танидов с β -кетозэфирами и эфирами малоновой кислоты путем модификации углеводородной цепи алкоксильных групп.

Автор выражает благодарность научному руководителю Е.К.Труновой (ИОНХ НАНУ) за обсуждение рукописи статьи и А.Я.Фрейдзон (ЦФ РАН) за помощь в проведении многоконфигурационных расчетов.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНОГО І ЗБУДЖЕНОГО СТАНІВ β -ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНУ

А.М.Міщенко*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

З використанням теорії функціоналу густини та мультиконфігураційного підходу XMCQDP-T2/CASSCF(2,2) проведено моделювання основного синглетного (S_0) та збудженого триплетного (T_1) станів модельних моно-лігандних комплексів La(III) з рядом β -дикарбонільних сполук (ацетилацетон, диметилмалонат, метил-, етил-, пропіл- і алілацетоацетат). За результатами виконаних розрахунків знайдено, що введення в молекулу ліганду алкоксильної групи збільшує адіабатичну енергію його триплетного рівня в середньому на 10 % внаслідок впливу атома кисню замісника. Будова вуглеводневого ланцюга алкоксильної групи практично не впливає на величину енергії збудженого стану.

Ключові слова: β -дикетонати лантану(III), триплетний стан, делокалізація електронної густини, DFT, MCSCF.

AB INITIO STUDY OF THE GROUND AND EXCITED STATES OF LANTHANUM β -DICARBONYL COMPLEXES

A.M.Mishchenko*

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

Modeling of the ground singlet (S_0) and excited triplet (T_1) states of model mono-ligand La(III) complexes with a number of β -dicarbonyl compounds (acetylacetone, dimethyl malonate, methyl, ethyl,

propyl and allyl acetoacetate) was carried out using density functional theory and the XMCQDP-T2/CASSCF(2,2) multiconfigurational approach. The substitution of alkyl group by alkoxy group in the ligand molecule was found to increase the energy of the ligand-localized triplet state by ~10 % due to influence of the oxygen atom of the alkoxy substituent. The structure of the hydrocarbon chain of the alkoxy group has only a minor effect on the energy of the excited state.

Keywords: lanthanum(III) β -diketones, triplet state, electron density delocalization, DFT, MCSCF.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. -2005. -74. -С. 1193–1215.
2. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates // Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -Elsevier North-Holland, 2005. -P. 107–272. -Vol. 35.
3. Comby S., Bunzli J.-C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices // Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C.G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -Elsevier North-Holland, 2007. -P. 217–470. -Vol. 37.
4. Sager W.F., Filipescu N., Serafin F.A. Substituent effects on intramolecular energy transfer. I. Absorption and phosphorescence spectra of rare earth β -diketone chelates // J. Phys. Chem. -1965. -69. -P. 1092–1100.
5. Sato S., Wada M. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1970. -43. -P. 1955–1962.
6. Кузьмина Н.П., Елисеєва С.В. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) // Журн. неорган. химии. -2006. -51. -С. 80–96.
7. Русакова Н.В., Мешкова С.Б., Венчиков В.Я. и др. О связи квантового выхода и длительности люминесценции β -дикетонатных комплексов неодима со свойствами лигандов // Журн. прикл. спектроскопии. -1992. -56. -С. 799–802.
8. Iwamuro M., Wada Y., Kitamura T. et al. Photosensitized luminescence of novel β -diketonato Nd(III) complexes in solution // Phys. Chem. Chem. Phys. -2000. -2. -P. 2291–2296.
9. Souza A.P., Alves Jr.S., Malta O.L. New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichloro-

- phenyl acetoacetate as ligand // Opt. Materials. -2011. -**33**. -P. 402–407.
10. Souza E.R., Zulato C.H.F., Mazali I.O., Sigoli F.A. Synthesis and photoluminescent properties of lanthanides acetoacetanilide complexes // J. Fluoresc. -2013. -**23**. -P. 939–946.
11. Belova N.V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of β -diketones // J. Mol. Struct. -2010. -**978**. -P. 282–293.
12. Мищенко А.М. Неемпіричне дослідження будови та спектральних характеристик таутомерів метилацетоацетату // Укр. хим. журн. -2016. -**82**, № 5. -С. 15–28.
13. Мищенко А.М., Трунова О.К. Напівемпіричний розрахунок будови таутомерних форм аліфатичних β -кетоестерів // Там же. -2015. -**81**, № 10. -С. 73–80.
14. Короченцев В.В., Вовна В.И., Калиновская И.В. и др. Электронная структура трис-дибензоилметанатов редкоземельных элементов Sc, Y, La по результатам исследований методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала электронной плотности // Журн. структур. химии. -2014. -**55**. -С. 1114–1123.
15. Komissarov A.A., Korochentsev V.V., Vovna V.I. The electronic structure of the adducts of nickel(II) and cobalt(II) acetylacetonate with 2,2'-dipyridyl by the method of quantum chemical modeling // J. Mol. Struct. -2016. -**1106**. -P. 227–233.
16. Романова К.А., Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А. и др. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний некоторых комплексов лантаноидов(III) // Вестн. Казан. технологич. ун-та. -2012. -**15**, № 18. -С. 19–22.
17. Hatanaka M., Morokuma K. Exploring the reaction coordinates for f - f emission and quenching of lanthanide complexes – thermosensitivity of terbium(III) luminescence // J. Chem. Theory Comput. -2014. -**10**. -P. 4184–4188.
18. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
19. Roos B.O., Lindh R., Malmqvist P.-A. et al. Multi-configurational quantum chemistry. -Hoboken: Wiley, 2016.
20. Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: the new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // J. Chem. Phys. -2011. -**134**. -P. 214113.
21. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. -1993. -**14**. -P. 1347–1363.
22. Granovsky A.A. Firefly, version 8.1.1, 2015. -Access online: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
23. Bode B.M., Gordon M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS // J. Mol. Graph. Model. -1999. -**16**. -P. 133–138.
24. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // J. Chem. Phys. -1992. -**97**. -P. 2571–2577.
25. Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr // Ibid. -1994. -**100**. -P. 5829–5835.
26. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // Theor. Chim. Acta. -1989. -**75**. -P. 173–194.
27. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // Ibid. -1993. -**85**. -P. 441–450.
28. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. -М.: Высш. шк., 1990.
29. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model // J. Chem. Phys. -1999. -**110**. -P. 6158–6170.
30. Романова К.А., Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А., Галяметдинов Ю.Г. Сравнительный анализ квантово-химических методов расчета возбужденных состояний комплексов гадолиния(III) с β -дикетонами и основаниями Льюиса // Вестн. Казан. технологич. ун-та. -2013. -**16**, № 14. -С. 43–47.
31. Курамин А.И., Зималиев М.В., Колпакова Е.В., Галкин В.И. Подбор квантовохимической модели для расчетов свойств комплексов металлов группы хрома методом DFT // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. -2016. -**158**, № 1. -С. 34–43.
32. Freidzon A. Ya., Scherbinin A.V., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V. Ab initio study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices // J. Phys. Chem. A. -2011. -**115**. -P. 4565–4573.
33. Krygowski T.M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems // J. Chem. Inf. Comput. Sci. -1993. -**33**. -P. 70–78.
34. Phillips T.H., Sands D.E., Wagner W.F. The crystal and molecular structure of diaquotris(acetylacetonato)lanthanum(III) // Inorg. Chem. -1968. -**7**. -P. 2295–2299.
35. Кузьмина Н.П., Чугаров Н.В., Писаревский А.П., Мартыненко Л.И. Летучий разнолигандный комплекс лантана(III) с ацетилацетоном и 1,10-фенантролином // Коорд. химия. -1997. -**23**. -С. 450–454.

36. Бердетт Дж. Химическая связь. -М.: Мир: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
37. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. -М.: Мир, 2012.

REFERENCES

1. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes. *Russ. Chem. Rev.* 2005. **74**: 1089.
2. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the physics and chemistry of rare earth*, Volume 35; Eds. Gschneidner K.A., Jr., Bunzli J.-C.G., Pecharsky V.K. (Amsterdam: Elsevier North-Holland, 2005). P. 107.
3. Comby S., Buonzli J.-C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. *Handbook on the physics and chemistry of rare earth*, Volume 37; Eds. Gschneidner K.A., Jr., Bunzli J.-C.G., Pecharsky V.K. (Amsterdam: Elsevier North-Holland, 2007). P. 217.
4. Sager W.F., Filipescu N., Serafin F.A. Substituent effects on intramolecular energy transfer. I. Absorption and phosphorescence spectra of rare earth β -diketone chelates. *J. Phys. Chem.* 1965. **69**: 1092.
5. Sato S., Wada M. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1970. **43**: 1955.
6. Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V. Photo and electroluminescence of lanthanide(III) complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. **51**: 73.
7. Rusakova N.V., Meshkova S.B., Venchikov V.Ya., Pyatosin V.E., Tsvirko M.P. Quantum yield and luminescence lifetime of β -diketone complexes with neodymium as a function of ligand properties. *J. Appl. Spectrosc.* 1992. **56**: 488.
8. Iwamuro M., Wada Y., Kitamura T., Nakashima N., Yanagida S. Photosensitized luminescence of novel β -diketonato Nd(III) complexes in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. **2**: 2291.
9. Souza A.P., Alves Jr. S., Malta O.L. New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand. *Opt. Materials.* 2011. **33**: 402.
10. Souza E.R., Zulato C.H.F., Mazali I.O., Sigoli F.A. Synthesis and photoluminescent properties of lanthanides acetoacetanilide complexes. *J. Fluoresc.* 2013. **23**: 939.
11. Belova N.V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of β -diketones. *J. Mol. Struct.* 2010. **978**: 282.
12. Mishchenko A.M. *Ab initio* study of the structure and spectral characteristics of the methyl acetate acetate tautomers. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2016. **82** (5): 15. [in Ukrainian].
13. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Semiempirical calculation of the structure of the aliphatic β -ketones tautomers. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2015. **81** (10): 73. [in Ukrainian].
14. Korochentsev V.V., Vovna V.I., Kalinovskaya I.V., Komissarov A.A., Dotsenko A.A., Shurygin A.V., Mirochnik A.G., Sergienko V.I. Electronic structure of *tris*-dibenzoylmethanates of Sc, Y, La rare-earth elements from the results of studies by X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory. *J. Struct. Chem.* 2014. **55**: 1057.
15. Komissarov A.A., Korochentsev V.V., Vovna V.I. The electronic structure of the adducts of nickel(II) and cobalt(II) acetylacetonate with 2,2'-dipyridyl by the method of quantum chemical modeling. *J. Mol. Struct.* 2016. **1106**: 227.
16. Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Strelkov M.V. Galyametdinov Yu. G. Quantum chemical modeling of excited states of some lanthanide(III) complexes. *Herald of Kazan Technological University.* 2012. **15** (18): 19. [in Russian].
17. Hatanaka M., Morokuma K. Exploring the reaction coordinates for *f-f* emission and quenching of lanthanide complexes – thermosensitivity of terbium(III) luminescence. *J. Chem. Theory Comput.* 2014. **10**: 4184.
18. Tsirelson V.G. *Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids.* (Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2014). [in Russian].
19. Roos B.O., Lindh R., Malmqvist P.-E., Veryazov V., Widmark P.-O. *Multiconfigurational quantum chemistry.* (Hoboken: Wiley, 2016).
20. Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: the new approach to multi-state multi-reference perturbation theory. *J. Chem. Phys.* 2011. **134**: 214113.
21. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**: 1347.
22. Granovsky A.A. *Firefly*, version 8.1.1, 2015. -Access online: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
23. Bode B.M., Gordon M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. *J. Mol. Graph. Model.* 1999. **16**: 133.
24. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 1992. **97**: 2571.
25. Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. Fully optimized

- contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 1994. **100**: 5829.
26. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theor. Chim. Acta.* 1989. **75**: 173.
27. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theor. Chim. Acta.* 1993. **85**: 441.
28. Kostromina N.A., Kumok V.N., Skorik N.A. *The chemistry of coordination compounds*. (Moscow: Vysshaya shkola, 1990). [in Russian].
29. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 1999. **110**: 6158.
30. Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G. Comparative analysis of quantum chemical methods of calculation of excited states of gadolinium(III) complexes with β -diketones and Lewis bases. *Herald of Kazan Technological University*. 2013. **16** (14): 43. [in Russian].
31. Kuramshin A.I., Zimaliev M.V., Kolpakova E.V., Galkin V.I. Selection of appropriate quantum-chemical model for calculations of properties of chromium group complexes via DFT. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*. 2016. **158** (1): 34. [in Russian].
32. Freidzon A.Ya., Scherbinin A.V., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V. *Ab initio* study of phosphorescent emitters based on rare-earth complexes with organic ligands for organic electroluminescent devices. *J. Phys. Chem. A*. 2011. **115**: 4565.
33. Krygowski T.M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1993. **33**: 70.
34. Phillips T. II, Sands D.E., Wagner W.F. The crystal and molecular structure of diaquotris(acetylacetonato)lanthanum(III). *Inorg. Chem.* 1968. **7**: 2295.
35. Kuz'mina N.P., Chugarov N.V., Pisarevsky A.P., Martynenko L.I. The volatile mixed-ligand complex of lanthanum(III) with acetylacetone and 1,10-phenantroline. *Koord. Khimiya*. 1997. **23**: 450. [in Russian].
36. Burdett J.K. *Chemical bonds: a dialog*. (Chichester: Wiley, 1997).
37. Pentin Yu.A., Vilkov L.V. *Physical methods of research in chemistry*. (Moscow: Mir, 2012). [in Russian].

Поступила 03.04.2017

А.В.Сліпкань, Д.Є.Китова, О.В.Штеменко

НАНОЧАСТКИ ЦИРКОНІЙ ГІДРОФОСФАТУ ЯК ФОРМА УПАКОВКИ ДЛЯ ДИГАЛОГЕНОТЕТРА- μ -КАРБОКСИЛАТІВ ДИРЕНІЮ(III)ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет",
просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна* e-mail: n.kolesova1993@gmail.com

Досліджено процес інтеркаляції дигалогенотетра- μ -карбоксилатів диренію(III) у міжшаровий простір цирконій гідрофосфату з відстанню між шарами 10.3 Å. Отриманий продукт інтеркаляції — дрібнокристалічний осад блакитного кольору — висушено і вивчено методами електронної спектрофотометрії та рентгенівської порошкової дифракції. Показано, що відбувається заміщення аксіальних хлоридних лігандів на фосфатні групи цирконій гідрофосфату, і це сприятиме зниженню токсичності та покращенню транспортних функцій при доставці біологічно активної речовини безпосередньо у клітину.

Ключові слова: комплексні сполуки диренію(III), наночастки, цирконій гідрофосфат, інтеркаляція.

ВСТУП. Комплексні сполуки диренію(III) з почверним зв'язком метал—метал мають широкий спектр біологічної активності, де особливий інтерес викликає протипухлинна здатність [1], а низька токсичність вигідно відрізняє їх від речовин зі схожими властивостями [2]. Найбільшою біологічною активністю володіють дихлоротетра- μ -карбоксилати диренію(III) (рис. 1), характеристики яких представлено у роботах нашої наукової групи [3]. Такі сполуки є біохімічними модуляторами цисплатину, тобто підсилюють його дію з одночасним зниженням токсичності. При цьому вони взаємодіють з ліпідним матриксом клітини [4] та здатні гасити вільні радикали [5]. Показано вплив дигалогенотетра- μ -карбоксилатів диренію(III) на кислотну резистентність еритроцитів людини і збільшення гемоглобіну, вони також діють як антигемолітичні ліки, продовжуючи життя анемічних тварин [6, 7]. Крім того, було доведено, що ліпосомна форма комплексних сполук диренію(III) відрізняється збільшеною стабільністю, більш тривалим часом циркуляції у потоці крові, збільшенням протипухлинного ефекту [8].

З погляду на зазначене вище доцільно було б вивчити взаємодію таких комплексних

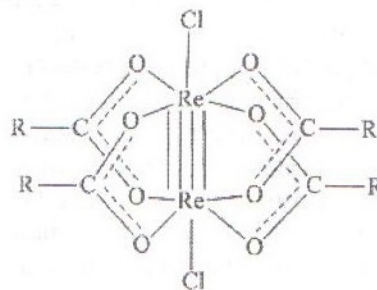


Рис. 1. Графічна формула дихлоротетра- μ -карбоксилату диренію(III).

сполук з шаруватими наночастками цирконій гідрофосфату як форми упаковки біологічно активних речовин [9].

У сучасній медицині актуальним є використання нанорозмірних форм упаковки лікарських речовин. Таким носієм є цирконій гідрофосфат (ZrP), який має контрольований розмір часток та рН-селективне вивільнення активної речовини, а також можливість включення хімічно чутливих речовин. У стандартних фізіологічних умовах ZrP стабільний, але з досягненням середовища ракової клітини з низьким значенням рН починається вивільнення інтеркальованої речовини та дисо-

ція ZrP з утворенням іонів фосфату і нешкідливих солей цирконію [10].

ZrP — катіонообмінний матеріал шаруватої структури. Три атоми кисню зв'язані з трьома різними атомами цирконію, створюючи ковалентний зв'язок. Четвертий атом кисню направлений у міжшаровий простір, що робить можливим інтеркаляцію за рахунок іонного обміну. У залежності від потреб використовують різні форми ZrP-матеріалу, які відрізняються способами отримання та міжшаровою відстанню, що дає змогу інтеркалювати молекули різних розмірів. Так, α -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) має міжшарову відстань 7.6 Å, β -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$) — 9.28, γ -ZrP ($\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — 12.2, θ -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — 10.3 Å [11].

Раніше нами вже було досліджено процес інтеркаляції комплексних сполук диренію (III) транс- та цис-конфігурації в наношари цирконій гідрофосфату [12, 13], тому цікавим є дослідження інтеркаляції у міжшаровий простір ZrP і тетракарбоксилатів диренію(III) (рис. 1).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. θ -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$) було отримано за методикою Марті і Колона [14]. Для цього до 200 мл водного розчину $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.05 М) додавали 200 мл H_3PO_4 ($C = 6$ моль/л). Розчин H_3PO_4 попередньо нагрівали до температури 94 °С у круглодонній колбі об'ємом 500 мл до додавання ZrOCl_2 . Одержаний розчин постійно перемішували за температури 94 °С.

Продукт інтеркаляції — желеподібна речовина, яку семикратно промивали дистильованою водою перед використанням.

Дихлоротетра- μ -карбоксилати диренію (III) $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2$ отримували кип'ятінням $(\text{NBu}_4)\text{Re}_2\text{Cl}_8$ у відповідній карбоновій кислоті в інертній атмосфері [15].

Спектроскопічні дослідження процесів інтеркаляції кластерних сполук диренію(III) до шарів ZrP проводили у метиловому спирті ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ М) на спектрофотометрах Specord M-40 в області 45000–11000 cm^{-1} та СФ-26 у діапазоні 25000–8500 cm^{-1} .

Міжшарову відстань визначали методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-

2 у монохроматизованому CoK_α -випроміненні ($\lambda = 1.54178$ Å).

Контроль вивільнення речовини було проведено у розчині, що імітує плазму людської крові (рН 7.4) та в ацетатному буфері (рН 4.5). 0.5 %-ну суспензію продукту інтеркаляції перемішували зі швидкістю 100 об/хв за температури 37 °С, що імітує середовище організму людини. Через певні інтервали часу відбирали аліквоту 8 мл та центрифугували 1 хв. Контроль вивільнення здійснювали за допомогою спектрофотометричних досліджень в області 25000–8500 cm^{-1} . Процент вивільнення було розраховано за формулою:

$$\% = A_t / A_{\max} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де A_t — інтенсивність характеристичного піку в період часу t ; $A_{\max}$ — максимальна інтенсивність цього піку [10, 16].

Для інтеркаляції готували суспензію $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2/\theta$ -ZrP (де $R = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , i - C_3H_7) у метанолі з концентрацією комплексної сполуки у розчині $5 \cdot 10^{-4}$ М та мольним співвідношенням 1:5 та 1:30. Суміші інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5 діб. Закінчення процесу інтеркаляції контролювали методом електронної спектроскопії та вимірюванням рН. Для цього брали аліквоту супернатанту об'ємом 10 мл та центрифугували протягом 15 хв. Коли значення рН та електронного спектру поглинання було незмінним, що свідчить про завершення процесу інтеркаляції, суспензію центрифугували, багаторазово промивали водою та сушили у муфельній шафі за температури 80 °С.

Спектрофотометричне дослідження процесу інтеркаляції $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2$ у наношари θ -ZrP проводили наступним чином. Для вивчення впливу середовища паралельно із системою $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2/\theta$ -ZrP досліджувалась поведінка $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2$ в MeOH [17]. Спектрофотометричний аналіз розчину в часі показав, що відбувається взаємодія речовини з розчинником, про це свідчить зсув характеристичних смуг поглинання в області 20000 cm^{-1} і поступова поява смуги поглинання в області 13900 cm^{-1} (рис. 2).

З додаванням θ -ZrP у мольному співвід-

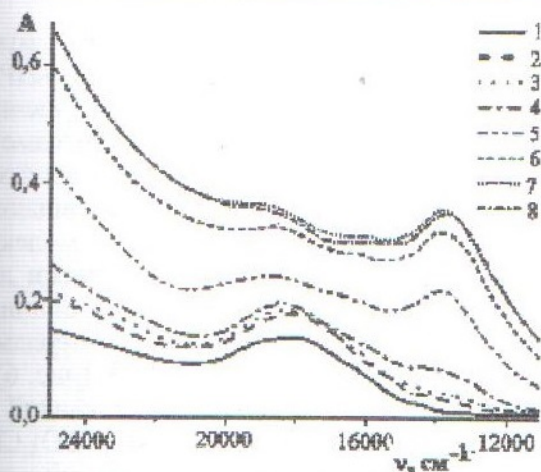


Рис. 2. ЕСП розчину $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$ в MeOH протягом певного часу: 1 – К.С., 2 – 1 год, 3 – 2 год, 4 – 5 год, 5 – 1 доба, 6 – 2 доби, 7 – 3 доби, 8 – 4 доби. ($C_M = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Контроль – метанол.

ношенні 1:5 та 1:30 спостерігається зсув характеристичної полоси поглинання з області 18500 cm^{-1} , що належить $\delta \rightarrow \delta^*$ -переходу зв'язку Re–Re [18], до 17241 cm^{-1} та поява нового піку в області 23800 cm^{-1} . Це означає, що такі зміни обумовлені взаємодією $\theta\text{-ZrP}$ з комплексом, а не впливом розчинника (рис. 3).

Така спектральна картина вказує на заміщення аксіальних хлоридних лігандів на фосфатні групи ZrP. В ЕСП всіх досліджених систем інтенсивність характеристичної смуги поглинання спочатку зменшується, а потім збільшується з одночасним зсувом в область 17241 cm^{-1} та появою нового піку в області 23800 cm^{-1} . Таку поведінку можна пояснити утворенням нової сполуки, а саме тетракарбоксилатного комплексу диренію(III) з фосфатними лігандами в аксіальному положенні. Для інших представників гомологічного ряду тетракарбоксилатів диренію(III) ($\text{Re}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$) спостерігалася аналогічна картина.

Для більш детального дослідження можливості координації фосфатних груп в аксіальне положення тетракарбоксилатів диренію(III), яке відбувається в процесі інтеркаляції, було вивчено реакцію $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2$ з H_3PO_4 . Для цього комплексу сполуку $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$, взяту у мольному співвідношенні до фосфатних груп, еквівалентному до співвідношення речовина/ZrP 1:30 та 1:5 відповідно,

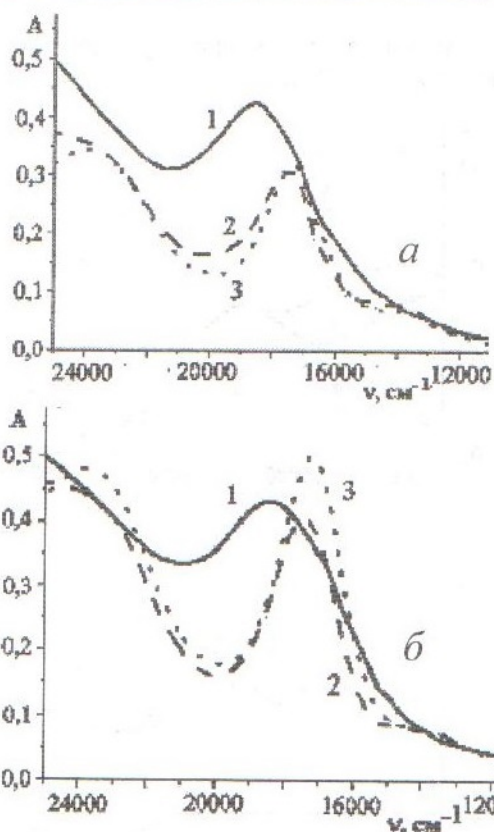


Рис. 3. ЕСП системи $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2/\text{ZrP}$ у співвідношенні 1:30 протягом часу: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$, 2 – 1 доба, 3 – 5 діб (а); у співвідношенні 1:5 протягом часу: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$, 2 – 1 доба, 3 – 5 діб (б). Контроль – метанол.

перемішували на магнітній мішалці в метанолі. За ходом реакції стежили за допомогою електронної спектроскопії. Помаранчевий розчин поступово набував блакитного кольору, а картина ЕСП співпадала з ЕСП системи $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2/\text{ZrP}$ за винятком того, що реакція без ZrP проходила в два рази швидше. З додаванням H_3PO_4 у мольних співвідношеннях 1:5 та 1:30 спостерігаються зсув характеристичної полоси поглинання з області 18500 cm^{-1} , що належить $\delta \rightarrow \delta^*$ -переходу зв'язку Re–Re, до 17241 cm^{-1} та поява нового піку в області 23800 cm^{-1} (рис. 4), що свідчить про утворення тетракарбоксилатного комплексу диренію(III) з фосфатними лігандами в аксіальному положенні [18].

На рис. 5 представлені дифрактограми чистого цирконій гідрофосфата та висушених про-

дуктів інтеркаляції у мольному співвідношенні речовина/ZrP 1:30 та 1:5.

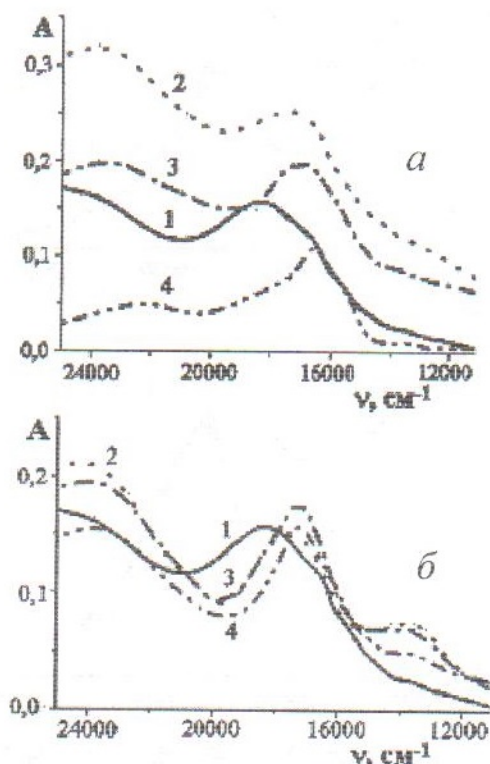


Рис. 4. ЕСП системи $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ у співвідношенні 1:30 протягом часу: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$, 2 – 1 доба, 3 – 3 доби, 4 – 5 діб (а); у співвідношенні 1:5 протягом часу: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$, 2 – 1 доба, 3 – 3 доби, 4 – 5 діб (б). Контроль – метанол.

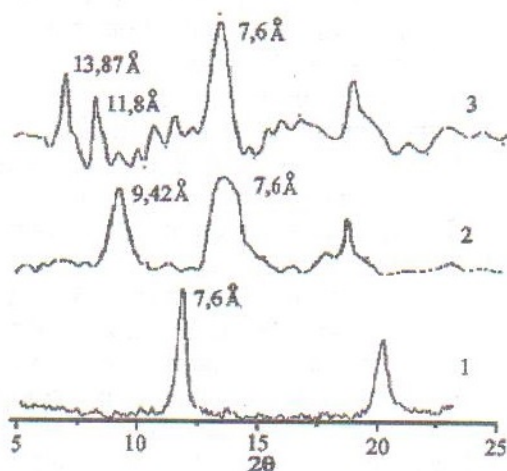


Рис. 5. Дифрактограми a-ZrP (1), $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2/\text{ZrP}$ 1/30 (2), 1/5 (3).

Оскільки при висушуванні θ -ZrP з міжшаровою відстанню 10.3 Å переходить в a-ZrP з міжшаровою відстанню 7.6 Å, то висушений продукт інтеркаляції ми порівнювали саме з a-ZrP. Міжшарова відстань цирконій гідрофосфату становить 7.6 Å, де 6.6 Å відповідають саме відстані між шарами, а 1 Å — молекулі води a-ZrP [19]. Згідно з літературними даними [15], міжшарова відстань при успішній інтеркаляції комплексної сполуки в інтерламінний простір становитиме 13.87 Å (рис. 6).

Дифрактограма продукту інтеркаляції з мольним співвідношенням $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2/\text{ZrP}$ 1:30 та 1:5 вказує на утворення змішаної фази, оскільки дифракційний пік, характерний для a-ZrP, не зникає [16]. Для низького рівня навантаженості характерний пік становить 9.42 Å та зміщений у бік менших кутів 2θ . При збільшенні рівня навантаженості міжшарова відстань зростає до 11.8 та 13.87 Å. Таке збільшення міжшарової відстані можна пояснити тим, що за низької навантаженості молекула комплексної сполуки інтеркалюється паралельно до шарів ZrP, а при збільшенні навантаженості кут нахилу змінюється і молекула комплексної сполуки розташовується перпендикулярно по відношенню до шарів ZrP.

Виходячи з розрахункових даних [15], при розташуванні комплексної сполуки, а саме зв'язку Re-Re перпендикулярно до шарів ZrP, міжшарова відстань становитиме 13.87 Å. Тоді можна припустити, що кут нахилу почверного зв'язку у міжшаровому просторі при 11.8 Å становить $\sim 45^\circ$, а при 9.42 Å — 23° .

Контроль вивільнення було проведено при pH 7.4 та 4.5 для визначення швидкості вивільнення біологічно активної речовини при потрапленні безпосередньо в кров та в умовах, схожих до кислого середовища клітини пухлини. За процесом вивільнення спостерігали з допомогою спектрофотометричних досліджень зміни інтенсивності характеристичного піку для почверного зв'язку Re-Re центрифугованої аліквоти супернатанту. На рис. 7 показано, що вивільнення при pH 4.5 починається з 30 хв і закінчується вже через 5 год, в той час як при pH 7.4 вивільнення проходить за 9 год. Таким чином, у кислому сере-

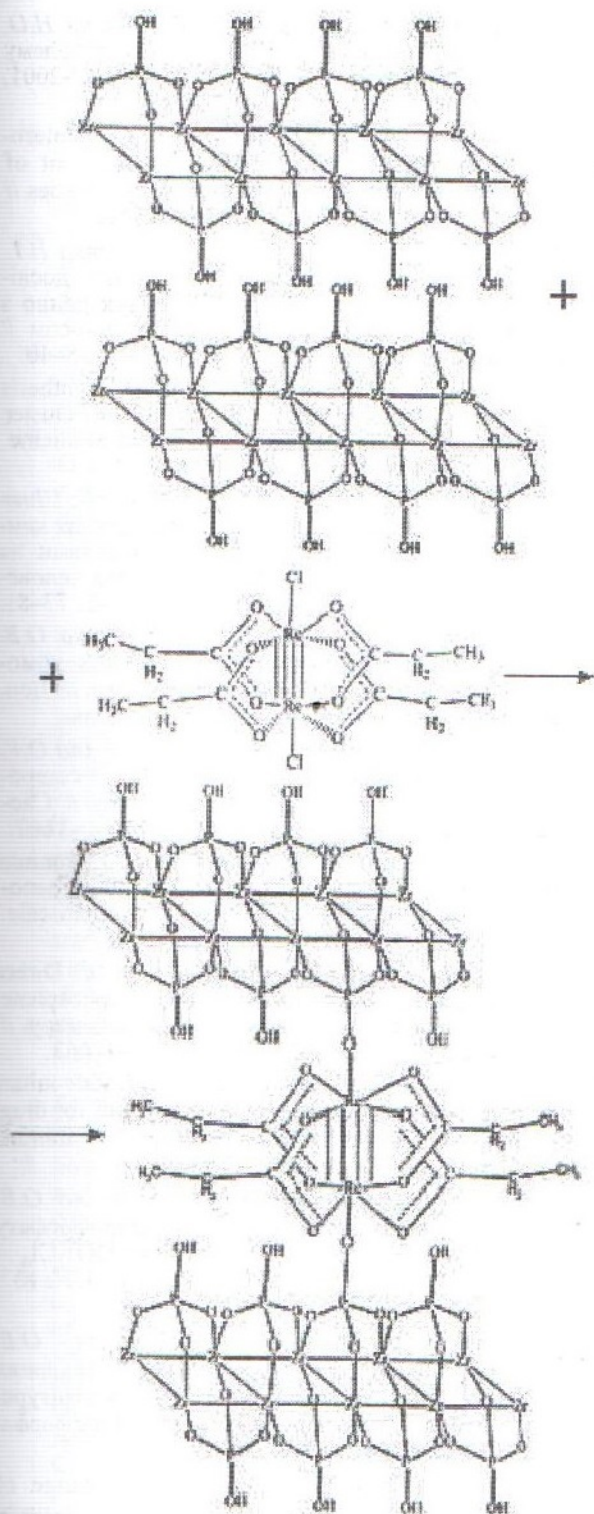


Рис. 6. Схема процесу інтеркаляції $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$ у міжшаровий простір ZrP.

довіщі речовина вивільнюється швидше, ніж в нейтральному, а при pH 4.5 — в більш повному обсязі (рис. 7).

Такий результат вказує на можливість pH-селективної доставки комплексних сполук диренію(III) до пухлини за допомогою наночасток цирконій гідрофосфату. При потраплянні

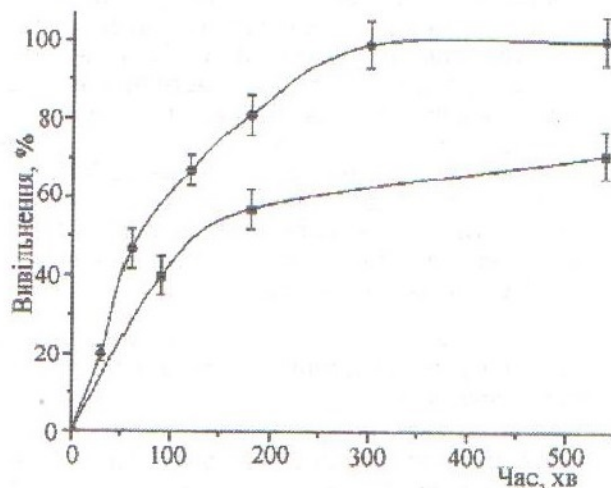


Рис. 7. Контроль вивільнення $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2/\text{ZrP} = 1:3$. pH: 1 — 7.4; 2 — 4.5.

в кров вивільнення речовини відбуватиметься набагато повільніше, що дає змогу запобігти побічним реакціям, руйнуванню біологічно активної сполуки та доставити до клітини-мішені в більш повному обсязі. А при попаданні в клітину пухлини з низьким pH речовина буде вивільнюватись швидше.

ВИСНОВКИ. Інтеркаляція дигалогенотетра-μ-карбоксилатів диренію(III) проходить із заміщенням хлоридних лігандів в аксіальному положенні на фосфатні групи цирконій гідрофосфату. Отримані дані свідчать не лише про успішну інтеркаляцію, але і про можливість pH-селективної доставки до клітини-мішені, а саме клітини пухлини. Це робить можливим використання системи $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2/\theta\text{-ZrP}$ як протипухлинного агенту.

НАНОЧАСТИЦЫ ЦИРКОНИЙ ГИДРОФОСФАТА КАК ФОРМА УПАКОВКИ ДЛЯ ДИГАЛОГЕНОТЕТРА-μ-КАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III)

А.В.Слипкань, Д.Е.Китова, А.В.Штеменко

ГВУЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", просп. Гагарина, 8, Дніпр, 49005, Україна
e-mail: n.kolesova1993@gmail.com

Исследован процесс интеркаляции дигалогенотетра-μ-карбоксилатов дирения(III) в межслойное пространство цирконий гидрофосфата с расстоянием между слоями 10.3 Å. Полученный продукт интеркаляции — мелкокристаллический осадок голубого цвета — высушен и исследован методами электронной спектrophотометрии и рентгеновской порошковой дифракции. Показано, что происходит замещение аксиальных хлоридных лигандов на фосфатные группы цирконий гидрофосфата, и это будет способствовать снижению токсичности и улучшению транспортных функций при доставке биологически активного вещества непосредственно в клетку.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексные соединения дирения(III), наночастицы, цирконий гидрофосфат, интеркаляция.

NANOPARTICLES OF ZIRCONIUM PHOSPHATE AS A FORM OF PACKAGING FOR DIHALOGENOTETRA-μ-CARBOXYLATES OF DIRHENIUM(III)

A.V.Slipkan, D.E.Kytova, A.V.Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Avenue, Dnipro, 49005, Ukraine
e-mail: n.kolesova1993@gmail.com

The process of intercalation of dihalogenotetra-μ-carboxylates of dirhenium(III) into the interlayer space of zirconium phosphate with a separation distance of 10.3 Å is studied. The resulting intercalation product was a fine crystalline precipitate of blue color, which was dried and examined by electron spectrophotometry and X-ray powder diffraction. The obtained data testify to the replacement of axial chloride ligands with phosphate groups of zirconium hydrophosphate, which will help reduce toxicity and improve transport functions when the biologically active substance is delivered directly to the cell.

Key words: complexes direnium(III) compounds, nanoparticles, zirconium phosphate, intercalation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I. et al. Synthesis, characterization, *in vivo* antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin // Dalton Trans. -2009. -26. -P. 5132–5136.
2. Олійник С.А., Штеменко Н.І., Горчакова Н.О. Токсикологія сполук ренію: погляд на проблему // Сучасні проблеми токсикології. -2001. -1. -С. 11–15.
3. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dichlorotetra-μ-isobutiratodirhenium(III): enhancement of cisplatin action and KBC – stabilizing properties // Anticancer Res. -2007. -27. -P. 2487–2492.
4. Штеменко А.В., Зеленюк М.А., Штеменко Н.І., Вербицька Я.С. Спектрофотометричне дослідження взаємодії комплексних сполук ренію з фосфатидилхоліном за формування ліпосом // Укр. біохім. журн. -2002. -74, № 6. -С. 35–40.
5. Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S. Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds // Metal Ions in Biology and Medicine. -France, Corsica, 2008. -10. -P. 229–234.
6. Штеменко Н.І., Пирожкова-Паталах І.В., Штеменко А.В., Голиченко А.А. Изучение влияния комплексов рения с органическими лигандами на кислотноую резистентность эритроцитов человека // Укр. біохім. журн. -2000. -72, № 3. -С. 77–81.
7. Штеменко Н.І., Олійник С.А., Штеменко О.В. Антигемолітична активність кластерних комплексів ренію з органічними лігандами // Доп. НАН України. -2001. -6. -С. 194–198.
8. Shtemenko N.I., Zabitskaya E.D., Berzenina O.V. et al. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity // Chemistry and biodiversity. -2008. -5. -P. 1660–1667.
9. Saxena V., Diaz A., Clearfield A. et al. Zirconium phosphate nanoplatelets: a biocompatible nanomaterial for drug delivery to cancer // Nanoscale. -2013. -5, № 6. -P. 1–33.
10. Diaz A., Gonzalez M.L., Perez R.J. et al. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy // Nanoscale. -2013. -5, № 23. -P. 11456–11463.
11. Diaz A., Saxena V., Gonzalez J. et al. Zirconium phosphate nano-platelets: a novel platform for drug delivery in cancer therapy // Chem. Commun. -2012. -48, № 12. -P. 1754–1756.
12. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Шаруваті наночастки цирконій гідрофосфату як форма упаковки для trans-Re₂(RCOO)₂Cl₄ // Вопросы химии и хим. технол. -2016. -3, № 107. -С. 21–25.
13. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Дослідження процесів інтеркаляції біадерних галогенокарбоксилатів ренію(III) *cis*-конфігурації у шаруваті наночастки цирконій гідрофосфату // Там же. -2016. -5–6, № 109. -С. 20–25.
14. Marti A.A., Colon J.L. Direct ion exchange of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) into an α-zirconium phosphate framework // Inorg. Chem. -2003. -42. -P. 2830–2832.
15. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E. et

- al. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $\text{Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases // J. Inorg. Biochemistry. -2015. -153. -P. 114–120.
 16. Diaz A., David A., Perez R. et al. Nanoencapsulation of insulin into zirconium phosphate for oral delivery applications // Biomacromolecules. -2010. -11. -P. 2465–2470.
 17. Штеменко А.В., Егорова Д.Е. Взаимодействие $\text{Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$ с нуклеиновыми основаниями // Вопросы химии и хим. технол. -2010. -1. -С. 115–118.
 18. Столяренко В.Г., Курячая Е.В., Штеменко А.В. Дифосфаты дирения. Синтез и спектральные характеристики // Там же. -2004. -3. -С. 30–33.
 19. Colon J.L., Yang C., Clearfield A., Martin C.R. Optical investigations of the chemical microenvironment within the layered solid zirconium phosphate sulfophenylphosphonate // J. Phys. Chem. -1988. -92, № 20. -P. 5777–5781.
- REFERENCES
1. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E. D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, *in vivo* antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin. *Dalton Trans.* 2009. 26: 5132.
 2. Oliynik S.A., Shtemenko N.I., Gorchakova N.O. Toxicology rhenium compounds: look at the problem. *Modern toxicology problems.* 2001. 1: 11. [in Ukrainian].
 3. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dichlorotetra- μ -isobutiratodirhenium(III): enhancement of cisplatin action and KBC – stabilizing properties. *Anticancer Research.* 2007. 27: 2487.
 4. Shtemenko A.V., Zelenyuk M.A., Shtemenko N.I., Verbitska Ya.S. Spectrophotometric study of the interaction of complex compounds of rhenium for the formation of liposomes phosphatidylcholine. *Ukr. biochem. journal.* 2002. 74 (6): 35. [in Ukrainian].
 5. Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S. Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds. *Metal Ions in Biology and Medicine.* (France, Corsica, 2008). 10: 229.
 6. Shtemenko N.I., Pirozhkova-Patalah I.V., Shtemenko A.V., Golichenko A.A. The study of the effect of rhenium complexes with organic ligands on the acid resistance of human erythrocytes. *Ukr. biochem. journal.* 2000. 72 (3): 77. [in Russian].
 7. Shtemenko N.I., Oliynik S.A., Shtemenko A.V. Antihemolytic activity rhenium cluster complexes with organic ligands. *Reports of NAS of Ukraine.* 2001. 6: 194. [in Ukrainian].
 8. Shtemenko N.I., Zabitskaya E.D., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity. *Chemistry and biodiversity.* 2008. 5: 1660.
 9. Saxena V., Diaz A., Clearfield A., Batteas J.D., Hussain M.D. Zirconium phosphate nanoplatelets: a biocompatible nanomaterial for drug delivery to cancer. *Nanoscale.* 2013. 5 (6): 1.
 10. Diaz A., Gonzalez M.L., Perez R.J., David A., Mukherjee A., Baez A., Clearfield A., Colon J.L. Direct intercalation of cisplatin into zirconium phosphate nanoplatelets for potential cancer nanotherapy. *Nanoscale.* 2013. 5 (23): 11456.
 11. Diaz A., Saxena V., Gonzalez J., David A., Casanas B., Carpenter C., Batteas J.D., Colon J.L., Clearfield A., Hussain M.D. Zirconium phosphate nano-platelets: a novel platform for drug delivery in cancer therapy. *Chem. Commun.* 2012. 48 (12): 1754.
 12. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Layered zirconium phosphate nanoparticles as a form of packaging $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$. *Questions of chemistry and chemical technology.* 2016. 3 (107): 21. [in Ukrainian].
 13. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Investigation of intercalation binuclear halohydroxycarboxylates rhenium(III) cis-configurations in layered zirconium phosphate nanoparticles. *Questions of chemistry and chemical technology.* 2016. 5–6 (109): 20. [in Ukrainian].
 14. Marti A.A., Colon J.L. Direct ion exchange of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) into an α -zirconium phosphate framework. *Inorganic Chemistry.* 2003. 42: 2830.
 15. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $\text{Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases. *Journal of Inorganic Biochemistry.* 2015. 153: 114.
 16. Diaz A., David A., Perez R., Gonzalez M.L., Baez A., Wark S.E., Zhang P., Clearfield A., Colon J.L. Nanoencapsulation of insulin into zirconium phosphate for oral delivery applications. *Biomacromolecules.* 2010. 11: 2465.
 17. Shtemenko A.V., Egorova D.E. Interaction $\text{Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4\text{Cl}_2$ with nucleic bases. *Questions of chemistry and chemical technology.* 2010. 1: 115. [in Russian].
 18. Stolyarenko V.G., Kurachaya E.V., Shtemenko A.V. Diphosphates of dirhenium. Synthesis and spectral characteristics. *Questions of chemistry and chemical technology.* 2004. 3: 30. [in Russian].
 19. Colon J.L., Yang C., Clearfield A., Martin C.R. Optical investigations of the chemical microenvironment within the layered solid zirconium phosphate sulfophenylphosphonate. *Journal of Physical Chemistry.* 1988. 92 (20): 5777.

Надійшла 05.04.2017

УДК 542.06.54.03

О.І.В'юнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО BaTiO_3 З КОЛОСАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ **

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

* e-mail: yunov@ionc.kiev.ua

Вивчено мікроструктуру, кристалохімічні параметри й електрофізичні властивості в широкому частотному інтервалі зразків діелектричної та напівпровідникової кераміки на основі титанату барію. Визначено вклади різних механізмів поляризації у величину діелектричної проникності досліджуваних зразків.

Ключові слова: напівпровідникова кераміка, титанат барію, колосальна діелектрична проникність, мікроструктура, рентгенівські порошкові дифрактограми, границя зерен.

ВСТУП. Останнім часом проводиться активний пошук матеріалів з особливими властивостями. Значний інтерес викликають складні оксидні системи, які включають перехідні метали та характеризуються високотемпературною надпровідністю [1, 2], колосальним магнітним опором [3, 4], аномально великою зміною електричного опору [5, 6], а також можуть утворювати мультифероїки [7, 8]. Ці властивості визначаються взаємодією електронної та фононої підсистем, що характерно для оксидних систем на основі перехідних металів. Науковий і практичний інтерес становлять матеріали, які характеризуються колосальною величиною діелектричної проникності ($\epsilon > 1000$) [9]. Їх використання дозволяє вирішувати проблеми мікромініатюризації електронних схем, розробляти пристрої для зберігання енергії.

Як правило, матеріали з високим значенням діелектричної проникності розробляють на основі сегнетоелектричних матеріалів. Високі значення діелектричної проникності сегнетоелектриків обумовлені наявністю спонтанної поляризації, доменної структури та рухомих до-

менних стінок. Крім механізму поляризації, який приводить до виникнення сегнетоелектричних властивостей, і, як наслідок, високих значень діелектричної проникності, є інші механізми поляризації, що можуть привести до підвищення ϵ , зокрема: формування хвилі зарядової густини [10, 11], стрибковий механізм провідності [12], виникнення переходу метал–діелектрик [13], а також різні механізми, які виникають тільки в оксидних системах, що містять перехідні метали [14, 15].

Значна кількість перерахованих механізмів поляризації (зокрема, сегнетоелектрична поляризація, стрибковий механізм провідності, виникнення переходу метал–діелектрик, а також внутрішній інтерфейс на границях зерен) може проявлятися в сегнетоелектриках-напівпровідниках на основі титанату барію (BaTiO_3), що кристалізується в структурі перовскіту [16, 17]. Діелектричний титанат барію набуває напівпровідникових властивостей при введенні донорних домішок, які приводять до часткового відновлення титану ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) [18, 19]. При синтезі в атмосфері повітря матеріал стає не-

** Роботу виконано за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України “Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва” (Fine Chemicals).

однорідним за електрофізичними властивостями: об'єм зерен набуває напівпровідникових властивостей, а границі зерен проявляють діелектричні властивості через дифузію кисню по границям зерен, що супроводжується відновленням Ti^{3+} до Ti^{4+} [20]. Використовуючи донорні добавки з високою розчинністю в BaTiO_3 (якими, зокрема, є рідкісноземельні елементи з середніми величинами іонних радіусів — Y, Dy, Ho [21]), можна отримати матеріали з відтворюваними властивостями. У випадку ітрію напівпровідникові властивості утворюються в широкому інтервалі концентрацій з мінімумом при вмісті домішки 0.004 % мол. [22]. Неоднорідність напівпровідникового титанату барію за електрофізичними властивостями можна збільшити, застосовуючи акцепторні домішки (наприклад, Mn, Fe, Cr, Cu), які не входять у структуру перовскіту, а створюють на границях зерен акцепторні рівні, підвищуючи електричний опір границь зерен і формуючи там потенціальні бар'єри [23].

На електрофізичні властивості (величину діелектричної проникності і діелектричних втрат) таких систем значно впливають умови одержання, зокрема, концентрація донорних і акцепторних домішок, температура й атмосфера синтезу та спікання, тип електродів тощо. Важливим є з'ясування вкладу кожного з механізмів у величини діелектричної проникності та діелектричних втрат.

Мета даної роботи — синтез і дослідження електрофізичних властивостей діелектричного (BaTiO_3) і напівпровідникового ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$) титанату барію в широкому частотному інтервалі та з'ясування механізмів поляризації, які дають вклад у величину діелектричної проникності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. У синтезі використовували BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 марки ос.ч. Для забезпечення спікання з участю рідкої фази додавали TiO_2 (2 % ат. надлишку у порівнянні зі стехіометричною кількістю) [24], невелику кількість SiO_2 — як домішку для пониження температури спікання [25]. Вихідні реактиви просувували з метою видалення вологи. Помел відбувався на вібромліній GKML-16 (Угорщина) в агатових барабанах з використанням халцедонових кульок. Після цього шихту ви-

сушували у сушильній шафі. Температура синтезу визначалася кількістю вільного оксиду барію в одержуваній шихті: після термообробки його концентрація була менше 1 %. Для рівномірного розподілу манган, що діє в напівпровідниковому титанаті барію ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$) як акцепторна домішка, вводили методом осадження з розчинів, використовуючи MnSO_4 та водний розчин аміаку кваліфікації ос.ч. Після синтезу та наступного помелу BaTiO_3 змішували з органічною зв'язкою (10 %-й полівініловий спирт), пресували шляхом одновісного пресування при 150 МПа в диски діаметром 10 мм і товщиною 3 мм та спікали при температурі $\sim 1360^\circ\text{C}$. Активне відновлення титану і висока щільність зразків служили критерієм вибору температури спікання, а швидкість охолодження забезпечувала окислення тільки границь зерен.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CoK_α -випромінювання). Структурні параметри полікристалічних зразків визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Зйомку рентгенограм здійснювали в покроковому режимі в інтервалі $2\Theta = 10\text{--}150^\circ$ з кроком $\Delta 2\Theta = 0.04^\circ$ та експозицією 6 с. Зовнішні стандарти — SiO_2 (стандарт 2Θ) та Al_2O_3 (стандарт інтенсивності).

Розміри кристалітів вивчали за допомогою комплексу лабораторного обладнання на базі настільного скануючого електронного мікроскопу SEC miniSEM SNE 4500MB, обладнаного EDS spectrometer EDAX Element PV6500/00 F та SC7620 'Mini' Sputter Coater.

Омічні та запираючі контакти отримували випалюванням алюмінієвої та срібної паст відповідно. Вимірювання електрофізичних властивостей здійснювали на постійному і змінному струмі при кімнатній температурі та напруженості електричного поля 50 мВ/мм. Залежності комплексного імпедансу $Z = Z' + iZ''$ (Z' і Z'' — дійсна та уявна частини комплексного імпедансу) в широкому частотному (100 Гц—1 МГц) інтервалі отримували за допомогою аналізатора імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Еквівалентну схему і значення її компонентів визначали з використанням програми (Scribner Associates Inc., USA).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для визначення проміжних фаз, які утворюються при синтезі методом твердофазних реакцій діелектричного (BaTiO_3) і напівпровідникового ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$) титанату барію, проводили ізотермічну термообробку порошків в інтервалі температур 600–1100 °С. На рентгенограмах суміші порошків діелектричного і напівпровідникового титанату барію після термообробки при температурах нижче температури синтезу (1100 °С) спостерігаються рефлекси кількох фаз. Перовскітна фаза переважає у всьому діапазоні температур. Проміжними фазами при синтезі були ортотитанат барію (Ba_2TiO_4) і тетраїтанат барію (BaTi_4O_9). Після термообробки при 1100 °С обидва зразки були однофазними в межах точності рентгенівського методу (1 % мас.). Параметри кристалічної структури зразків визначали за допомогою повнопрофільного рентгеноструктурного аналізу Рітвельда (рис. 1). Після спікання

Структурні параметри досліджуваних зразків кераміки

Параметри	BaTiO_3	$(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ + 0.004 % мол. Mn
Елементарна комірка		
a , Å	3.9929(1)	3.9935(3)
c , Å	4.0356(1)	4.0343(3)
V , Å ³	64.339(3)	64.335(8)
Позиції іонів (z/c)		
Ba	0.511(7)	0.515(8)
O1	0.44(1)	0.50(2)
O2	0.04(1)	0.05(2)
Показники узгодження		
R_b , %	3.89	4.15
R_f , %	2.98	2.99

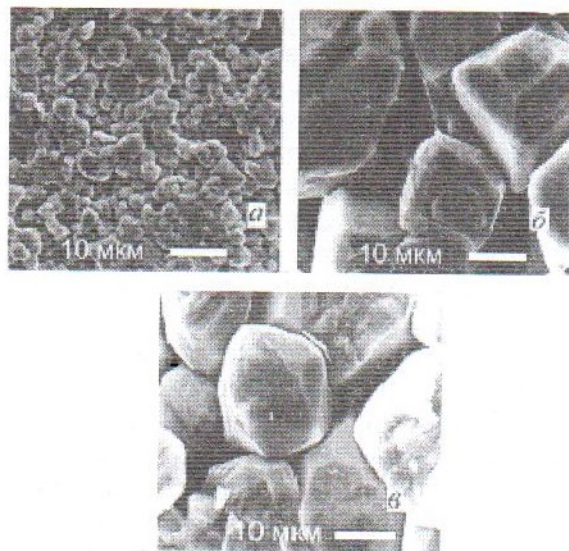
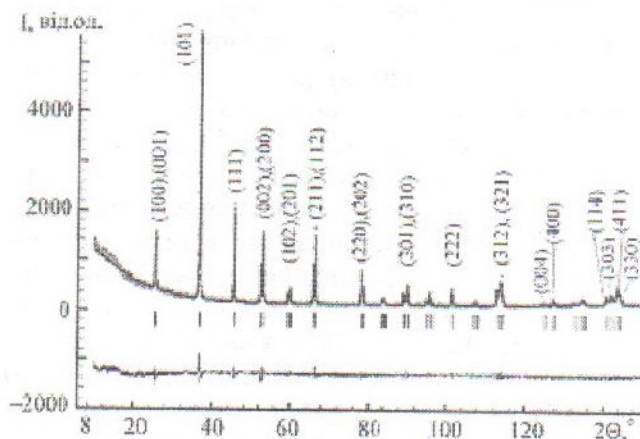


Рис. 1. Експериментальна (точки) і розрахункова (лінії) рентгенівські порошкові дифрактограми кераміки $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$. Вертикальні смуги — позиції піків, у дужках — індекси Міллера. Різницева крива показана нижче.

Рис. 2. Мікроструктура кераміки BaTiO_3 (а), $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (б) та $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ + 0.004 % мол. Mn (в); $\times 1000$.

при температурі 1360 °С в атмосфері повітря вони кристалізуються в структуру перовскіту з просторовою групою $P4mm$ (Ba (Y) 1b (1/2 1/2 г), Ti (1a 0 0 0); O₁ 1a (0 0 г); O₂ 2в (1/2 0 г) [26]). Марганець (акцепторна домішка) вводився з розчину MnSO_4 у незначних кількостях ($\sim 10^{-2}$ % мол.), тому на рентгенограмах він не виявлений. Введення легуючої добавки мар-

ганцю не впливає на параметри елементарної комірки досліджених зразків (таблиця).

Керамічні зразки діелектричного титанату барію характеризуються розмірами зерен ~ 4 мкм (рис. 2, а). В той же час як в напівпровідниковому титанаті барію розмір зерен суттєво більший (~ 35 мкм), що пояснюється аномальним ростом зерен у присутності рідкої фази [27], що утворюється завдяки евтектиці в системі 49.5 % мол. BaO — 50.5 % мол. TiO_2

з температурою плавлення 1322°C [28]. При введенні мангану в напівпровідниковий титанат барію середній розмір зерен кераміки практично не змінюється. В той же час введення марганцю призводить до зменшення провідності зразків у декілька разів (рис. 3), що пов'язано зі зростанням потенціальних бар'єрів на границях зерен.



Рис. 3. Зонна діаграма контакту метал-напівпровідник, що утворюється при нанесенні на зразок $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn різних електродів: Al (а), Ag (б).

Зонна діаграма контакту метал-напівпровідник, що утворюється при нанесенні різних електродів (Al, Ag) на зразок $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn, побудована з використанням наступних величин: заборонена зона в титанаті барію $E_g = 3\text{ eV}$ [29], легування донорними добавками зміщує рівень Фермі в напрямку зони провідності на 0.1 eV [30], робота виходу електрона з напівпровідникового титанату барію $A_{n/p} = 4.3\text{ eV}$ [31], роботи виходу електрона з алюмінію та срібла складають $A_{\text{Al}} = 4.2$ та $A_{\text{Ag}} = 4.7\text{ eV}$ відповідно [32] (рис. 3).

У випадку Al робота виходу електрона з металу менша, ніж робота виходу з напівпровідника $A_{n/p} > A_M$ (рис. 3, а). В області контакту відбувається перехід електронів з металу в напівпровідник, в контактуючому шарі напівпровідника підвищується концентрація електронів (збагачений шар). На границі розділу метал-напівпровідник утворюється омичний контакт.

При використанні електродів на основі Ag робота виходу електронів з металу більша роботи виходу з напівпровідника: $A_{n/p} < A_M$ (рис. 3, б). В області контакту відбувається перехід електронів з напівпровідника в метал, в контактуючому шарі напівпровідника знижується концентрація електронів (збіднений шар). На границі розділу утворюється так званий бар'єр Шоткі (контакт є запираючим).

Застосування омичного або запираючого електродів впливає на діаграму імпедансу. При омичному контакті (Al) спостерігається деформоване півколо (рис. 4, крива 1), а при запираючому (крива 2) з'являється додатковий елемент — вертикальна або нахилена пряма, пов'язана з процесами на границі метал-напівпровідник. За омичного контакту (Al) реальна частина імпедансу (Z') (при $f = 0\text{ Гц}$, рис. 4) відповідає електричному опору зразка на постійному струмі. Провідність напівпровідникового тита-

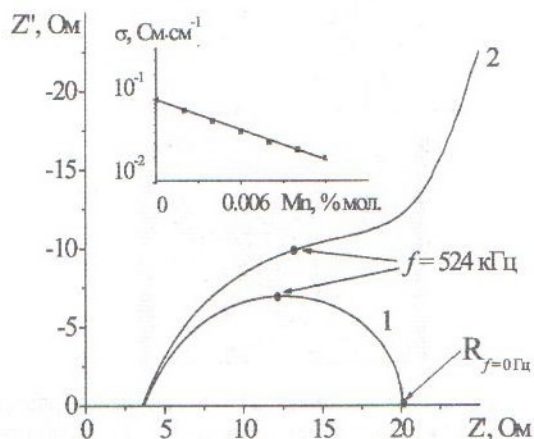


Рис. 4. Комплексний імпеданс зразка з алюмінієвими (омичними) (1) та срібними (запираючими) (2) електродами; вставка — провідність на постійному струмі.

нату барію зменшується з підвищенням концентрації марганцю, що пов'язано з ростом потенціальних бар'єрів на границях зерен. У напівлогарифмічному масштабі (рис. 4, вкладка) залежність є практично лінійною. Як відомо, провідність напівпровідникових матеріалів змінюється по експоненті в залежності від висоти потенціального бар'єру, яка пропорційна співвідношенню електронів в об'ємі зерен та акцепторних рівнів на границях [33]. Збільшення кількості мангану, який діє як акцепторна домішка на границях зерен, лінійно збільшує висоту потенціального бар'єру і, як наслідок, зменшує провідність.

На рис. 5 наведено еквівалентні схеми і схематичне зображення мікроструктури діелектричної та напівпровідникової кераміки на основі титанату барію. Для діелектричного тита-

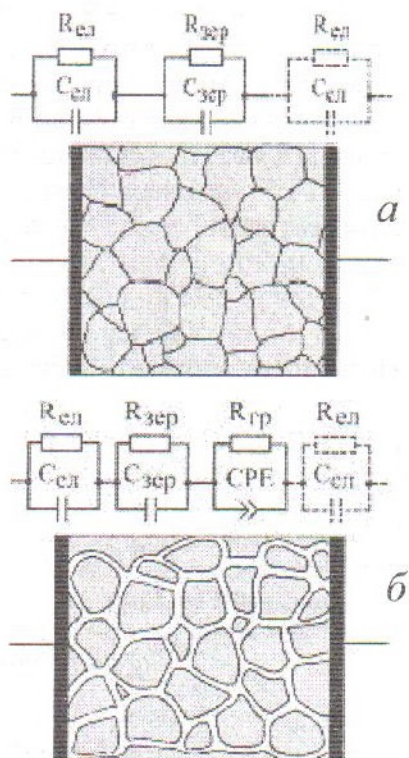


Рис. 5. Еквівалентні схеми та схематичне зображення мікроструктури діелектричної (а) та напівпровідникової (б) кераміки. $C_{ел}$, $R_{ел}$, $R_{зер}$, $C_{зер}$, $R_{гр}$, $C_{ГРЕ}$ — опір і ємність електродів, об'єму та границь зерен відповідно. Елементи схеми, які моделюють дрони, для спрощення не наведені.

нату барію границя і об'єм зерен характеризуються діелектричними властивостями. На границі електрод-діелектрик додаткова ємність не утворюється. Еквівалентна схема в цьому випадку представляється одним RC-елементом.

Мікроструктура напівпровідникового титанату барію складна: об'єм зерна має напівпровідниковий характер, а границі зерен — діелектричний, що приводить до утворення ємності на кожній діелектричній границі (рис. 5, б). Використання елемента постійної фази CPE викликано необхідністю врахування розподілу за величинами значень опорів межзеренних границь і їх ємностей [34]. Крім того, в запираючому електроді на границі електрод-напівпровідник утворюється додаткова ємність.

Отримані частотні залежності ($Z'' = f(Z')$) для кераміки $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, легованої манганом, можуть бути проаналізовані у вигляді чотирьох типів частотних залежностей: комплексного імпедансу (Z^*), комплексного адмітансу (Y^*), комплексної діелектричної сталої (ϵ^*) та комплексного електричного модуля (M^*). Комплексні величини знаходяться в залежності $M^* = 1/\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0/Y^*$, де $j = \sqrt{-1}$. Для розрахунку діелектричної проникності та діелектричних втрат використовували такі співвідношення: $\text{tg } \delta = Z''/Z'$; $Y'' = Z''/(Z'^2 + Z''^2)$; $\epsilon' = Y''/(2\pi f \epsilon_0)$, де $\omega = 2\pi f$ (f — частота, Гц), ϵ_0 — діелектрична стала ($8.854 \cdot 10^{-14}$ Ф/см).

На рис. 6 подані розраховані величини ефективної діелектричної проникності та діелектричних втрат різних зразків титанату барію.

У діелектричному титанаті барію з різними електродами діелектрична проникність і діелектричні втрати ($\text{tg } \delta$) практично не змінюються з частотою і є набагато нижчими, ніж у напівпровідникового титанату барію, що пояснюється відсутністю ємностей, які утворюються на границі зерен, а також відносно низьким вкладом границі метал-діелектрик і практично не залежать від типу електродів (криві 1', 2'). Як видно з рис. 6, для діелектричного титанату барію основний вклад у величину діелектричної проникності дає сегнетоелектрична поляризація (область I). Електроди практично не впливають як на величину діелектричної проникності, так і на діелектричні втра-

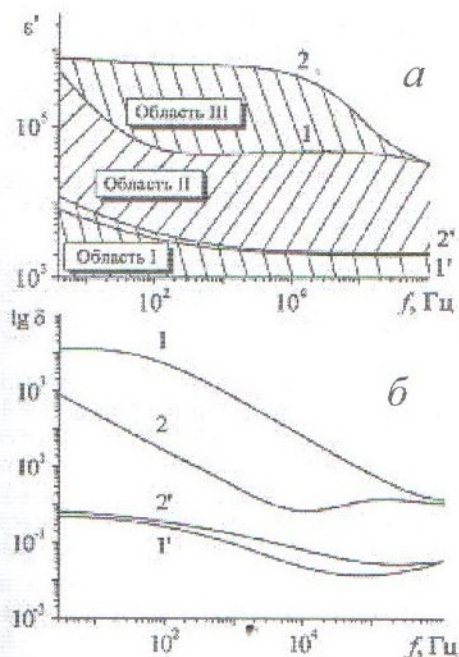


Рис. 6. Діелектрична проникність (ϵ') та втрати ($\text{tg}\delta$) зразків напівпровідникового (1, 2) та діелектричного (1', 2') ($\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn з алюмінієвими (омічними) (1, 1') та срібними (запираючими) (2, 2') електродами.

ти: криві 1', 2' практично співпадають (рис. 6, а та рис. 6, б відповідно).

Діелектрична проникність напівпровідникового ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn) титанату барію зі срібними електродами (рис. 6, а крива 2) практично не змінюється в широкому частотному діапазоні (до 10^4 Гц). У той час як при застосуванні омичних контактів ефективна діелектрична проникність у напівпровідниковому титанаті барію різко змінюється (крива 1). Таку відмінність частотних залежностей діелектричної проникності можна пояснити додатковою ємністю, яка з'являється на границі метал—напівпровідник, коли електродом є срібло (запираючий електрод). На практиці важливим є відсутність змін діелектричної проникності в широкому частотному діапазоні. Варто зазначити, що при використанні запираючих (срібних) контактів, при яких діелектрична проникність слабо змінюється, спостерігається низький рівень діелектричних втрат порівняно з омичними контактами, що також важливо.

У випадку напівпровідникового титанату

барію з алюмінієвими електродами вклад сегнетоелектричної поляризації є за порядком величини близьким до значень в діелектричному матеріалі (рис. 6, а, область I). Стрибова провідність та інтерфейси на границях зерен дає суттєвий вклад в діелектричну проникність (область II). Їх вклади розрізняли за розрахованими значеннями для об'єму зерен та границь зерен (рис. 5, б). Результати розрахунків показали, що вклад інтерфейсів на границях зерен значно більший. Вклад інтерфейсу на границях метал—напівпровідник для напівпровідникового титанату барію зі срібними електродами (область III) забезпечує постійне значення ϵ у широкому інтервалі частот (крива 2). З рис. 6, а також з розрахунків за еквівалентними схемами видно, що за величиною вкладу в діелектричну проникність механізми в порядку зменшення змінюються в наступній послідовності: інтерфейс на границях зерен, стрібова провідність, електродний інтерфейс (для запираючого Ag електрода) і сегнетоелектрична поляризація. Також незалежно від електродів спостерігається дисперсія діелектричної проникності в широкому частотному інтервалі.

ВИСНОВКИ. Синтезовані зразки діелектричного і напівпровідникового титанату барію та проведені дослідження їх електрофізичних властивостей. Показано, що в напівпровідниковому титанаті барію значно збільшується величина ефективної діелектричної проникності порівняно з діелектричним титанатом барію через утворення додаткової поляризації на границях зерен, а також границі електрод—напівпровідник, якщо використовувати запираючі електроди (Ag).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО BaTiO_3 С КОЛОССАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

О.И.Вьюнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Изучена микроструктура, кристаллохимические параметры и электрофизические свойства в

широком частотном інтервалі образцов диелектричної і напівпровідникової кераміки на основі титанату барія. Визначені вклади різних механізмів поляризації в величину диелектричної проникності досліджуваних образцов.

Ключевые слова: напівпровідникова кераміка, титанат барія, колосальна диелектрична проникність, мікроструктура, рентгеновські порошкові дифрактограми, границя зерен.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR BaTiO₃ WITH A COLOSSAL DIELECTRIC PERMITTIVITY

O.I.V'yunov*, B.A.Reshytko, A.G.Belous

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Microstructure, crystal parameters and electrophysical properties of dielectric and semiconductor ceramics based on barium titanate were investigated over a wide frequency range. Contributions of different mechanisms of polarization in the value of the dielectric permittivity of the samples were determined.

Key words: semiconductor ceramics, barium titanate, colossal dielectric permittivity, microstructure, X-ray powder diffraction, grain boundary.

ЛІТЕРАТУРА

1. da Silva Neto E.H., Aynajian P., Frano A. et al. Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates // *Science*. -2014. -**343**, № 6169. -P. 393–396.
2. Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R. et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides // *Nature*. -2015. -**518**, № 7538. -P. 179–186.
3. Van den Berg H., Coehoorn R., Gijs M. et al. Magnetic multilayers and giant magnetoresistance: fundamentals and industrial applications. -Berlin: Springer Science & Business Media, 2013. -37. -P. 321.
4. Yanchevskii O.Z., Tovstolytkin A.I., V'yunov O.I. et al. Structure and Properties of Nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ Solid Solutions // *Inorg. Mater.* -2004. -**40**, № 7. -P. 744–750.
5. Zajc I., Drofenik M. PTCR anomaly in barium-titanate-based composites // *Ceram. Int.* -2014. -**40**, № 6. -P. 8033–8036.
6. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G. Synthesis and electrical characteristics of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ PTCR ceramics // *Mater. Chem. Phys.* -2012. -**136**, № 1. -P. 167–172.
7. Spaldin N.A., Fiebig M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics // *Science*. -2005. -**309**, № 5733. -P. 391–392.
8. Белоус А.Г., В'юнов О.І. Мультиферроіки: синтез, структура і свойства // *Укр. хім. журн.* -2012. -**78**, № 7. -С. 41–70.
9. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C. et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* -2009. -**94**, № 12. -P. 122903–122934.
10. Dumas J., Schlenker C., Marcus J. et al. Nonlinear Conductivity and Noise in the Quasi One-Dimensional Blue Bronze $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$ // *Phys. Rev. Lett.* -1983. -**50**, № 10. -P. 757–760.
11. Littlewood P.B. Screened dielectric response of sliding charge-density waves // *Phys. Rev. B*. -1987. -**36**, № 6. -P. 3108–3116.
12. Zheng H., Weng W., Han G. et al. Colossal permittivity and variable-range-hopping conduction of polarons in $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramic // *J. Phys. Chem. C*. -2013. -**117**, № 25. -P. 12966–12972.
13. Hess H.F., DeConde K., Rosenbaum T. et al. Giant dielectric constants at the approach to the insulator-metal transition // *Phys. Rev. B*. -1982. -**25**, № 8. -P. 5578–5580.
14. Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A. et al. Origin of apparent colossal dielectric constants // *Ibid.* -2002. -**66**, № 5. -P. 052105-1–052105-4.
15. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S. et al. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // *The European Physical Journal-Special Topics*. -2009. -**180**, № 1. -P. 61–89.
16. Guillemet-Fritsch S., Valdez-Nava Z., Tenailleau C. et al. Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ materials // *Adv. Mater.* -2008. -**20**, № 3. -P. 551–555.
17. Wu Y., Miao J., Liu Z. et al. Colossal permittivity and dielectric relaxations in $\text{BaTi}_{0.99}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$ ceramics // *Ceram. Int.* -2015. -**41**. -P. S846–S850.
18. Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevski O.Z. et al. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln^{3+}) Nature on the Posistor Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ // *Key Eng. Mater.* -1997. -**132**. -P. 1313–1316.
19. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. Electrical properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Nb, Ta, Mo, W) ceramics // *Inorg. Mater.* -2006. -**42**, № 12. -P. 1363–1368.
20. Belous A., V'yunov O., Glinchuk M. et al. Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors // *J. Mater. Science*. -2008. -**43**, № 9. -P. 3320–3326.
21. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The influence of ionic

radii on the incorporation of trivalent dopants into BaTiO_3 // Mater. Science Eng.: B. -1988. -1, № 2. -P. 193–201.

22. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. et al. Effect of Isovalent Ba-Site Substitutions on the Properties of $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ (M = Ca, Sr, Pb) PTCR Ceramics // Inorg. Mater. -2003. -39, № 2. -P. 133–138.
23. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. et al. Effect of the distribution of manganese ions on the properties of Mn-doped $(\text{Ba},\text{Y})\text{TiO}_3$ PTCR ceramics // Ibid. -2003. -39, № 2. -P. 190–197.
24. Drofenik M. Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate // J. Amer. Ceram. Soc. -1993. -76, № 1. -P. 123–128.
25. Kostikov Y.P., Leikina B.B. Effect of the nature of doping oxides on the properties of semiconductor barium titanate // Izv. Akademii Nauk SSSR, Neorgan. Materialy. -1985. -21, № 11. -P. 1915–1917.
26. Evans H.T. An X-ray diffraction study of tetragonal barium titanate // Acta Crystallographica. -1961. -14, № 10. -P. 1019–1026.
27. Drofenik M., Makovec D., Zajc I. et al. Anomalous Grain Growth in Donor-Doped Barium Titanate with Excess Barium Oxide // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -85, № 3. -P. 653–660.
28. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. -Л.: Наука, 1969. -С. 385.
29. Sluka T., Tagantsev A.K., Damjanovic D. et al. Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls // Nature commun. -2012. -3. -P. 748–1–748–7.
30. Dawber M., Scott J.F., Hartmann A.J. Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -21, № 10. -P. 1633–1636.
31. Barrett N., Rault J., Krug I. et al. Influence of the ferroelectric polarization on the electronic structure of BaTiO_3 thin films // Surf. Interface Anal. -2010. -42, № 12–13. -P. 1690–1694.
32. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. -Т. 1: Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. -М.:Л.: Химия, 1982. -С. 333.
33. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. The effect of isovalent substitutions and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors // Condens. Matter. Phys. -2003. -6, № 2. -P. 213–220.
34. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation -Pt I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994) // Pure Appl. Chem. -1994. -66, № 9. -P. 1831–1891.

REFERENCES

1. da Silva Neto E.H., Aynajian P., Frano A., Comin R., Schierle E., Weschke E., Gyenis A., Wen J., Schneeloch J., Xu Z. Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates. *Science*. 2014. **343** (6169): 393.
2. Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R., Uchida S., Zaanen J. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*. 2015. **518** (7538): 179.
3. Van den Berg H., Coehoorn R., Gijs M., Grunberg P., Rasing T., Roll K., Hartmann U. *Magnetic multilayers and giant magnetoresistance: fundamentals and industrial applications*. (Berlin: Springer Science & Business Media, 2013). 37: 321.
4. Yanchevskii O.Z., Tovstolytkin A.I., V'yunov O.I., Durilin D.A., Belous A.G. Structure and Properties of Nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3+y}$ Solid Solutions. *Inorg. Mater.* 2004. **40** (7): 744.
5. Zajc I., Drofenik M. PTCR anomaly in barium-titanate-based composites. *Ceram. Int.* 2014. **40** (6): 8033.
6. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G. Synthesis and electrical characteristics of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ PTCR ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 2012. **136** (1): 167.
7. Spaldin N.A., Fiebig M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*. 2005. **309** (5733): 391.
8. Belous A.G., V'yunov O.I. Multiferroics: synthesis, structure and properties. *Ukr. khim. zh.* 2012. **78** (7): 41. [in Russian].
9. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C., Pronin A., Brom H., Nugroho A., Diantoro M., Loidl A. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94** (12): 122903.
10. Dumas J., Schlenker C., Marcus J., Buder R. Nonlinear Conductivity and Noise in the Quasi One-Dimensional Blue Bronze $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* 1983. **50** (10): 757.
11. Littlewood P.B. Screened dielectric response of sliding charge-density waves. *Phys. Rev. B*. 1987. **36** (6): 3108.
12. Zheng H., Weng W., Han G., Du P. Colossal permittivity and variable-range-hopping conduction of polarons in $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramic. *J. Phys. Chem. C*. 2013. **117** (25): 12966.
13. Hess H.F., DeConde K., Rosenbaum T., Thomas G. Giant dielectric constants at the approach to the insulator-metal transition. *Phys. Rev. B*. 1982. **25** (8): 5578.
14. Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A., Ritus A., Volkov A., Loidl A. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Phys. Rev. B*. 2002. **66** (5): 052105.

15. Lunkheimer P., Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S., Reller A., Loidl A. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *The European Physical Journal-Special Topics*. 2009. **180** (1): 61.
16. Guillemet-Fritsch S., Valdez-Nava Z., Tenaillon C., Lebey T., Durand B., Chane-Ching J.Y. Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ materials. *Adv. Mater.* 2008. **20** (3): 551.
17. Wu Y., Miao J., Liu Z., Li Y. Colossal permittivity and dielectric relaxations in $\text{BaTi}_{0.99}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$ ceramics. *Ceram. Int.* 2015. **41**: S846.
18. Belous A.G., Vyunov O.I., Yanchevski O.Z., Kovalenko L.L. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln^{3+}) Nature on the Posistor Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{-TiO}_3$. *Key Eng. Mater.* 1997. **132**: 1313.
19. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. Electrical properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$) ceramics. *Inorg. Mater.* 2006. **42** (12): 1363.
20. Belous A., V'yunov O., Glinchuk M., Laguta V., Makovez D. Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors. *Journal of materials science*. 2008. **43** (9): 3320.
21. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The influence of ionic radii on the incorporation of trivalent dopants into BaTiO_3 . *Materials Science and Engineering: B*. 1988. **1** (2): 193.
22. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Buscaglia V., Viviani M., Nanni P. Effect of Isovalent Ba-Site Substitutions on the Properties of $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Y}_y)\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) PTCR Ceramics. *Inorg. Mater.* 2003. **39** (2): 133.
23. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. Effect of the distribution of manganese ions on the properties of Mn-doped $(\text{Ba},\text{Y})\text{TiO}_3$ PTCR ceramics. *Inorg. Mater.* 2003. **39** (2): 190.
24. Drofenik M. Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. **76** (1): 123.
25. Kostikov Y.P., Leikina B.B. Effect of the nature of doping oxides on the properties of semiconductor barium titanate. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. 1985. **21** (11): 1915.
26. Evans H.T. An X-ray diffraction study of tetragonal barium titanate. *Acta Crystallographica*. 1961. **14** (10): 1019.
27. Drofenik M., Makovec D., Zajc I., Langhammer H.T. Anomalous Grain Growth in Donor-Doped Barium Titanate with Excess Barium Oxide. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2002. **85** (3): 653.
28. Toropov N.A. *Diagrams of the state of silicate systems. A handbook. Issue 1.* (Leningrad: Nauka, 1969): 385. [in Russian].
29. Sluka T., Tagantsev A.K., Damjanovic D., Gureev M., Setter N. Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls. *Nature communications*. 2012. **3**: 748.
30. Dawber M., Scott J.F., Hartmann A.J. Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. **21** (10): 1633.
31. Barrett N., Rault J., Krug I., Vilquin B., Niu G., Gautier B., Albertini D., Lecoer P., Renault O. Influence of the ferroelectric polarization on the electronic structure of BaTiO_3 thin films. *Surf. Interface Anal.* 2010. **42** (12–13): 1690.
32. Nikolsky B.P. *Handbook of chemist. T. 1: General information, structure of substance, properties of the most important substances, laboratory equipment.* (Moscow-Leningrad: Chemistry, 1982). [in Russian].
33. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. The effect of isovalent substitutions and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors. *Condens. Matter Phys.* 2003. **6** (2): 213.
34. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation-Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. **66** (9): 1831.

Надійшла 13.05.2017

УДК 669.717:661.96

Ф.Д.Манілевич*, Л.Х.Козін, Б.І.Данильцев, А.В.Куций, Ю.К.Пірський

ЗАКОНОМІРНОСТІ ГІДРОЛІЗУ АЛЮМІНІЮ, АКТИВОВАНОГО ЕВТЕКТИЧНИМ СПЛАВОМ ГАЛІЮ, ІНДІЮ ТА ОЛОВА

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

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

Одержано сплави алюмінію, легованого евтектичним сплавом Ga–In–Sn, масові частки якого складали 3–10 %, і проведено волюмометричні вимірювання водню, що виділявся під час гідролізу цих алюмінієвих сплавів при температурі 25 °С. Показано, що швидкості гідролізу алюмінію і виділення водню значно зростають, а тривалість гідролізу зменшується при збільшенні вмісту сплаву Ga–In–Sn в алюмінієвих сплавах від 3 до 10 %. Гідроліз активованого таким чином алюмінію практично добігав кінця, і вихід водню був близьким до 100 %. Швидкості виділення водню, досягнуті при гідролізі досліджених алюмінієвих сплавів, були достатніми для використання таких ЕАР на основі алюмінію для живлення воднем паливних елементів.

Ключові слова: енергоакумуючі речовини, алюмінієві сплави, гідроліз, виділення водню.

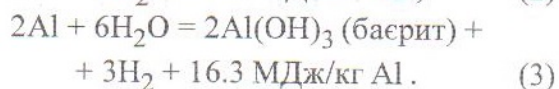
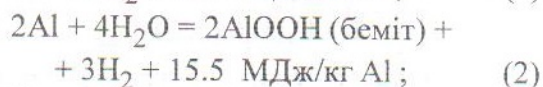
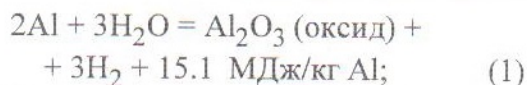
ВСТУП. Останнім часом значно розпирились сфери використання водню, зокрема в енергетиці, у зв'язку з чим зріс інтерес до одержання водню з води за допомогою так званих енергоакумуючих речовин (ЕАР). За визначенням ЕАР — це речовини, які можуть бути багаторазово відновлені з деяких природних та штучних сполук і здатні за певних умов віддавати акумульовану в них енергію [1, 2]. Розділяють їх на дві групи: ЕАР, що виділяють акумульовану енергію при хімічній взаємодії з водою (реакція гідролізу) і ЕАР, що виділяють енергію в результаті суто фізичної дії.

ЕАР, які реагують з водою або з водними розчинами з виділенням водню, можуть використовуватись у генераторах водню гідролізного типу. До таких ЕАР відносяться бінарні та комплексні гідриди металів з високим вмістом водню (MgH_2 , $NaBH_4$ та інші) і легкі метали та їх сплави (Al, Mg та інші) [1–3]. Генератори гідролізного типу можуть бути портативними і зручними для одержання водню *in situ*, тобто безпосередньо у місці його використання. ЕАР можуть завантажуватись в такі генератори у змінних картриджах, що обумовлює зру-

чність їх використання, оскільки усуваються значні проблеми, пов'язані з накопиченням, зберіганням і транспортуванням водню. Водень, що утворюється при гідролізі ЕАР, є достатньо чистим для живлення ним паливних комірок, які можуть забезпечувати електроенергією стаціонарні електронні прилади та мобільні пристрої різного типу, в тому числі, дрони [4–7].

При гідролізі гідридів металів утворюється більше водню, ніж при гідролізі алюмінію та магнію. Однак гідриди металів є дорогими речовинами, і більшість з них нестабільні і чутливі до вологості повітря [4].

Алюміній та його сплави мають ряд очевидних переваг при використанні в якості ЕАР у генераторах водню гідролізного типу: високу енергоемність (31.1 МДж/кг) [2], доступність і відносно низьку ціну алюмінію, малу питому масу, зручність і безпечність транспортування і зберігання, простоту системи генерації водню, доволі велику кількість водню, що утворюється при його гідролізі. В залежності від умов реакції окиснення алюмінію водою можливі три шляхи її протікання згідно з наступними рівняннями [3]:



В усіх трьох реакціях кількість водню, що виділяється з води, однакова і складає 1244 л/кг Al (0.111 кг/кг Al) [8–10]. З-поміж інших металів більше водню з води під час гідролізу виділяє тільки літій [11]. Продукти гідролізу алюмінію являють собою інертну і екологічно безпечну суміш оксидів та гідроксидів, яку можна використати для регенерації алюмінію або для виготовлення спеціальної кераміки, адсорбентів для обробки води, паперу, гасіння вогню тощо [2, 7, 12, 13].

Однак за звичайних умов реакція алюмінію з водою не відбувається, оскільки поверхня алюмінію захищена тонкою пасивною плівкою оксиду. Тому для одержання водню шляхом гідролізу алюмінію необхідно хоча б частково порушити цілісність цієї плівки і активувати алюміній. Алюміній має високий від'ємний електродний потенціал ($E^0 = -1.662 \text{ В}$) [14] і за відсутності захисної плівки реагує з водою легко і швидко з виділенням з води чистого водню.

Для активації алюмінію і надання йому високої реакційної здатності можуть застосовуватись різні хімічні, механохімічні та механічні методи [15]. Особливий інтерес представляють методи без використання екологічно небезпечних, агресивних та дорогих речовин і засобів. Перспективними є ЕАР на основі алюмінію, здатні вступати в реакцію з чистою водою без додаткового підігріву або підвищення тиску.

У значній кількості досліджень [2, 4, 6, 8, 11, 15–27] продемонстровано, що ефективним шляхом досягнення високої швидкості гідролізу алюмінію, а відповідно, і виділення водню з води, є застосування сплавів алюмінію з іншими металами та неметалами (Ga, Bi, Sn, In, Ca, Li, Zn, Mg, Ni, Co, Si та ін.). Найбільш ефективними для одержання ЕАР на основі алюмінію з високою реакційною здат-

ністю до води є добавки металів, які утворюють з алюмінієм системи розшарування, обмежені тверді розчини або евтектики [1, 2]. Метали-добавки за своєю фізико-хімічною дією на реакційну здатність алюмінію до води розділяють на два типи: хімічний (галій, лужні метали, лужно-земельні і рідкоземельні метали) і структурний (індій, талій, олово, свинець, кадмій, цинк, ртуть, феросиліцій та ін.). Метали-добавки структурного типу розділяють на два класи: метали-активатори (формують з алюмінієм системи розшарування) та метали-модифікатори (утворюють з алюмінієм евтектичні сплави або обмежені тверді розчини) [1, 2]. Температура, при якій активований алюміній вступає в реакцію з водою, швидкість реакції гідролізу і вихід водню залежать від ряду факторів, основними з яких є природа металів-активаторів, їх вміст у сплаві з алюмінієм, умови отримання сплавів, зокрема, швидкість охолодження розплаву та кристалізації сплаву, що визначає гетерогенність та розмірність структури сплаву.

Відомо, що метали-активатори концентруються на поверхні кристалітів активованого алюмінію [2, 19, 23]. Гідроліз ЕАР на основі алюмінію, закристалізованих у нерівноважних умовах, як правило, добігає кінця. Вважається, що виділення при цьому водню відбувається в результаті міжкристалітної електрохімічної корозії об'ємно-неоднорідних сплавів алюмінію, яка інтенсивно розвивається по границях кристалітів [2, 15]. Катодне виділення водню супроводжується анодним розчиненням алюмінію, а легуючі елементи при цьому у більшості випадків залишаються без змін.

У даній роботі одержано сплави алюмінію з галієм, індієм та оловом і шляхом волюмометричних вимірювань досліджено закономірності їх гідролізу. Для визначення прийнятних меж кількісного складу добавок та необхідної температури плавки були проаналізовані наявні в літературі діаграми бінарних систем металів, що формують чотирьохкомпонентну систему Al–Ga–In–Sn [28]. Усі компоненти даної системи утворюють між собою евтектичні системи. Виключення складає лише система In–Sn, в якій утворюються

обмежені тверді розчини в межах концентрацій Sn 30.0–76.5 % ат. при температурі 20 °C [28]. Враховуючи останній факт, було вирішено виготовлення ЕАР на основі алюмінію з даними добавками здійснювати у дві стадії — спочатку готували евтектичний сплав Ga–In–Sn з масовими частками відповідних компонентів 67/22/11 %, який використали в якості єдиної добавки до алюмінію при отриманні ЕАР з масовими частками вказаного сплаву 3, 5, 7 та 10 %.

Результати досліджень, виконаних в ряді робіт, направлених на встановлення складу і температури кристалізації евтектичного сплаву Ga–In–Sn, узагальнені в роботі [29]. За даними різних авторів Ga, In і Sn утворюють евтектику з наступними масовими частками компонентів: 66–67 % Ga, 20.5–22 % In і 10–13.5 % Sn, яка кристалізується при температурі 10–11 °C.

У роботі [30] досліджено закономірності гідролізу сплаву алюмінію з галієм, індієм та оловом з наступними масовими частками компонентів: 50 % Al, 34 % Ga, 11 % In та 5 % Sn. Сплав при кімнатній температурі був частково рідким і вступав у реакцію з дистильованою водою. При підвищенні температури води від 24 до 55 °C значно збільшилась швидкість гідролізу такого сплаву. Середній вихід водню при окисненні алюмінію у цьому сплаві склав 83.8 %. Продуктом окиснення алюмінію був басрит, інші компоненти алюмінієвого сплаву залишились без змін.

Вміст легуючих елементів у сплаві на основі алюмінію, дослідженому в роботі [30], доволі високий при тому, що вони є недешевими. Нами досліджені сплави алюмінію з вмістом Ga, In та Sn, значно меншим, однак достатнім для ініціювання гідролізу алюмінію при температурі 25 °C.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для приготування ЕАР на основі алюмінію використали метали високої частоти ($\geq 99.99\%$). Евтектичний сплав Ga–In–Sn з масовими частками компонентів 67/22/11 % приготували шляхом додання необхідних наважок подрібнених індію та олова до розплавленої і нагрітої до 50 °C наважки галію. Суміш витримали

при температурі 50 °C протягом 30 хв при періодичному механічному перемішуванні. Після охолодження до кімнатної температури одержаний сплав залишився рідким.

Плавку алюмінію та приготування ЕАР на його основі з потрібними добавками евтектичного сплаву Ga–In–Sn проводили в шахтній електропечі в атмосфері аргону при механічному перемішуванні. Розраховану кількість алюмінію поміщали в алундовий тигель, вставлений в електропіч. Накривали тигель кварцевою кришкою з отворами для підведення аргону та розміщення алундової мішалки. Аргон у тигель подавали за допомогою кварцевої трубки. Розплавляли алюміній при температурі 800 °C, далі температуру підвищували до 900 °C і в розплавлений метал додавали розраховану кількість попередньо приготованого евтектичного сплаву Ga–In–Sn. Протягом 30 хв розплав перемішували лопатною алундовою мішалкою за допомогою електродвигуна, по завершенні розплав швидко виливали у плоску прямокутну графітову форму. Товщина шару сплаву у формі складала не більше 5 мм, що забезпечувало високу швидкість його охолодження. Для запобігання дії на одержані сплави кисню та вологи повітря їх запаювали у подвійні поліетиленові пакети, заповнені високочистим аргonom. Таким чином були одержані ЕАР на основі алюмінію з масовими частками евтектичного сплаву Ga–In–Sn 3, 5, 7 та 10 %.

Закономірності виділення водню під час взаємодії одержаних ЕАР з водою досліджували при температурі 25 °C шляхом вимірювань об'єму водню, що утворювався. Змонтована установка для волпометричних вимірювань складалась з термостатованої склянки, з'єднувальної трубки та евідметра. У склянку заливали 100 мл дистильованої води, попередньо насичуючи її воднем, після чого за допомогою притертої скляної пробки з лопаткою у воду опускали зразок досліджуваного сплаву масою 1 г у формі прямокутного паралелепіпеда. Перед початком реакції зразка ЕАР з водою склянка була повністю герметизована. Через кран та з'єднувальну трубку водень, що виділявся при гідролізі алюмінію, надходив в евідметр, де

його об'єм фіксували через певні проміжки часу. Температуру води в склянці (25 °С) підтримували за допомогою термостата У-4.

Середню швидкість виділення водню за пройдений час взаємодії сплавів з водою визначали за формулою:

$$v = V_0/\tau, \quad (4)$$

де V_0 — приведений до нормальних умов об'єм водню, що виділився за проміжок часу τ .

Приведення до нормальних умов (температура 273.15 К та тиск 760 мм рт.ст.) об'єму водню, що виділився, здійснювали за формулою [31]:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273.2 \cdot (P - p)}{760 \cdot (273.2 + t)}, \quad (5)$$

де V_t — об'єм водню, виміряний при кімнатній температурі t , °С та барометричному тиску P , мм рт.ст.; p — тиск водяної пари, мм рт.ст. при тій же температурі.

Для визначення швидкості виділення водню при взаємодії сплавів з водою в кожен момент часу встановили диференціали функцій, що описували експериментальні залежності V_0 від τ . Диференціал функції однієї змінної є похідною цієї функції і характеризує швидкість зміни функції, тобто в нашому випадку — швидкість зміни V_0 . Для встановлення рівнянь нелінійних регресій, які описували експериментальні залежності V_0 від τ , а також для визначення параметрів їх достовірності застосували комп'ютерну програму SigmaPlot версії 11.0.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У результаті проведених волюмометричних вимірювань були одержані залежності об'єму водню, що виділявся, від тривалості реакції одержаних сплавів на основі алюмінію з водою (рис. 1, а), з яких видно, що всі одержані ЕАР активно реагували з водою при температурі 25 °С. Збільшення масової частки евтектичного сплаву Ga—In—Sn в алюмінієвому сплаві з 3 до 10 % привело до значного прискорення гідролізу алюмінію і виділення водню. Характерно, що протягом перших хвилин реакції відбувалось активне розтріскування і подрібнення зразків, причому тим швидше, чим більшим був вміст потрійного евтектичного сплаву в алюмінієвому. Така пове-

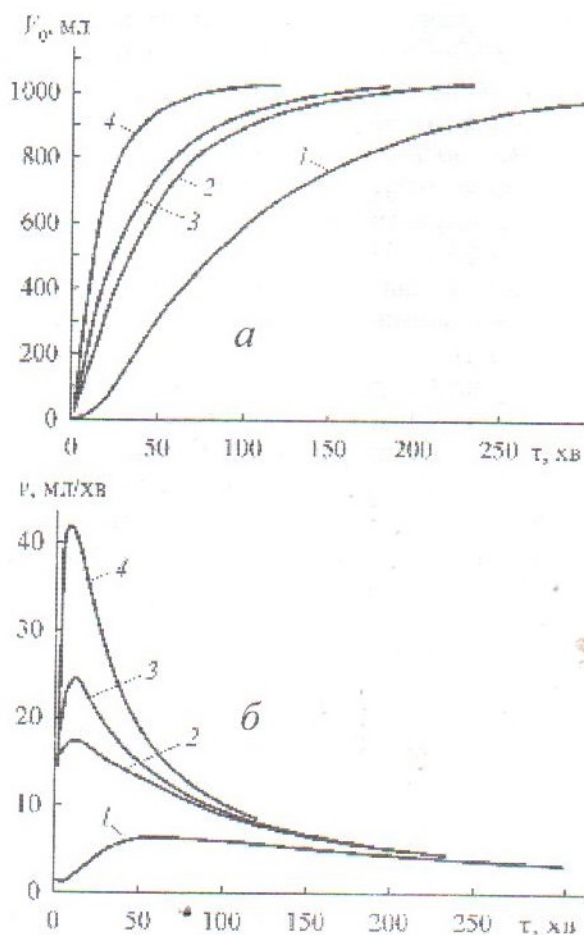


Рис. 1. Залежності об'єму виділеного водню (а) та середньої швидкості виділення водню (б) від тривалості реакції з водою алюмінієвих сплавів з масовими частками евтектичного сплаву Ga—In—Sn, %: 1—3; 2—5; 3—7; 4—10.

дінка досліджених алюмінієвих сплавів свідчила про їх об'ємну неоднорідність та активне протікання гідролізу алюмінію по границях кристалітів сплаву. Очевидно, що в результаті концентрування легуючих металів на поверхні кристалітів алюмінієвих сплавів знижувалась поверхнева (міжфазна) енергія і зменшувалась механічна міцність сплавів, тобто проявлявся ефект Ребіндера [32]. Накопичення навіть незначної кількості продуктів гідролізу між кристалітами привело до виникнення розклинюючого механічного напруження, достатнього для розтріскування і подрібнення досліджених алюмінієвих сплавів.

Найбільше часу (біля 15 хв) знадобилось для розтріскування алюмінієвого сплаву з 3 %-ю масовою часткою евтектичного сплаву. Очевидно, саме цим обумовлена наявність перегину на початковій ділянці залежності V_0 від τ , одержаний при гідролізі такого сплаву. На аналогічних залежностях, одержаних при гідролізі сплавів з більшим вмістом евтектичного сплаву, такого перегину немає.

Згідно з рівняннями (1)–(3), при повному окисненні алюмінію, що містився в досліджених сплавах, за нормальних умов мало виділитись від 1119.6 мл (10 % евтектичного сплаву) до 1206.68 мл (3 % евтектичного сплаву) водню. Співставлення цих величин з об'ємами водню, одержаними в ході виконаних волюмометричних вимірювань, свідчить, що протягом вимірювань гідроліз алюмінію практично завершився і вихід водню був близьким до 100 %. При цьому тривалість гідролізу різко зменшилась при зростанні масової частки легуючого сплаву в одержаних ЕАР. При 10 %-й масовій частці легуючого сплаву у сплаві алюмінію гідроліз останнього практично завершився протягом 120 хв.

На основі залежностей V_0 від τ були розраховані залежності середньої швидкості виділення водню від тривалості реакції досліджених алюмінієвих сплавів з водою (рис. 1, б). Фактично середня швидкість виділення водню характеризує швидкість його накопичення в процесі гідролізу. Видно, що збільшення масової частки легуючого сплаву в ЕАР на основі алюмінію з 3 до 10 % привело до значного підвищення середньої швидкості виділення водню. Усі одержані залежності v від τ мають максимуми, які досягались тим швидше, чим вищим був вміст потрібного евтектичного сплаву в досліджених ЕАР. Максимальна середня швидкість виділення водню при гідролізі ЕАР з 10 %-ю масовою часткою евтектичного сплаву Ga–In–Sn становила 41.5 мл/хв і була досягнута вже через 7.5 хв, тоді як максимальне значення v при гідролізі ЕАР з 3 %-ю масовою часткою евтектичного сплаву було досягнуте тільки на 58 хвилині і становило 6.3 мл/хв. Поступове зниження середньої швидкості виділення водню після досягнення максимальних

її значень обумовлене блокуванням поверхні алюмінію продуктами гідролізу і зменшенням кількості алюмінію в сплаві аж до повного його використання.

Таким чином, гідроліз ЕАР на основі алюмінію, легованих 3–10 %-ми масовими частками евтектичного сплаву Ga–In–Sn при температурі 25 °С забезпечує середню швидкість виділення водню, достатню для практичного використання таких ЕАР для живлення воднем паливних елементів.

Визначення швидкості виділення водню при гідролізі кожного з досліджених ЕАР на основі алюмінію в будь-який момент часу потребує знаходження похідної експериментальної залежності V_0 від τ , яка дорівнює диференціалу V_0 як функції τ . Встановлені рівняння нелінійних регресій, які описували криві 1–4 на рис. 1, а та відповідні диференціали V_0 за τ :

– крива 1:

$$V_0 = 1109.4488 / (1 + (\tau/92.2797)^{-1.6542});$$

$$dV_0/d\tau = 3268690\tau^{0.6542} / (\tau^{1.6542} + 1781.06)^2;$$

– крива 2:

$$V_0 = 1032.7234(1 - \exp(-0.0199\tau));$$

$$dV_0/d\tau = 20.5512\exp(-0.0199\tau);$$

– крива 3:

$$V_0 = 1010.1672(1 - \exp(-0.0273\tau));$$

$$dV_0/d\tau = 27.5776\exp(-0.0273\tau);$$

– крива 4:

$$V_0 = -89.3945 + 1100.3052(1 - 0.9409^\tau);$$

$$dV_0/d\tau = 67.0288 \cdot 0.9409^\tau.$$

Коефіцієнти кореляції, R , та детермінації, R^2 , регресійних рівнянь не перевищували відповідно 0.9993 та 0.9986, а P -значення встановлених вільних членів і коефіцієнтів цих рівнянь складали <0.0001 .

На рис. 2 приведені графіки залежностей $dV_0/d\tau$ від τ , з яких випливає, що при гідролізі ЕАР на основі алюмінію з масовими частками евтектичного сплаву Ga–In–Sn 5 % і більше максимальна швидкість виділення водню встановлювалась з самого початку процесу. При цьому початкова швидкість виділення водню була тим вищою, чим більше сплаву Ga–In–Sn

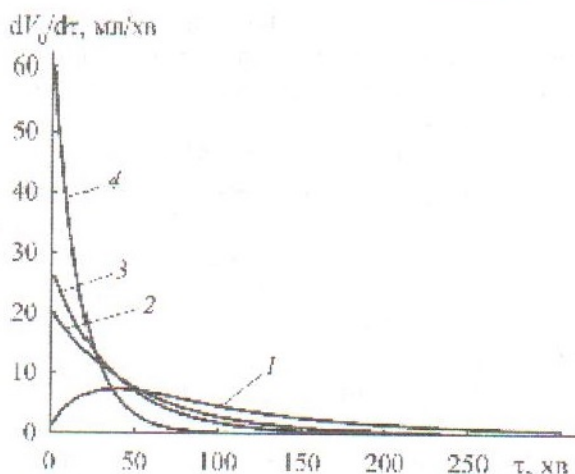


Рис. 2. Залежності $dV_0/d\tau$ від τ при гідролізі алюмінієвих сплавів з масовими частками евтектичного сплаву Ga-In-Sn, %: 1—3; 2—5; 3—7; 4—10.

містилось в досліджених ЕАР. Далі відбувалось поступове зниження швидкості виділення, обумовлене як блокуванням алюмінію продуктами гідролізу, так і зменшенням його кількості. Швидкість зниження $dV_0/d\tau$ була тим вищою, чим більшим був вміст активуючого сплаву в ЕАР. При гідролізі алюмінієвого сплаву з 10 %-ю масовою часткою активуючого сплаву швидкість виділення водню знизилась практично до нуля протягом 120 хв.

Алюмінієвий сплав з 3 %-ю масовою часткою евтектичного сплаву Ga-In-Sn був менш активним, ніж інші досліджені сплави, тому на початку його гідролізу спостерігався період активації, протягом якого швидкість виділення водню зростала до максимального значення, яке було досягнуте на 38 хвилині процесу і складало 7.4 мл/хв. Далі відбувалось повільне зниження швидкості виділення водню, в результаті чого тривалість гідролізу такого сплаву була більшою, ніж тривалість гідролізу інших досліджених сплавів.

Таким чином, алюмінієві сплави з масовими частками евтектичного сплаву Ga-In-Sn $\geq 3\%$ придатні для одержання водню з води при температурі 25 °С. Активність ЕАР на основі алюмінію, легованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn, в реакції гідролізу тим вища, чим більший вміст активуючого сплаву. Регулювання вмісту легуючого сплаву в одержаних

ЕАР дає можливість виділяти водень з води з потрібною швидкістю, що важливо при використанні його для живлення паливних елементів.

Масові частки Ga, In та Sn в алюмінієвому сплаві з 10 %-ю масовою часткою їх евтектичного сплаву складають відповідно 6.7, 2.2 та 1.1 %. В інших досліджених алюмінієвих сплавах масові частки цих металів ще менші. Отже, легування алюмінію невеликими кількостями Ga, In та Sn у співвідношеннях, які відповідають складу їх евтектичного сплаву, перетворює його в ефективну енергоакумлюючу речовину, яка може знайти широке застосування для виділення водню з води за умов навколишнього середовища.

ВИСНОВКИ. Одержані в даній роботі результати свідчать, що алюміній, легований евтектичним сплавом Ga-In-Sn, масові частки якого складають лише 3–10 %, вступає в реакцію гідролізу з виділенням водню з води при температурі 25 °С. Регулювання вмісту легуючого сплаву в енергоакумлюючих речовинах на основі алюмінію у вказаних межах дозволяє значно змінювати швидкість виділення і накопичення водню при їх гідролізі. Досліджені ЕАР є перспективними для використання в генераторах водню гідролізного типу різної продуктивності без підігріву реакційної суміші.

ЗАКОНОМЕРНОСТІ ГИДРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ОЛОВА

Ф.Д.Манилевич*, Л.Ф.Козин, Б.И.Данильцев, А.В.Куций, Ю.К.Пирский

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академika Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

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

Получены сплавы алюминия, легированного эвтектическим сплавом Ga-In-Sn, массовые доли которого составляли 3–10 %, и проведены волюмометрические измерения водорода, выделявшегося во время гидролиза таких алюминиевых сплавов при температуре 25 °С. Показано, что скорости гидролиза алюминия и выделения водорода значительно возрастают, а продолжительность гидролиза уменьшается при увеличении содержания сплава Ga-In-Sn в алюминиевых сплавах

от 3 до 10 %. Гидролиз активированного таким образом алюминия протекал практически до конца, и выход водорода был близким к 100 %. Скорости выделения водорода, достигнутые при гидролизе исследованных алюминиевых сплавов, достаточны для использования таких энергоаккумулирующих веществ для питания водородом топливных элементов.

Ключевые слова: энергоаккумулирующие вещества, алюминиевые сплавы, гидролиз, выделение водорода.

REGULARITIES OF HYDROLYSIS OF ALUMINUM ACTIVATED BY EUTECTIC ALLOY OF GALLIUM, INDIUM AND TIN

F.D.Manilevich*, L.F.Kozin, B.I.Daniltsev, A.V.Kutsyi, Yu.K.Pirskyi

V.I.Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

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

The alloys of aluminum doped by eutectic alloy of Ga–In–Sn with mass portions of 3–10 % were prepared and volumetric measurements of hydrogen evolved during the hydrolysis of such aluminum alloys at temperature 25 °C were performed. The rates of aluminum hydrolysis and hydrogen evolution significantly increased and hydrolysis duration decreased when content of Ga–In–Sn alloy in the aluminum alloys was raised from 3 to 10 %. Hydrolysis of thus activated aluminum proceeded practically to the end, and hydrogen yield was close to 100 %. Hydrogen evolution rates, reached at the hydrolysis of investigated aluminum alloys, were sufficient for use of such energy accumulating substances for feeding of fuel cells with hydrogen.

Keywords: energy accumulating substances, aluminum alloys, hydrolysis, hydrogen evolution.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Вариавский И.Л.* Энергоаккумулирующие вещества и их использование. -Киев: Наук. думка, 1980.
2. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
3. *Назаров Р.С., Куц С.Д., Кравченко О.В. и др.* Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа // Альтернативная энергетика и экология. -2010. -**86**, № 6. -С. 26–32.

4. *Soler L., Macanas J., Munoz M., Casado J.* Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications // J. Power Sources. -2007. -**169**, № 1. -P. 144–149.
5. *Xia-Ni Huang, Chun-Ju Lv, Yang Wang et al.* Hydrogen generation from hydrolysis of aluminum/graphite composites with a core-shell structure // Int. J. Hydrogen Energy. -2012. -**37**, № 9. -P. 7457–7463.
6. *Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan et al.* A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // J. Power Sourc. -2013. -**229**. -P. 133–140.
7. *Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I.* Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // Int. J. Hydrogen Energy. -2012. -**37**, № 21. -P. 16382–16387.
8. *Parmuzina A.V., Kravchenko O.V.* Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -**33**, № 12. -P. 3073–3076.
9. *Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Dudoladov A.O. et al.* Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing // Ibid. -2016. -**41**, № 39. -P. 17216–17224.
10. *Rosenband V., Gany A.* Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water // Ibid. -2010. -**35**, № 20. -P. 10898–10904.
11. *Chen X., Zhao Zh., Liu X. et al.* Hydrogen generation by the hydrolysis reaction of ball-milled aluminum–lithium alloys // J. Power Sources. -2014. -**254**. -P. 345–352.
12. *Babak A., Korosh M.* A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water // Int. J. Hydrogen Energy. -2009. -**34**, № 19. -P. 7934–7938.
13. *Korosh M., Babak A.* Enhancement of hydrogen generation in reaction of aluminum with water // Ibid. -2010. -**35**, № 11. -P. 5227–5232.
14. *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина.* -Л.: Химия, 1981.
15. *Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S.* Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2011. -**15**, № 9. -P. 4611–4623.
16. *Cheng-Chuan Wang, Ya-Ching Chou, Chia-Ying Yen.* Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder // Proc. Eng. -2012. -**36**. -P. 105–113.
17. *Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M.* A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2009. -**13**, № 4. -P. 845–853.

18. Mei-Qiang Fan, Fen Xu, Li-Xian Sun. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2007. -**32**, № 14. -P. 2809–2815.
19. Козин Л.Ф., Сармурзина Р.Г. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктуры алюминий-галлиевых сплавов // *Журн. прикл. химии*. -1981. -**54**, № 10. -С. 2176–2180.
20. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. Кинетика и механизм взаимодействия сплавов на основе алюминия, галлия и таллия с водой // *Укр. хим. журн.* -1984. -**50**, № 1. -С. 9–15.
21. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. Кинетика и механизм взаимодействия активированного алюминия с водой // *Укр. хим. журн.* -1984. -**50**, № 2. -С. 161–169.
22. Козин Л.Ф., Бударина А.Н., Сахаренко В.А. Изучение кинетики взаимодействия алюминия с водой рН-метрическим методом // *Журн. прикл. химии*. -1991. -**64**, № 7. -С. 1429–1435.
23. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. О реакционной способности к воде и микроструктуре алюминий-галлиевых сплавов // *Журн. прикл. химии*. -1990. -**63**, № 3. -С. 542–550.
24. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 11. -С. 3–9.
25. Козин Л.Ф., Бударина А.Н. Изучение кинетики взаимодействия алюминия с водой термохимическим методом // *Журн. прикл. химии*. -1989. -**62**, № 12. -С. 2665–2670.
26. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. Activation of aluminum and its reaction with water // *J. Alloys and Compounds*. -2005. -**397**, № 1–2. -P. 58–62.
27. Wang Chen D.M., Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2010. -**35**, № 21. -P. 12011–12019.
28. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П.Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996.
29. Evans D.S., Prince A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system // *Metal Science*. -1978. -**12**, № 9. -P. 411–414.
30. Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2011. -**36**, № 9. -P. 5271–5279.
31. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1974.
32. Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. -М.: Наука, 1966.

REFERENCES

1. Varshavskii I.L. *Energy Accumulating Substances and their Use*. (Kiev: Naukova dumka, 1980). [in Russian].
2. Kozin L.F., Volkov S.V. *Modern Energetics and Ecology: Problems and Perspectives*. (Kiev: Naukova dumka, 2006). [in Russian].
3. Nazarov R.S., Kusch S.D., Kravchenko O.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. Hydrogen generating materials for hydrolysis type hydrogen sources. *Alternative energetics and ecology*. 2010. **6**(86): 26. [in Russian].
4. Soler L., Macanas J., Munoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2007. **169**(1): 144.
5. Xia-Ni Huang, Chun-Ju Lv, Yang Wang, Hang-Yan Shen, Da Chen, Yue-Xiang Huang. Hydrogen generation from hydrolysis of aluminum/graphite composites with a core-shell structure. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**(9): 7457.
6. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2013. **229**: 133.
7. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**(21): 16382.
8. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. **33**(12): 3073.
9. Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Dudoladov A.O., Meshkov E.A., Zhuk A.Z., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**(39): 17216.
10. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**(20): 10898.
11. Chen X., Zhao Zh., Liu X., Hao M., Chen A., Tang Zh. Hydrogen generation by the hydrolysis reaction of ball-milled aluminum-lithium alloys. *J. Power Sources*. 2014. **254**: 345.
12. Babak A., Korosh M. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. **34**(19): 7934.
13. Korosh M., Babak A. Enhancement of hydrogen generation in reaction of aluminum with water. *Int.*

- J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**(11): 5227.
14. Handbook on Electrochemistry. Ed. A.M.Sukhotin. (Leningrad: Khimiya, 1981). [in Russian].
15. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. **15**(9): 4611.
16. Cheng-Chuan Wang, Ya-Ching Chou, Chia-Ying Yen Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder. *Procedia Engineering*. 2012. **36**: 105.
17. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009. **13**(4): 845.
18. Mei-Qiang Fan, Fen Xu, Li-Xian Sun. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32**(14): 2809.
19. Kozin L.F., Sarmurzina R.G. Study of rate of interaction with water and microstructure of aluminum-gallium alloys. *Zhurn. Prikl. Chim. (J. Appl. Chem.)*. 1981. **54**(10): 2176. [in Russian].
20. Kozin L.F., Sakharenko V.A. Kinetics and mechanism of interaction of aluminum, gallium and thallium based alloys with water. *Ukr. Chim. Zhurn. (Ukr. Chem. J.)*. 1984. **50**(1): 9. [in Russian].
21. Kozin L.F., Sakharenko V.A., Budarina A.N. Kinetics and mechanism of interaction of activated aluminum with water. *Ukr. Chim. Zhurn. (Ukr. Chem. J.)*. 1984. **50**(2): 161. [in Russian].
22. Kozin L.F., Budarina A.N., Sakharenko V.A. Study of kinetics of interaction of aluminum with water by pH-metric method. *Zhurn. Prikl. Chim. (J. Appl. Chem.)*. 1991. **64**(7): 1429. [in Russian].
23. Kozin L.F., Sakharenko V.A. On reactivity against the water and microstructure of aluminum-gallium alloys. *Zhurn. Prikl. Chim. (J. Appl. Chem.)*. 1990. **63**(3): 542. [in Russian].
24. Kozin L.F., Volkov S.V., Goncharenko S.G., Tkach S.V., Daniltsev B.I. Kinetics and mechanism of corrosive dissolution of aluminum activated by bismuth in water. *Ukr. Chim. Zhurn. (Ukr. Chem. J.)*. 2009. **75**(11): 3. [in Russian].
25. Kozin L.F., Budarina A.N. Study of kinetics of interaction of aluminum with water by thermochemical method. *Zhurn. Prikl. Chim. (J. Appl. Chem.)*. 1989. **62**(12): 2665. [in Russian].
26. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. Activation of aluminum and its reaction with water. *J. Alloys and Compounds*. 2005. **397**(1-2): 58.
27. Wang W., Chen D.M., Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**(21): 12011.
28. *State Diagrams of Double Metal Systems: Handbook*: In 3 v.: V. 1. Gen. Ed. N.P.Lyakishev. (Moscow: Mashinostroenie, 1996). [in Russian].
29. Evans D.S., Prince A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system. *Metal Science*. 1978. **12**(9): 411.
30. Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36**(9): 5271.
31. Goronovskii I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach T.F. *Brief Handbook on Chemistry*. (Kiev: Naukova dumka, 1974). [in Russian].
32. Goryunov Yu.V., Pertsov N.V., Summ B.D. *Rebinder effect*. (Moscow: Nauka, 1966). [in Russian].

Надійшла 1.06.2017

УДК 544.17+544.18+542.943

А.М.Дикун^{1*}, А.Н.Редько¹, В.Н.Анищенко¹, Н.С.Илькевич²,
В.И.Рыбаченко¹, К.Ю.Чотий¹, Л.В.Гребенюк¹

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ГОССИПОЛА

¹ Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины,
Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина

² Житомирский государственный университет им. Ивана Франко,
ул. Большая Бердичевская, 40, Житомир, 10008, Украина

*e-mail: amdykun@gmail.com

Методами ЯМР-спектроскопии и квантовой химии изучены строение и таутомерные равновесия трёх оснований Шиффа госсипола в растворах хлороформа, диметилсульфоксида и диметилформамида. Установлено, что основания Шиффа с 4-фторанилином и с [2-(3,5-диметил-1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-1-метилэтил]амином независимо от растворителя существуют в диенаминной таутомерной форме, а основание Шиффа госсипола с 3-амино-5-метилизоксазолом может существовать как в диенаминной, так и в дииминной таутомерных формах. Антирадикальная активность оснований Шиффа исследована в реакции с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) в этаноле. Показано, что основания Шиффа проявляют более высокую антирадикальную активность, чем аскорбиновая кислота и тролокс.

Ключевые слова: основания Шиффа госсипола, таутомерия, антирадикальная активность.

ВВЕДЕНИЕ. Соединения на основе природного полифенола госсипола давно известны как химически и как биологически значимые объекты [1–3]. При этом иминопроизводные госсипола проявляют меньшую токсичность, чем исходный полифенол [4, 5], а биологическая активность таких соединений сохраняется и зачастую является более разнообразной, чем у госсипола [4, 5]. Продолжая изучение иминопроизводных госсипола [5], мы исследовали строение, таутомерные равновесия и антирадикальную активность оснований Шиффа госсипола с 4-фторанилином (GDFA), 3-амино-5-метилизоксазолом (GAMI), [2-(3,5-диметил-1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-1-метилэтил]амином (GDТА) методами ¹H, ¹³C ЯМР, УФ-спектроскопии и квантовой химии (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Основания Шиффа госсипола синтезированы, как в работе [6]. Использовали DMSO-*d*₆, DMFA-*d*₇, CDCl₃, ДФПГ, аскорбиновую кислоту и тролокс фирмы Aldrich. ¹H и ¹³C ЯМР-

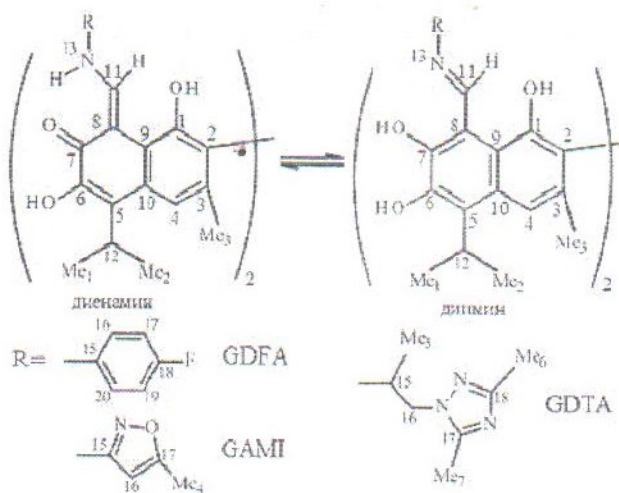


Рис. 1. Структура таутомеров и нумерация атомов оснований Шиффа госсипола (Me = CH₃).

спектры регистрировали в CDCl₃, DMSO-*d*₆ и DMFA-*d*₇ на спектрометре Bruker-400 при T = 293 К. В качестве внутреннего стандарта применяли остаточные сигналы протонов и ядер

^{13}C растворителя. Отнесение сигналов в спектрах выполнено в соответствии с двумерными методиками HMBC и HSQC. Оптимизацию геометрий осуществляли с помощью программного пакета NWChem-6.1 [7]. Величины химических сдвигов рассчитывали в приближении GIAO-B3LYP/6-31G(d). Кинетические измерения проводили на УФ-спектрометре Shimadzu UV-1650 в кюветах с длиной оптического пути 1 см ($\lambda=518$ нм, $T=298$ К).

Иминопроизводные госсипола могут существовать в растворах в двух таутомерных формах — диенаминной и дииминной (рис. 1) [5]. Ранее показано, что независимо от растворителя для оснований Шиффа реализуется исключительно диенаминная таутомерная форма [8–12]. В табл. 1 приведены химические сдвиги протонов тех функциональных групп, которые характеризуют строение изученных соединений в растворах CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$.

В ПМР-спектрах GDFA, GAM1 и GDTA в CDCl_3 наблюдаются сигналы протонов C(11)–H- и N(13)–H-групп. Вследствие спин-спинового взаимодействия сигналы этих протонов расщепляются в дублет ($^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 10\text{--}12$ Гц), что свидетельствует о реализации диенаминной таутомерной формы для исследуе-

мых соединений в CDCl_3 . В ПМР-спектрах GDFA, GAM1 и GDTA также присутствуют сигналы протонов C(1)–OH- и C(6)–OH-групп.

В $\text{DMSO}-d_6$ основания Шиффа GDFA и GDTA также существуют в диенаминной таутомерной форме. Однако наблюдается сдвиг сигналов протонов их C(1)–OH- и C(6)–OH-групп в слабое поле (табл. 1), что обусловлено, по-видимому, образованием водородных связей с $\text{DMSO}-d_6$.

Согласно данным ПМР-спектров, основание Шиффа GAM1 в растворах $\text{DMSO}-d_6$ и DMFA- d_7 существует как в диенаминной, так и в дииминной таутомерной форме. На это указывает наличие в спектре сигналов протонов обеих форм. Так, в ПМР-спектре GAM1 в $\text{DMSO}-d_6$ сигнал протона C(11)–H-группы дииминной таутомерной формы находится при $\delta=7.20$ м.д. А при $\delta=9.88$ м.д. наблюдается синглет протона C(7)–OH-группы. Дублеты при $\delta=14.42$ и 10.18 м.д. отнесены к протонам N(13)–H- и C(11)–H-групп диенаминной таутомерной формы соответственно ($^3J(\text{HC}, \text{NH})=10.9$ Гц).

Из соотношений интегральных интенсивностей сигналов протонов C(11)–H (в DMFA- d_7 $\delta=10.51$ м.д.; в $\text{DMSO}-d_6$ $\delta=10.18$ м.д.) и C(16)–H-групп (в DMFA- d_7 $\delta=5.96$ м.д.; в $\text{DMSO}-d_6$ $\delta=5.70$ м.д.) было определено содержание диенаминной таутомерной формы при 293 К, которое составляет ~60 % в DMFA- d_7 и ~10 % в $\text{DMSO}-d_6$. Повышение температуры приводит к смещению таутомерного равновесия в сторону диенаминной формы. Так, при повышении температуры от 293 до 353 К в $\text{DMSO}-d_6$ содержание диенаминной формы возрастает от ~10 до ~80 %.

В ПМР-спектрах всех трех оснований Шиффа госсипола в области 1.4–1.6 м.д. присутствуют два частично перекрывающихся дублета с константами спин-спинового взаимодействия $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6\text{--}7$ Гц, которые отнесены к протонам метильных групп Me(1) и Me(2). Проявление сигналов протонов этих групп в спектре в виде двух дублетов обусловлено диастереотопностью Me(1) и Me(2) [12].

Таблица 1

Химические сдвиги (δ , м.д.) протонов GDFA, GAM1 и GDTA в CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$ (нумерация согласно рис. 1)

Группа атомов	GAM	GAM1	GDTA	GDFA	GAM1		GDTA
	диенамин			диенамин	диимин	диенамин	диенамин
	CDCl_3			$\text{DMSO}-d_6$			
Me(1)	1.53	1.52	1.52	1.45	1.41	1.41	1.428
Me(2)	1.55	1.54	1.54	1.47	1.43	1.43	1.44
Me(3)	2.15	2.12	2.13	1.97	2.05	2.05	1.91
C(12)H	3.72	3.68	3.70	3.74	3.71	3.71	3.78
C(1)OH	5.79	5.79	5.21	8.25	7.60	7.41	7.66
C(6)OH	7.85	7.66	7.89	8.57	8.49	8.59	8.33
C(4)H	7.63	7.56	7.61	7.52	7.16	7.16	7.41
C(11)H	10.09	10.02	9.25	10.31	7.20	10.18	9.45
N(13)H	15.01	14.27	13.41	14.97	—	14.42	13.21
C(7)OH	—	—	—	—	9.88	—	—

Спектры ^{13}C ЯМР иминопроводных госсипола в дииминной и диенаминной таутомерных формах имеют несколько существенных различий. Так, наличие карбонильной группы у оснований Шиффа GDFA и GDTA в $\text{DMSO}-d_6$ в диенаминной форме приводит к появлению сигналов ядер атомов C(7) в слабом поле (δ 173.7 и 172.1 м.д. соответственно), в то время как у GAMI в дииминной форме сигнал C(7) наблюдается при $\delta=155.5$ м.д. Сигналы ядер атомов C(1) и C(6) основания Шиффа GAMI в дииминной форме сдвинуты в сильное поле,

а сигнал C(8) — в слабое по сравнению с сигналами GDFA и GDTA (табл. 2).

Вследствие таутомерных превращений электронное окружение атома C(11) изменяется, а следовательно, изменяется и положение сигнала этого атома в ^{13}C ЯМР-спектре. Кроме таутомерных превращений, существенное влияние на положение сигнала C(11) в ^{13}C ЯМР-спектре оказывает иминный фрагмент молекул оснований Шиффа госсипола, что находит отражение в данных табл. 2.

Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР наряду с двумерными методиками HSQC и HMBC применялось моделирование спектров ЯМР с помощью квантово-химических расчетов. Для сравнения рассчитанных величин (δ_p) с экспериментальными ($\delta_{\text{эксп}}$) они приводились к единой шкале по формуле [13]:

$$\delta_p = \delta_{\text{ст}}^* - \delta_{\text{в}}^* + \delta_{\text{ст}}^0,$$

где $\delta_{\text{ст}}^*$, $\delta_{\text{в}}^*$ — рассчитанные химические сдвиги стандарта и исследуемого вещества; $\delta_{\text{ст}}^0$ — химический сдвиг, приписываемый стандарту (в качестве стандарта использован бензол, $\delta_{\text{ст}}^0 = 128.5$ м.д.) [13].

Было выполнено полное отнесение химических сдвигов обеих таутомерных форм GAMI в $\text{DMSO}-d_6$ (рис. 2). Хорошее согласие экспериментальных и расчетных величин подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции (не ниже 0.998). В ^{13}C ЯМР-спектре GAMI в $\text{DMSO}-d_6$ сигналы атомов C(1), C(6), C(7), C(8) и C(11) дииминной таутомерной формы наблюдаются при δ 146.7, 139.2, 108.4, 155.5 и 167.9 м.д. соответственно. Сигналы этих атомов в диенаминной таутомерной форме регистрируются с меньшей интенсивностью при δ 150.3, 145.8, 175.4, 106.9 и 153.7 м.д. соответственно.

Ранее показано, что госсипол и его основания Шиффа являются эффективными антиоксидантами и легко вступают в реакции со свободными радикалами [5, 14, 15]. В данной работе мы изучили антирадикальную активность оснований Шиффа GDFA, GAMI и GDTA в реакции с ДФПГ в этаноле.

В табл. 3 приведены характеристики антирадикальной активности (EC_{50} , n , VCEAS,

Таблица 2

Химические сдвиги (δ , м.д.) в ^{13}C ЯМР-спектрах в $\text{DMSO}-d_6$ (нумерация согласно рис. 1)

Номер атома	GDFA диенамин	GAMI диимин	GDTA диенамин
Me(1–3)	20.3	21.0	20.3
Me(4)	—	12.1	—
Me(5)	—	—	25.5
Me(6)	—	—	13.5
Me(7)	—	—	11.1
C(1)	150.2	146.7	153.0
C(2)	127.8	115.5	120.0
C(3)	136.4	135.8	131.4
C(4)	121.2	112.6	115.6
C(5)	128.9	125.6	126.9
C(6)	146.2	139.2	146.1
C(7)	173.7	155.5	172.1
C(8)	105.7	108.4	103.3
C(9)	119.9	121.0	116.6
C(10)	132.5	123.8	127.0
C(11)	153.9	167.9	158.7
C(12)	26.7	26.2	26.6
C(15)	136.4	162.7	52.2
C(16)	117.2	94.2	56.6
C(17)	119.8	168.2	161.2
C(18)	159.8*	—	149.7
C(19)	119.8	—	—
C(20)	117.2	—	—

* В спектре наблюдается расщепление сигнала C(18) вследствие спин-спиновой взаимодействия с ядром F; $^1J(\text{C}, \text{F}) = 243$ Гц.

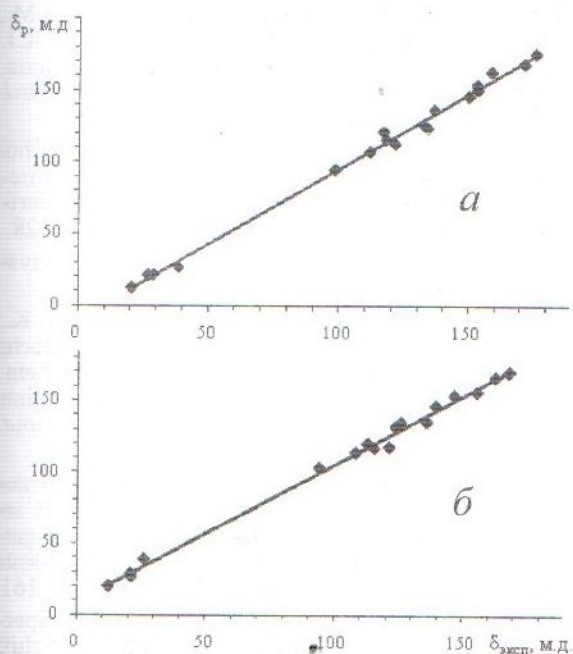


Рис. 2. Корреляция между экспериментальными ($\delta_{\text{эксп}}$) и рассчитанными ($\delta_{\text{р}}$) значениями химических сдвигов в ^{13}C ЯМР-спектрах основания Шиффа GAMI: *a* — диаминная форма ($\delta_{\text{р}} = 0.95(0.02) \cdot \delta_{\text{эксп}} + 9.4(1.8)$, $|R| = 0.998$, $S = 3.58$, $n = 19$); *б* — дииминная форма ($\delta_{\text{р}} = 0.96(0.02) \cdot \delta_{\text{эксп}} + 8.9(1.8)$, $|R| = 0.998$, $S = 3.56$, $n = 19$).

Таблица 3

Характеристики антирадикальной активности оснований Шиффа госсипола

Характеристика	GDFA	GAMI	GDTA
$\text{EC}_{50}^a \cdot 10^5$, моль/л	0.97	1.38	1.79
n^b	5.0	3.8	3.1
VCEAC^c , ммоль/л	1.7	1.4	1.3
TEAC^d , ммоль/л	2.1	1.8	1.6

TEAC) соединений: ^aконцентрация антиоксиданта, необходимая для уменьшения концентрации радикала ($1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на 50 %; ^bстехиометрический коэффициент по завершении реакции; ^cVCEAC — эквивалент антиоксидантной активности в пересчете на аскорбиновую кислоту; ^dTEAC — в пересчете на тролокс.

Стехиометрические коэффициенты (n) и величины EC_{50} определяли, как в работах [5, 14], VCEAC и TEAC — как в [16]. Сопостав-

ление полученных величин EC_{50} и n показывает, что основание Шиффа GDFA проявляет несколько большую антирадикальную активность, чем GAMI и GDTA. Возможность реализации дииминной таутомерной формы для основания Шиффа GAMI (а следовательно, и появления двух дополнительных ОН-групп в его структуре) не приводит к повышению антирадикальной активности. Из данных табл. 3 следует, что все изученные соединения проявляют большую антирадикальную активность, чем аскорбиновая кислота и тролокс, и в целом являются эффективными антиоксидантами.

ВЫВОДЫ. В данной работе методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и квантовой химии изучено строение и таутомерные равновесия трех оснований Шиффа госсипола. Основания Шиффа GDFA и GDTA в CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$ существуют в диаминной таутомерной форме, GAMI в CDCl_3 — как диамин, а в $\text{DMSO}-d_6$ и $\text{DMFA}-d_7$ — в виде смеси двух таутомерных форм. Показано, что в реакции с ДФПГ все изученные соединения проявляют более высокую антирадикальную активность, чем аскорбиновая кислота и тролокс.

СПЕКТРОСКОПІЧНЕ І КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ВИВЧЕННЯ ОСНОВ ШИФФА ГОССИПОЛУ

О.М.Дикун^{1*}, А.М.Редько¹, В.М.Аніщенко¹,
Н.С.Ількевич², В.І.Рибаченко¹, К.Ю.Чотій¹,
Л.В.Гребенюк

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України,

Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна

²Житомирський державний університет

ім. Івана Франка, вул. Велика Бердичівська, 40,

Житомир, 10008, Україна

*e-mail: amdykun@gmail.com

Методами ЯМР-спектроскопії та квантової хімії вивчено будову і таутомерні рівноваги трьох основ Шиффа госсиполу в розчинах хлороформу, диметилсульфоксиду та диметилформаміду. Встановлено, що основи Шиффа з 4-фтораніліном і з [2-(3,5-диметил-1Н-1,2,4-триазол-1-іл)-1-метилетил]-аміном незалежно від розчинника існують в дієнамінній таутомерній формі, а основа Шиффа госсиполу з 3-аміно-5-метилізоксазолом може існувати як в дієнамінній, так і в дієімінній таутомерних формах. Антирадикальну активність основ Шиффа до-

сліджено в реакції з 2,2'-дифеніл-1-пікрилгідразилом (ДФПГ) в етанолі. Показано, що всі вивчені основи Шиффа виявляють більшу антирадикальну активність, ніж аскорбінова кислота і тролокс.

Ключові слова: основи Шиффа госсиполу, таутомерія, антирадикальна активність, ДФПГ.

SPECTROSCOPIC AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF GOSSYPOL SCHIFF BASES

O.M.Dykun^{1*}, A.M.Redko¹, V.M.Anishchenko¹, N.S.Ilkevych², V.I.Rybachenko¹, C.Yu. Chotiy¹, L.V.Grebeniuk¹

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kcharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²Zhytomyr Ivan Franko State University, 40 Velyka Berdychivska Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine

*e-mail: amdykun@gmail.com

The structures and tautomeric equilibria of the three gossypol Schiff bases in solutions of chloroform, dimethyl sulfoxide and dimethylformamide were studied by NMR spectroscopy and quantum chemistry methods. It was found that Schiff bases with 4-fluoroaniline and [2-(3,5-dimethyl-1N-1,2,4-triazole-1-il)-1-methylethyl]amine exist in enamine-enamine form irrespective of solvent. Gossypol Schiff base with 3-amino-5-methylisoxazole can exist both in enamine-enamine and in imine-imine tautomeric forms. Radical scavenging activity of gossypol Schiff bases in reaction with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) in ethanol was investigated. Gossypol Schiff bases were shown to be more efficient in comparison with ascorbic acid and trolox.

Key words: gossypol Schiff bases, tautomerism, radical, scavenging activity, DPPH.

REFERENCES

1. Dao V.-T., Gaspard C., Mayer M., Werner G. H., Nguyen S. N., Michelot R. J. Synthesis and cytotoxicity of gossypol related compounds. *Eur. J. Med. Chem.* 2000. **35** (9): 805.
2. Halliwell B., Schabach R., Loliger J., Aruoma O.I. The characterization of antioxidants. *Food Chem. Toxicol.* 1995. **33** (7): 601.
3. Shelley M.D., Hartley L., Groundwater P.W. Structure-activity studies on gossypol in tumor cell lines. *Anticancer Drugs.* 2000. **11** (3): 209.
4. Dao Vi-Thuy, Dowd M. K., Gaspard C., Martin M., Hemez J., Laprevote O., Mayer M., Michelot R.J. New thioderivatives of gossypol and gossypolone, as prodrugs of cytotoxic agents. *Bioor. & Med. Chem.* 2003. **11** (9): 2001.
5. Ilkevych N.S., Schroeder G., Rybachenko V.I., Chotiy K.Y., Makarova R.A. Vibrational spectra, structure and antioxidant activity of gossypol imine derivatives. *Spectrochimica Acta. Part A.* 2012. **86**: 328.
6. Adams R. Structure of gossypol. V. Anilino Derivatives. *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. **60** (9): 2158.
7. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. MWCHEM: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* 2010. **181** (9): 1477.
8. Przybylski P., Wojciechowski G., Schilf W., Brzezinski B., Bartl F. Spectroscopic study and PM5 semiempirical calculations of tautomeric forms of gossypol Schiff base with n-butylamine in the solid state and in the solution. *J. Mol. Struct.* 2003. **646** (1-3): 161.
9. Przybylski P., Maluszynska M., Brzezinski B. Spectroscopic and semiempirical studies of new Schiff base of gossypol with allylamine in solution. *J. Mol. Struct.* 2005. **750** (1-3): 152.
10. Przybylski P., Bartl F., Brzezinski B. Spectroscopic studies and PM5 semiempirical calculations of new Schiff bases of gossypol with polyoxaalkylamines. *Biopolymers.* 2002. **65** (2): 111.
11. Przybylski P., Lewandowska W., Brzezinski B., Bartl F. ¹H, ¹³C and ¹⁵N NMR, FT-IR as well as PM5 studies of a new Schiff base of gossypol with 3,6-dioxadecylamine in solution. *J. Mol. Struct.* 2006. **797** (1-3): 92.
12. Matlin S.A., Roshdy S., Cass G.B., Freitas C.G., Longo R.L., Malvestiti I. Structural Investigations of Gossypol Schiff Bases. *J. Brazil. Chem. Soc.* 1990. **1** (3): 128.
13. Belaykov P.A., Ananikov V.P. Modeling of NMR spectra and signal assignment using real-time DFT/GIAO calculations. *Russian Chemical Bulletin.* 2011. **60** (5): 783.
14. Ilkevych N.S., Rybachenko V.I., Schroeder G., Dmitruk A.F., Chotiy K.Y. Study of reaction of gossypol and its imino derivatives with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. **80** (2): 301.
15. Laughton M.J., Halliwell B., Evans P.J., Robin J., Hoult S. Antioxidant and pro-oxidant actions of the plant phenolics quercetin, gossypol and myricetin: Effects on lipid peroxidation, hydroxyl radical generation and bleomycin-dependent damage to DNA. *Biochem. Pharmacol.* 1989. **38** (17): 2859.
16. Kim D.-O., Lee K.W., Lee H.J., Lee C.Y. Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Phenolic Phytochemicals. *J. Agric. Food Chem.* 2002. **50** (13): 3713.

Поступила 03.05.2017