

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
В.И. ПЕХНЬО

Заместители главного редактора
Р.Е. ГЛАДЫШЕВСКИЙ
Г.Я. КОЛБАСОВ

Ответственный секретарь
Л.Н. КУЛАГИНА

В.П. АНТОНОВИЧ
А.Г. БЕЛОУС
Л.А. БЕЛЯКОВА
В.В. БРЕЙ
А.А. БРОВКО
А.И. ВОВК
Ю.С. ДЗЯЗЬКО
В.И. КАЛЬЧЕНКО
Н.Т. КАРТЕЛЬ
В.С. КУБЛАНОВСКИЙ
Н.О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
В.М. ОГЕНКО
А.А. ОМЕЛЬЧУК
Н.С. СЛОБОДЯНИК
И.О. ФРИЦКИЙ
В.Я. ЧЕРНИЙ
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

Телефон: (044) 225 30 21; факс: (044) 225 15 16; 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.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК
Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО, компьютерная верстка В.П. МАЛИЦКАЯ

Сдано в печать 6.12.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 92 экз. Заказ

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

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 83
сентябрь
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- СУБОТІН В.В., ЯНКО О.Г., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є.,
БАРАНЕЦЬ С.О. Новий трійдерний кластерний селеносульфідобромід ренію $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$:
синтез, будова, каталітичні властивості 3
- МИЩЕНКО А.М., ТРУНОВА О.К. Комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацета-
том у водно-етанольному розчині 11
- ДУЛІНА І.О., РАГУЛЯ А.В. Вивчення будови комплексних сполук у системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
— NH_3 — H_2O методами ІЧ- та КР-спектроскопії 22
- КОВАЛЕНКО В.Ю., ШЕВЧЕНКО О.В., МЕШКОВА С.Б., АНТОНОВИЧ В.П., ДОГА П.Г.,
МАЛІНКА О.В. Люмінесценція сполук Eu^{3+} і Tb^{3+} з кополімерами на основі поліметилмет-
акрилату та вініл- β -дикетонів 40
- АНТРАПЦЕВА Н.М., КОЧКОДАН О.Д., СЕМЕНЕНКО Т.С. Взаємодія в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ —
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — H_2O 47

Фізична хімія

- БІЛОУС А.Г., КОЛБАСОВ Г.Я., БОЛДИРСЬВ Є.І., КОВАЛЕНКО Л.Л., КОБИЛЯНСЬКА С.Д.,
ЛІНЬОВА Б.О. Твердотільні літєві акумулятори на основі керамічних оксидних електро-
літів зі структурою перовськіту 52
- АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., МИРНА Т.А., БОРОВИК П.В. Особливості синтезу нано-
частинок міді в іонній матриці капрілату кадмію 59
- ЖОХ О.О., СТРИЖАК П.Є. Вплив природи дифузату на режим транспорту в зерні цеоліт-
вісного каталізатора 65

Содержание

Неорганическая химия

- СУБОТИН В.В., ЯНКО О.Г., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е.,
БАРАНЕЦ С.А. Новый трехъядерный кластерный селеносульфидобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$:
синтез, строение, каталитические свойства 3
- МИЩЕНКО А.М., ТРУНОВА Е.К. Комплексообразование ионов лантанидов с метилацето-
ацетатом в водно-этанольном растворе 11
- ДУЛИНА И.А., РАГУЛЯ А.В. Изучение строения комплексных соединений в системе $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
— NH_3 — H_2O методами ИК- и КР-спектроскопии 22

КОВАЛЕНКО В.Ю., ШЕВЧЕНКО О.В., МЕШКОВА С.Б., АНТОНОВИЧ В.П., ДОГА П.Г., МАЛИНКА Е.В. Люминесценция соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с сополимерами на основе полиметилметакрилата и винил- β -дикетонов	40
АНТРАПЦЕВА Н.М., КОЧКОДАН О.Д., СЕМЕНЕНКО Т.С. Взаимодействие в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—Co}(\text{NO}_3)_2\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$	47
Физическая химия	
БЕЛОУС А.Г., КОЛБАСОВ Г.Я., БОЛДЫРЕВ Е.И., КОВАЛЕНКО Л.Л., КОБИЛЯНСКАЯ С.Д., ЛИНЕВА Б.А. Твёрдотельные литиевые аккумуляторы на основе керамических оксидных электролитов со структурой перовскита	52
АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., МИРНАЯ Т.А., БОРОВИК П.В. Особенности синтеза наночастиц меди в ионной матрице каприлата кадмия	59
ЖОХ А.А., СТРИЖАК П.Е. Влияние природы диффузата на режим транспорта в зерне цеолитсодержащего катализатора	65

Contents

Inorganic Chemistry

SUBBOTIN V.V., YANKO O.G., DEMCHENKO P.Yu., KHARKOVA L.B., GLADYSHEVSKII R.Ye., BARANETS S.O. New trinuclear cluster rhenium selenosulfidobromide $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$: synthesis, structure, catalytic properties	3
MISHCHENKO A.M., TRUNOVA E.K. Complexation of lanthanide ions with methyl acetoacetate in water-ethanol solution	11
DULINA I.O., RAGULYA A.V. Investigation of structure of complex compounds in the system $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ with using and Raman spectroscopy	22
KOVALENKO V.Yu., SHEVCHENKO O.V., MESHKOVA S.B., ANTONOVICH V.P., DOGA P.G., MALINKA E.V. Luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} compounds with copolymers of polymethylmethacrylate and vinyl- β -diketons	40
ANTRAPTSEVA N.M., KOCHKODAN O.D., SEMENENKO T.S. Interaction in the system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—Co}(\text{NO}_3)_2\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$	47

Physical Chemistry

BELIOUS A.G., KOLBASOV G.Y., BOLDYREV E.I., KOVALENKO L.L., KOBLYANSKA S.D., LINIOVA B.O. Solid state lithium battery based on ceramic oxide electrolytes with the perovskite structure	52
ASAULA V.N., YAREMCHUK G.G., MIRNAYA T.A., BOROVYK P.V. Peculiarities of the copper nanoparticles preparation in the ionic matrix of cadmium caprylate	59
ZHOKH A.A., STRIZHAK P.E. Impact of diffusate nature on transport regime through zeolite-containing catalyst grain	65

УДК 546.719.23.22.14

В.В.Субботин¹, О.Г.Янко^{1*}, П.Ю.Демченко², Л.Б.Харькова¹,
Р.Е.Гладышевский², С.А.Баранец¹**НОВЫЙ ТРЕХЪЯДЕРНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ СЕЛЕНОСУЛЬФИДОБРОМИД
РЕНИЯ $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,

просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

² Львовский национальный университет им. Ивана Франко,

ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина

* e-mail: oleg_yanko@mail.ru

Взаимодействием Re_2O_7 со смесью S_2Br_2 и Se_2Br_2 или раствором Se в S_2Br_2 при 100 °С получен молекулярный трехъядерный катион-анионный селеносульфидобромидный кластер $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$, содержащий треугольник Re₃ с одинарными связями Re(V)–Re(V) 2.637–2.703 Å. Новый комплекс $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ и синтезированные ранее трехъядерные халькогенгалогениды рения $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_2\text{Hal}_6\text{Hal}$ (Chal — S, Se; Hal — Cl, Br, AlCl₄) и четырехъядерный селеносульфидобромид рения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ содержат один и тот же структурный фрагмент — кластерный металлоостов $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})$. Тестирование каталитических свойств продуктов гидролиза $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ в процессах жидкофазного гидрирования *m*-НБК в *m*-АБК (выход 93 %), *n*-НБК в *n*-АБК и ЭЭПНБК в ЭЭПАБК (выходы 68 и 76 % соответственно) показало, что они могут быть эффективными катализаторами процессов гидрирования органических соединений.

К л ю ч е в ы е с л о в а: селеносульфидобромид рения, трехъядерный кластер, жидкие халькогенгалогенидные среды, ИК- и КРС-спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ. Рений(V) электронной конфигурации $5d^2$, позволяющей формировать одинарные связи Re(V)–Re(V), образует семейство трехъядерных кластерных молекулярных ионных халькогенгалогенидных комплексов ($\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4$) общего состава $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ и строения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_2\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Chal — S, Se; Hal — Cl, Br, AlCl₄) [1, 2]. Эти соединения образуются в температурном интервале 130–280 °С восстановлением рения(VII), рения(VI) электронной конфигурации $5d^0$, $5d^1$ из исходных Re_2O_7 , Re_2S_7 , ReOCl_4 [1] или окислением рения(IV) электронной конфигурации $5d^3$ из исходных ReCl_4 и ReBr_4 [2] в жидких неводных средах моногалогенидов халькогенов с избытком халькогена или при твердофазном взаимодействии

ReCl_4 и ReBr_4 с галогенидами халькогенов [2].

В основе их строения лежит кластерное треугольное ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ (рис. 1). В монохалькогенгалогенидных комплексах ионные пары $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_2\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ находятся в частных позициях на осях симметрии 3-го порядка. Ось симметрии в каждом из комплексов проходит через Hal-анион, центр треугольного металлоостова Re_3 (перпендикулярно его плоскости) и “шапочный” лиганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, находящиеся, соответственно, над и под плоскостью треугольника Re_3 . Тридентатный мостик $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ занимает вершинно-пирамидальное положение и дополнительно скрепляет треугольный металлический кластер. Остальные шесть атомов халькогенов формируют три перхалькогенидных мостика $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$, перпендикулярных связям Re–Re. Каждый из ато-

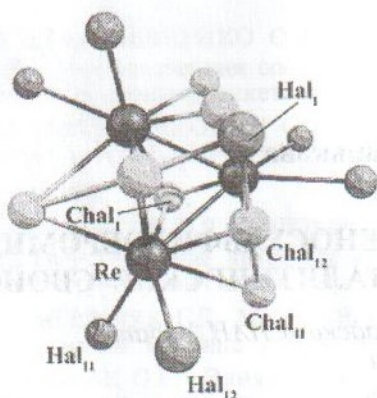


Рис. 1. Строение трехъядерных кластерных комплексов $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ или $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Chal — S, Se; Hal — Cl, Br, AlCl_4).

мов халькогенов, входящих в эти мостики, связан с обоими атомами рения. Три атома халькогена располагаются в плоскости треугольника Re_3 , другие три атома — над этой плоскостью, образуя полость для анионов (Cl^- , Br^- , AlCl_4^-), вторично связанных с ними. Шесть атомов галогенов — концевые.

Гетерохалькогенгалогенидные кластерные комплексы $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$ и $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$ из-за изоморфного замещения атомов серы на селен в перхалькогенидных фрагментах $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$ в целом теряют ось симметрии 3-го порядка.

Среднее расстояние Re—Re в соединениях составляет от 2.693 до 2.753 Å, что характеризует одинарную связь металл—металл. Координационное число рения равно 9. Все атомы халькогенов имеют степень окисления –2 и не связаны с атомами галогенов.

Жидкие галогениды халькогенов являются благоприятными средами для синтеза халькогенгалогенидов металлов. И в отличие от твердофазного синтеза в них удастся формировать аналогичные кластерные металл-халькогенидные остовы при более низких температурах. В работе [3] мы показали, что в жидких халькогенгалогенидных средах при 200 °C образуется молекулярный четырехъядерный кластерный комплекс $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ строения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ (рис. 2). Структурные аналоги $\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Br}_{16}$, $\text{Re}_4\text{Te}_4\text{S}_4\text{Cl}_{16}$, $\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Se}_4\text{Cl}_{16}$ и $\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Cl}_{16}$ получены твердофазным синтезом при температурах 350–550 °C [4, 5]. Ос-

новным структурным блоком полученного нами комплекса является кубановое кластерное ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ (рис. 2), которое образуется практически правильным тетраэдром Re_4 с одинарными связями Re(IV)—Re(IV) 2.689 Å, все треугольные грани которого симметрично координированы мостиковыми $\mu_3\text{-S}$ -лигандами. То есть эти треугольные грани являются трехъядерными металл-халькогенидными фрагментами $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$. Точно такие же лежат в основании строения трехъядерных халькогенгалогенидов: $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_6\text{SeCl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4$. Таким образом, благодаря наличию одинаковых фрагментов структуры $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ прослеживается родственность в строении между кластерными трех- и четырехъядерными халькогенгалогенидными комплексами рения.

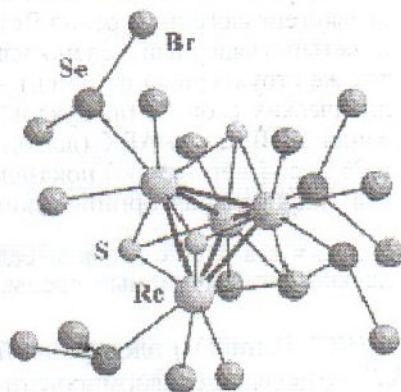


Рис. 2. Строение четырехъядерного кластерного комплекса $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ или $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$.

Системно исследуя взаимодействие оксида рения(VII) с жидкими халькогенгалогенидными средами с избытком халькогена, нам удалось понизить температуру формирования трехъядерного кластерного ядра $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})$ до 100 °C. При этой температуре способны образовываться не только упомянутые выше, ставшие уже классическими, трехъядерные ренийхалькогенидные структуры типа $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3$, но и фрагменты типа $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3$ [6].

В работе [1] нами показано, что трехъядерный сульфидохлорид рения $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ может формировать активные каталитические центры в реакции гидрирования органических соединений.

Эта статья посвящена описанию способов синтеза, спектроскопических характеристик, строению и исследованию каталитических свойств нового трехъядерного кластерного селеносульфидобромид рения состава $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, содержащего рений-сульфидный остов $\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез селеносульфидобромид рения проводили в Г-образных стеклянных реакторах взаимодействием 1 г оксида рения(VII) либо со смесью монобромиды серы (1 мл) и монобромиды селена (2 мл) [6], либо с 3 мл 7%-го раствора селена в монобромиде серы. Далее все детали эксперимента соответствуют методике, описанной в работе [3].

Элементный анализ полученных соединений проводили на рентгенфлюоресцентном спектрометре ElvaX Light. Методики рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследований комплекса описаны в работе [6].

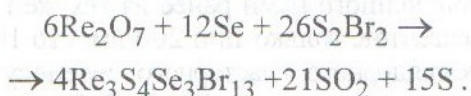
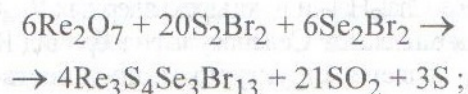
Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) образцов $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ проводили в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD-детектором. Для возбуждения использовали линию Ar-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~ 1 мм при мощности излучения около 0.1 мВт.

ИК-спектры образцов соединения записаны для их суспензий в вазелиновом масле на спектрофотометре Magna-IR 750 фирмы Nicolet.

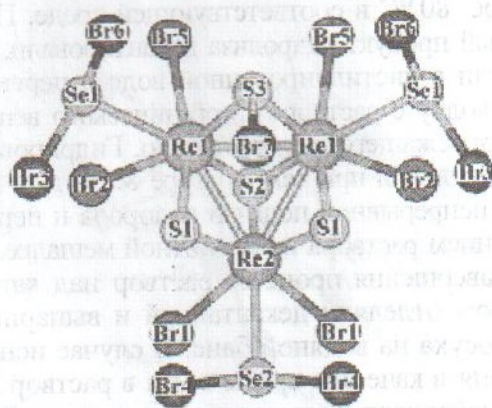
Каталитическую активность продуктов гидролиза $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ изучали в процессе жидкофазного гидрирования *m*-нитробензойной кислоты (*m*-НБК), *n*-нитробензойной кислоты (*n*-НБК) и ее производного этилового эфира *n*-НБК (ЭЭПНБК). Нитросоединение (~ 0.1 г) растворяли в 100 мл: дистиллированной воды или 5 %-го раствора гидроксида натрия, или в 5, 10, 20 %-ных растворах хлоридной или 5 %-го раствора бромидной кислот. Для *n*-НБК и ЭЭПНБК средой служили 20 и 40 %-ные растворы этилового спирта. Гидролиз навесок образцов селеносульфидобромид рения ~ 0.035 г (содержание Re ~ 0.01 г) проводили при темпе-

ратуре 80 °C в соответствующей среде. Полученный продукт гидролиза декантировали, промывали в дистиллированной воде и переносили в колбу с раствором органического вещества, подлежащего гидрированию. Гидрирование осуществляли при температуре 80 °C в течение 3 ч с непрерывной подачей водорода и перемешиванием раствора на магнитной мешалке. После завершения процесса раствор над катализатором отделяли декантацией и выпаривали его досуха на водяной бане. В случае использования в качестве среды воды в раствор прежде добавляли 1 мл соляной кислоты. Далее полученный продукт анализировали хромато-масс-спектрометрическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для соединения, полученного первым способом ($\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{S}_2\text{Br}_2 + \text{Se}_2\text{Br}_2$), найдено, %: Re – 29.25, Se – 11.16, S – 6.11, Br – 53.48. А для соединения, полученного по второму способу ($\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Se} + \text{S}_2\text{Br}_2$), найдено, %: Re – 28.28, Se – 11.86, S – 7.13, Br – 52.73. Для $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ вычислено, %: Re – 28.46, Se – 12.07, S – 6.54, Br – 52.93. Таким образом, в обоих случаях, с выходами 80 и 97 % соответственно, получено одно и то же соединение — селеносульфидобромид рения состава $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ согласно схемам следующих реакций:



Исследованием строения впервые полученного нами селеносульфидобромид рения состава $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ доказана однофазность образцов соединения. Показано, что кристаллическая структура этого халькогенгалогенида может быть описана как трехмерный пакет изолированных трехъядерных кластерных молекулярных катион-анионных комплексов $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$ (рис. 3) [6]. Три атома рения образуют почти равносторонний треугольник Re_3 с “шапочным” атомом-лигандом $\mu_3\text{-S}^{2-}$ и тремя мостиковыми атомами-лигандами $\mu\text{-S}^{2-}$. Таким образом, трехъядерный кла-

Рис. 3. Строение молекулы $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$.

стерный селеносульфидобромидный комплекс $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ отличается от трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения общего состава $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$, описанных выше и содержащих в своей структуре кластерный металлоостов Re_3Chal_7 или $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3$, тем, что содержит кластерный металлоостов Re_3Chal_4 или $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3$. Освободившиеся за счет превращения $\text{Re}_3\text{Chal}_7 \rightarrow \text{Re}_3\text{Chal}_4$ места в координационном окружении каждого из атомов рения занимают молекулы-лиганды SeBr_2 . Поэтому координационное число для рения сохраняется равным 9 — так же, как и в трехъядерных $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ и в четырехъядерных $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ комплексах. Селеносульфидобромид $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ является структурным предшественником полученного нами ранее из тех же исходных реагентов, только при 200 вместо 100 °С, четырехъядерного кластерного селеносульфидобромид рения состава $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ и строения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$, содержащего те же структурные фрагменты: $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})]$ и атомы рения, каждый из которых координирован двумя концевыми лигандами Br^- и нейтральным лигандом SeBr_2 . Основные кристаллографические данные комплекса $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ приведены в работе [6].

Без учета связей $\text{Re(V)}\text{--Re(V)}$ координационные полиэдры атомов рения представляют собой три искаженных октаэдра $\text{Re}[\text{S}_3\text{Br}_2\text{--}(\text{SeBr}_2)]$. Среднее расстояние Re--Re 2.655 Å (таблица) в комплексе несколько длиннее, чем значение, рассчитанное для простой связи Re--

Re (2.609 Å), вследствие большого размера окружающих лигандов, что также наблюдается для шестиядерных кластерных халькогенгалогенидов рения [7]. Однако это расстояние короче, чем в трехъядерных кластерных халькогенгалогенидах состава $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (2.692–2.755 Å [1]). Если в комплексах $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ связи $\text{Re--}\mu_3\text{-Chal}$ являются самыми короткими среди всех связей Re--Chal , то в новом трехъядерном халькогенгалогениде $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ они самые длинные (таблица, рис. 3). Среднее расстояние Re--Br (2.553 Å) в комплексе $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ совпадает с таковым в кластерах $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ и $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ (2.54 и 2.45–2.63 Å соответственно).

Основные длины связей в молекуле трехъядерного кластерного селеносульфидобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$

Связь	δ , Å	Связь	δ , Å	Связь	δ , Å
Re1–Re1	2.637	Re1–Se1	2.595	Re2–Se2	2.596
Re1–Re1	2.640	Re1–Se1	2.619	Re2–Br1	2.548
Re1–Re2	2.643	Re1–Br2	2.560	Re2–Br1	2.562
Re1–Re2	2.703	Re1–Br2	2.576	Se1–Br3	2.339
Re1–S1	2.202	Re1–Br5	2.526	Se1–Br3	2.365
Re1–S1	2.212	Re1–Br5	2.548	Se1–Br6	2.347
Re1–S2	2.274	Re2–S1	2.205	Se1–Br6	2.363
Re1–S2	2.288	Re2–S1	2.214	Se2–Br4	2.363
Re1–S3	2.257	Re2–S2	2.280	Se2–Br4	2.365
Re1–S3	2.267	Re2–S2	2.294	S3–Br7	2.370
		Re2–Se2	2.582	S3–Br7	2.394

В спектрах КРС и ИК (рис. 4, 5) комплексы $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ наблюдаются линии и полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей в молекуле-лиганде SeBr_2 . В ней валентным колебаниям связей Se--Br соответствуют линия 261_{ос} см^{–1} (КРС) и полосы поглощения 265_{ос} и 94_с см^{–1} (ИК), а деформационным колебаниям связей Br--Se--Br — линии 118_{ср}, 130_{сл} см^{–1} (КРС) и полосы поглощения 117_с и 127_{ср} см^{–1} (ИК). К валентным колебаниям связей Re--Re отнесены линия 188_{сл} см^{–1} [8] в спектре КРС и полоса 187_с см^{–1} в спектре ИК (рис. 4, 5). Валентным колебаниям связей Re--Br соответствуют линии 197_{ср}, 221_{пл} см^{–1} (КРС) и полосы поглощения 199_с и 225_с см^{–1} (ИК), а

линия $150_{\text{с}}$ (КРС) и полоса $153_{\text{сл}}$ (ИК) см^{-1} — деформационным колебаниям этих связей. Линии $306_{\text{ср}}$, $323_{\text{ср}}$, $331_{\text{ср}}$, $340_{\text{ср}}$, $360_{\text{ср}}$, $386_{\text{сл}}$ (КРС) и полосы $311_{\text{сл}}$, $323_{\text{сл}}$, $333_{\text{сл}}$, $342_{\text{сл}}$, $365_{\text{сл}}$, $399_{\text{ср}}$ (ИК) см^{-1} однозначно относятся к валентным колебаниям связей Re–S. К валентным колебаниям Re–Se в этом кластерном соединении мы отнесли линию $235_{\text{сл}}$ (КРС) и полосу поглощения $234_{\text{ср}}$ (ИК) см^{-1} .

Для тестирования каталитических свойств синтезированного селеносульфидобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ в качестве модельного был выбран процесс гидрирования *м*-НБК в *м*-аминобензойную кислоту (*м*-АБК).

Известно, что процесс гидрирования нитросоединений проводят в щелочной, нейтральной и кислой средах [9]. Нами установлено, что в щелочной среде (5 %-й раствор NaOH) $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ образует перренат натрия, который не проявляет каталитической активности. В воде выход *м*-АБК достигает 73 %, в солянокислых средах — 48, 5, 39 % при концентрациях кислоты 5, 10 и 20 % соответственно и максимальный выход *м*-АБК (93 %) — в среде 5 % HBr [6].

РФА-, КРС- и EDX-исследования продукта гидролиза $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ позволили сделать предположения о возможном механизме реакции. Результаты РФА показали, что вещество находится в аморфном состоянии, поэтому структуру его определить не удалось. По результатам EDX-анализа установлено, что образец содержит только рений и серу в мольном соотношении 1:2. На рис. 6 представлен КРС-спектр продукта гидролиза $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. Линия 172 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связей Re–Re, линии 234 , 274 , 283 см^{-1} — к деформационным колебаниям связей S–Re–S, а линии 210 , 305 , 317 , 345 , 375 см^{-1} — к валентным колебаниям связей Re–S. Исходя из этих данных, можно считать, что продукт гидролиза селеносульфидобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ имеет формулу ReS_2 .

Мы предполагаем следующую схему образования рений(IV) сульфида (рис. 7). В водной среде происходит гидролиз сое-

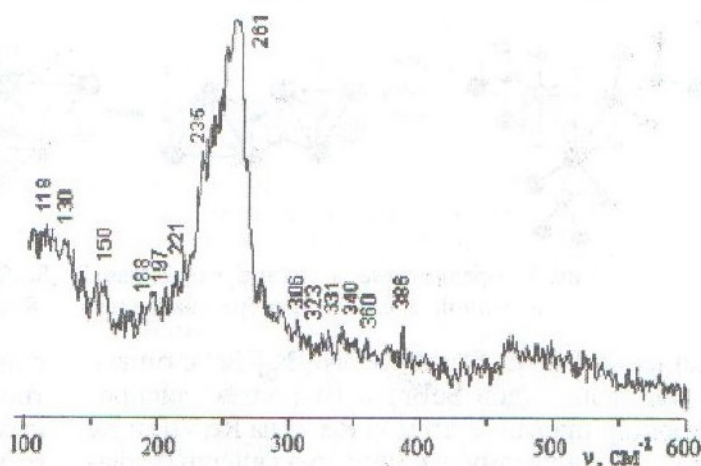


Рис. 4. Спектр КРС $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$.

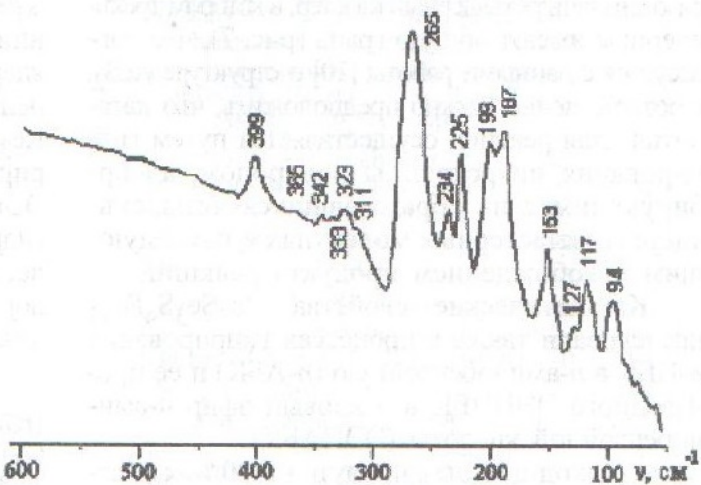


Рис. 5. ИК-спектр $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$.

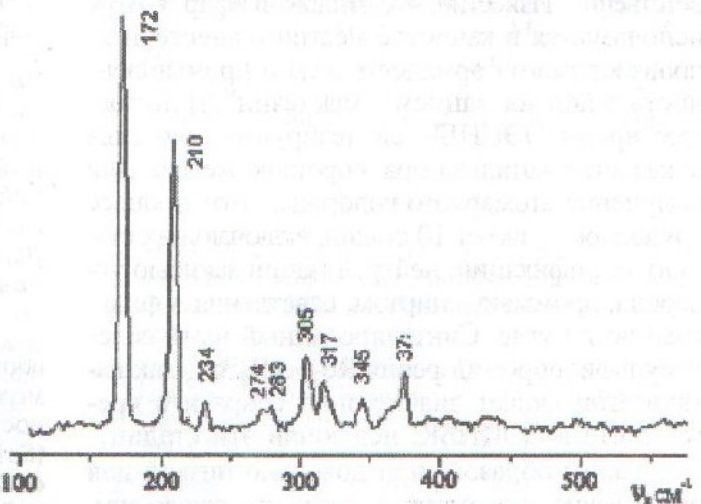


Рис. 6. Спектр KPCReS_2 — продукта гидролиза $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$.

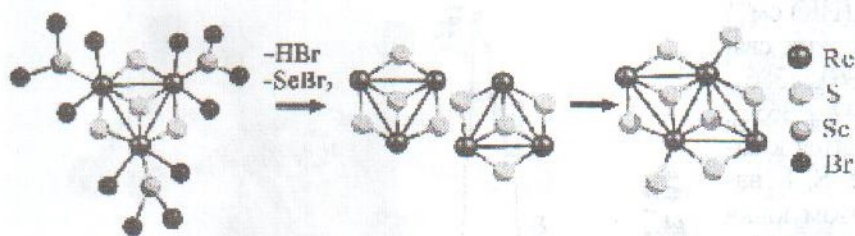


Рис. 7. Предполагаемая схема гидролиза $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ в водной среде и преобразование его в ReS_2 .

динения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$ с отщеплением лигандов SeBr_2 и Br^- , затем диспропорционирование атомов Re(V) на Re(VII) и Re(IV) . По-видимому, из двух трехъядерных кластеров рения в процессе гидролиза образуется один четырехъядерный кластер, в котором трехъядерные имеют общую грань (рис. 7), что согласуется с данными работы [10] о структуре ReS_2 . Соответственно можно предположить, что каталитическая реакция осуществляется путем гидрирования нитрогруппы водородом, адсорбирующимся на образовавшихся четырехъядерных кластерных молекулах с последующим освобождением продукта реакции.

Каталитические свойства $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ исследовали также в процессах гидрирования n -НБК в n -аминобензойную (n -АБК) и ее производного ЭЭПНБК в этиловый эфир n -аминобензойной кислоты (ЭЭПАБК).

Выход целевых продуктов в 20 %-х растворах этилового спирта равен 68 и 76 % соответственно. Известно, что этиловый эфир n -АБК используется в качестве местного анестетика, производимого фармацевтической промышленностью под названием "Анастезин". В настоящее время ЭЭПНБК синтезируют, применяя в качестве катализатора порошок железа для получения атомарного водорода. Этот процесс трудоемок — имеет 10 стадий, включающих стадию этерификации, нейтрализации закисью углерода, промывку спиртом, осветления и фильтрацию на угле. Синтезированный нами селеносульфидобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ как катализатор может значительно сократить время синтеза ЭЭПНБК, исключив эти стадии.

Таким образом, при довольно низкой для образования трехъядерных кластеров рения, температуре синтеза 100 °С (обычно 200 °С), в жид-

кой халькогенгалогенидной среде с избытком халькогена впервые удалось сформировать трехъядерное кластерное рений-халькогенидное ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3]$ или $[\text{Re}_3\text{Chal}_4]$ в комплексе $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. При этом, как и в случае образования $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$, рений электронной конфигурации $5d^0$ в

окиси Re_2O_7 восстанавливается до пятивалентного состояния $5d^2$ с образованием одинарных связей $\text{Re(V)}\text{--Re(V)}$. Наличие трехъядерного кластерного рений-халькогенидного фрагмента $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ делает комплекс $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ родственным в структурном отношении трехъядерным $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ и четырехъядерным $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ халькогенгалогенидам рения. Тестирование каталитических свойств $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ в процессах жидкофазного гидрирования m -НБК в m -АБК и n -НБК в n -АБК, а ЭЭПНБК в ЭЭПАБК показало, что продукты гидролиза этого халькогенгалогенида рения в воде, хлоридных, бромидных и спиртовых растворах могут применяться в качестве эффективных катализаторов этих процессов.

НОВИЙ ТРИЯДЕРНИЙ КЛАСТЕРНИЙ СЕЛЕНОСУЛЬФІДОБРОМІД РЕНІЮ $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$: СИНТЕЗ, БУДОВА, КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

В.В.Суботін¹, О.Г.Янко^{1*}, П.Ю.Демченко², Л.Б.Харькова¹, Р.Є.Гладишевський², С.О.Баранець¹

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

² Львівський національний університет ім. Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

*e-mail: oleg_yanko@mail.ru

Взаємодією Re_2O_7 із сумішшю S_2Br_2 і Se_2Br_2 або з розчином Se в S_2Br_2 при 100 °С одержано молекулярний триядерний катіон-аніонний селеносульфидобромідний кластер $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$, який містить трикутник Re_3 з одинарними зв'язками Re--Re 2.637–2.703 Å. Новий комплекс $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ та отримані раніше триядерні халькогенгалогениди ренію $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})\text{--}$

$(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br, AlCl_4) і чотириядерний селеносульфидобромід ренію $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ містять один і той же структурний фрагмент — кластерний металоостов $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})$. Тестування каталітичних властивостей продуктів гідролізу $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ у процесах рідкофазного гідрування м-НБК в м-АБК (вихід 93 %), п-НБК в п-АБК та ЕАПНБК в ЕАПБК (виходи 68 і 76 %) показало, що вони можуть бути ефективними каталізаторами процесів гідрування органічних сполук.

Ключові слова: селеносульфидобромід ренію, тріядерний кластер, рідкі халькогенгалогенідні середовища.

NEW TRINUCLEAR CLUSTER RHENIUM SELENOSULFIDOBROMIDE $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$: SYNTHESIS, STRUCTURE, CATALYTIC PROPERTIES

V.Y.Subbotin¹, O.G.Yanko^{1*}, P.Yu.Demchenko², L.B.Kharkova¹, R.Ye.Gladyshevskii², S.O.Baranets¹

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 Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

* e-mail: oleg_yanko@mail.ru

A molecular trinuclear cationic-anionic selenosulfidobromide cluster $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$, containing a Re_3 triangle with single $\text{Re(V)}\text{--Re(V)}$ bonds (2.637–2.703 Å), has been obtained by the interaction between Re_2O_7 and a $\text{S}_2\text{Br}_2\text{--Se}_2\text{Br}_2$ mixture or a solution of Se in S_2Br_2 at 100 °C. The complex $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$, trinuclear cluster rhenium chalcogenides with the structure $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br, AlCl_4) and tetranuclear rhenium selenosulfidobromide $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ contain a metallic cluster skeleton $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})$. A testing of the catalytic properties of the $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ hydrolysis products in the processes of liquid-phase hydrogenation of meta-nitrobenzoic acid to meta-aminobenzoic acid (yield 93 %), para-nitrobenzoic acid to para-aminobenzoic acid and ethyl ether of para-nitrobenzoic acid to ethyl ether of para-aminobenzoic acid (yields 68 and 76 %, respectively) showed them to be efficient catalysts for the processes of hydrogenation of organic compounds.

Key words: selenosulfidobromide of rhenium, trinuclear cluster, liquid chalcogen halide medium.

ЛИТЕРАТУРА

1. Субботин В.В., Янко О.Г., Харьковская Л.Б. и др. Семейство трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов ренія // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 3. -С. 3–7.
2. Beck J., Muller-Buschbaum K. Über Chalkogenid-halogenide des Rheniums: Synthese und Kristallstrukturen der Dreieckscluster $\text{Re}_3\text{E}_7\text{X}_7$ (E = S, Se; X = Cl, Br) // Z. anorg. allg. Chem. -1999. -625. -P. 1212–1216.
3. Волков С.В., Субботин В.В., Демченко П.Ю. и др. Синтез и строение четырехъядерного кластерного селеносульфидобромид ренія $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 9. -С. 7–11.
4. Schulz Lang E., Abram U., Struhle J. Synthese und Struktur von $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$ // Z. anorg. allg. Chem. -1996. -622, № 2. -S. 251–253.
5. Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. Syntheses and Characterizations of the New Tetranuclear rhenium Cluster Compounds $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ (Q = S, Se, Te) // Inorg. Chem. -1997. -36, № 5. -P. 944–946.
6. Subbotin V., Demchenko P., Yanko O. et al. Synthesis, Structure and Some Catalytic Properties of the New Trinuclear Rhenium Cluster Compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ // Solid State Phenomena. -2017. -257, № 6. -P. 227–230.
7. Gabriel J.-C.P., Boubekour K., Uriel S., Batail P. Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcogenide Clusters // Chem. Rev. -2001. -101, № 7. -P. 2037–2066.
8. Hajba L., Mink J., Kuhn F.E., Goncalves I.S. Raman and infrared spectroscopic and theoretical studies of dinuclear rhenium and osmium complexes, $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2$ (M = Re, Os; X = Cl, Br) // Inorg. Chim. Acta. -2006. -359. -P. 4741–4756.
9. Ряшенцева М.А., Минчев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. -М.: Наука, 1983.
10. Ho T.C., Shen Q., McConnachie J.M., Klierer C.E. Kinetic characterization of unsupported ReS_2 as hydroprocessing catalyst // J. Catal. -2010. -276. -P. 114–122.

REFERENCES

1. Subbotin V.V., Yanko O.G., Kharkova L.B., Nikolenko A.S., Volkov S.V. Family of trinuclear cluster chalcogen halides of rhenium. *Ukr. Khim. Zurn.* 2015. 81: 3.
2. Beck J., Muller-Buschbaum K. Über Chalkogenid-halogenide des Rheniums: Synthese und Kristallstrukturen der Dreieckscluster $\text{Re}_3\text{E}_7\text{X}_7$ (E = S, Se; X = Cl, Br). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. 625: 1212.
3. Volkov S.V., Subbotin V.V., Demchenko P.Yu., Yanko O.G., Kharkova L.B., Gladyshevskii R.Ye.

- Synthesis and structure of the tetranuclear cluster rhenium selenosulfidobromide $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$. *Ukr. Khim. Zurn.* 2015. **81**: 7.
4. Schulz Lang E., Abram U., Strähle J. Synthese und Struktur von $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996. **622**: 251.
5. Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. Syntheses and Characterizations of the New Tetranuclear Rhenium Cluster Compounds $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ (Q = S, Se, Te). *Inorg. Chem.* 1997. **36**: 944.
6. Subbotin V., Demchenko P., Yanko O., Kharkova L., Gladyshevskii R., Volkov S. Synthesis, Structure and Some Catalytic Properties of the New Trinuclear Rhenium Cluster Compound $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$. *Solid State Phenomena*. 2017. **257**: 227.
7. Gabriel J.-C.P., Boubekour K., Uriel S., Batail P. Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcogenide Clusters. *Chem. Rev.* 2001. **101**: 2037.
8. Hajba L., Mink J., Kühn F.E., Goncalves I.S. Raman and infrared spectroscopic and theoretical studies of dinuclear rhenium and osmium complexes, $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2$ (M = Re, Os; X = Cl, Br). *Inorg. Chim. Acta*. 2006. **359**: 4741.
9. Ryashentseva M.A., Minachev H.M. *Rhenium and its compounds in heterogeneous catalysis*. (Moscow: Nauka, 1983). [in Russian].
10. Ho T.C., Shen Q., McConnachie J.M., Klierer C.E. Kinetic characterization of unsupported ReS_2 as hydroprocessing catalyst. *Journal of Catalysis*. 2010. **276**: 114.

Поступила 12.05.2017

УДК [546.650:547.484.3-326]-386*

А.М.Мищенко*, О.К.Трунова

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ ЛАНТАНІДІВ З МЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ У ВОДНО-ЕТАНОЛЬНОМУ РОЗЧИНІ

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

Методами рН-потенціометрії та електронної спектроскопії поглинання досліджено комплексоутворення іонів лантанідів(III) з β -кетоестером метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині (90 % мас. етанолу). Показано утворення моно-, біс- і трис-комплексів, для яких знайдено ступінчасті константи утворення. За результатами розрахунку сил осциляторів надчутливих f - f -переходів за моделлю динамічного зв'язку, використовуючи структурні параметри, визначені у напівемпіричному наближенні Sparkle/PM7, знайдено, що внутрішня координаційна сфера центрального іона у трис-комплексах Nd(III), Ho(III) і Er(III) сформована 8 атомами кисню: 6 від трьох аніонів метилацетоацетату і 2 від молекул розчинника (найімовірніше — води).

Ключові слова: комплекси лантанідів, метилацетоацетат, константи утворення, надчутливі переходи, модель динамічного зв'язку, Sparkle/PM7.

ВСТУП. Успішне застосування аліфатичних та ароматичних β -дикетонатів лантанідів (Ln) в якості вихідних речовин при створенні поліфункціональних люмінесцентних матеріалів [1] стимулює одержання та вивчення нових координаційних сполук 4f-елементів з іншими класами β -дикарбонільних сполук, зокрема — з естерами ацетооцтової кислоти (ацетоацетами) [2, 3]. Основним методом синтезу β -дикетонатів лантанідів є взаємодія неорганічних солей Ln(III) з депротонованими лігандами у змішаних водно-органічних розчинах, при цьому важливим є встановлення складу та стійкості комплексів, що утворюються за таких умов.

Незважаючи на те, що для β -дикетонів загалом є типовим утворення нейтральних трис-комплексів з іонами Ln(III), наявні у літературі дані щодо складу комплексних сполук лантанідів з β -кетоестерами суперечливі. Так, згідно з даними роботи [4], у водно-діоксанової середовищі хлориди La(III) і Er(III) взаємодіють з етилацетоацетатом (etacac) з утворенням комплексів складу Ln(etacac)₃. За методом спектрофотометрії для систем Ln(III)—etacac (Ln

=Nd, Ho, Er) у водно-етанольному розчині (80 % об. етанолу) встановлено утворення сполук аналогічного складу [5]. З іншого боку, в роботі [6] з використанням рН-потенціометрії у водно-ацетоновому середовищі (75 % об. ацетону) зафіксовано існування лише катіонних біс-комплексів Ln(etacac)₂⁺, а в твердому стані з етанольних розчинів виділено нейтральні гідроксокомплекси Ln(etacac)₂OH·H₂O [7]. Тверді гідроксокомплекси подібного складу одержано також для алілацетоацетату (alacac) [2] та 2,4,6-трихлорофеніл-ацетоацетату [8].

Дослідження комплексоутворення у системах Ln(III)—alacac методами електронної спектроскопії [9] та рН-потенціометрії [10] показали, що у розчинах іони Ln(III) координують лише два аніони ліганду. На підставі аналізу залежності інтенсивності надчутливих переходів (НЧП) іонів Ln(III) від співвідношення реагентів за методом молярних відношень встановлено утворення біс-комплексів Nd(III), Sm(III), Ho(III), Er(III) і Tm(III) з метилацетоацетатом (meacac) у водно-етанольному середовищі (90 % мас. етанолу) при рН 8 [11]. Слід відзначити,

© А.М.Мищенко, О.К.Трунова, 2017

що в останній роботі показано лише факт існування комплексів $\text{Ln}(\text{meacac})_2^+$, проте не визначено їх константи стійкості та сольватний склад, що є важливим для подальшого виділення β -кетоестератів лантанідів з розчинів. Тому метою даної роботи є визначення складу та стійкості комплексів, що утворюються в системах $\text{Ln(III)}-\text{meacac}$ —вода—етанол методами рН-потенціометрії, електронної спектроскопії та квантово-хімічного моделювання.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних солей лантанідів(III) використовували нітрати $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і хлориди $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) лантанідів(III) кваліфікації х.ч. та гідроксид натрію NaOH кваліфікації ч.д.а. Метилацетоацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ очищали вакуумною перегонкою, етанол (96 % мас. EtOH) — атмосферною. Концентрації вихідних водних розчинів солей лантанідів визначали комплексометричним титруванням з індикатором арсеназо I. Спиртовий розчин NaOH стандартизували 0.1 моль/л розчином HCl .

Константу кислотної дисоціації метилацетоацетату (k_{meacac}) та ступінчасті константи утворення комплексів (k_n) визначали за методом рН-потенціометричного титрування [10, 12]. Для цього до 25 мл 96 %-го етанолу, що містив $1 \cdot 10^{-3}$ моль метилацетоацетату, додавали 1 мл 0.1 моль/л водного розчину солі Ln(III) і одержаний розчин відтитровували 0.1 моль/л етанольним розчином NaOH . Константу кислотної дисоціації розраховували за стандартною методикою [13], знайдено: $\text{p}k_{\text{meacac}} = 12.10 \pm 0.02$. Для визначення складу та стійкості комплексів на підставі одержаних кривих титрування розраховували концентрацію вільного ліганду $[\text{meacac}^-]$ та функцію утворення $\tilde{n}$ за формулами:

$$-\lg[\text{meacac}^-] = \text{p}k_{\text{meacac}} - \text{p}a_{\text{H}^+} - \lg(C_L - C_T - a_{\text{H}^+}); \quad (1)$$

$$\tilde{n} = (C_T + a_{\text{H}^+} - [\text{meacac}^-]) / C_{\text{Ln}}, \quad (2)$$

де C_L та C_{Ln} — загальна концентрація ліганду та металу відповідно; C_T — концентрація доданого титранту; a_{H^+} — активність іонів водню.

У всіх досліджених системах при підви-

щенні $\text{pH } \tilde{n} \rightarrow 3$ (рис. 1), що вказує на послідовне утворення моно-, біс- і трис-комплексів:

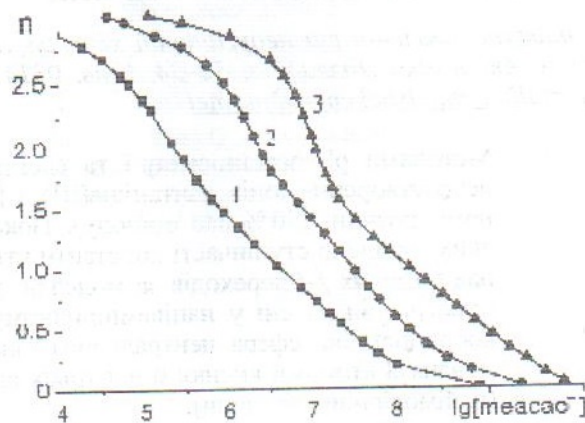
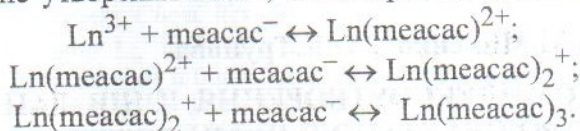


Рис. 1. Криві утворення для систем $\text{Ln(III)}-\text{meacac}$: $\text{Ln(III)} = \text{La}$ (1), Gd (2), Lu (3).

Первинну оцінку k_n ($n = 1, 2, 3$) виконували з використанням напівцілих значень $\tilde{n}$, після чого величини констант уточнювали за методом збіжності Б'єррума [14]. При цьому знайдено, що вказаний метод систематично занижує значення констант утворення трис-комплексів. Тому для кожної системи проводили додаткове уточнення k_3 при фіксованих значеннях k_1 і k_2 шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення між експериментальними величинами $\tilde{n}$ та теоретичними значеннями, розрахованими за формулою [14]:

$$\begin{aligned} \tilde{n} = & (\beta_1[\text{meacac}^-] + 2\beta_2[\text{meacac}^-]^2 + \\ & + 3\beta_3[\text{meacac}^-]^3) / (1 + \beta_1[\text{meacac}^-] + \\ & + \beta_2[\text{meacac}^-]^2 + \beta_3[\text{meacac}^-]^3), \quad (3) \end{aligned}$$

де β_n — загальні константи утворення ($\beta_n = k_1 k_2 \dots k_n$). Отримані значення $\lg k_n$ наведено у табл. 1.

Для комплексів Nd(III) , Ho(III) , Er(III) і Tm(III) константи утворення визначали також за методом електронної спектроскопії виходячи із залежності інтенсивності НЧП від рН розчину. Для цього до 25 мл 96 %-го етанолу, що містив $2 \cdot 10^{-3}$ моль метилацетоацетату, дода-

Таблиця 1

Логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ комплексів лантанідів з метилацетоацетатом та похибки їх визначення $\Delta \lg k$ з надійністю 95 % ($t = 25^\circ\text{C}$, $\mu \rightarrow 0$)

Ln(III)	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\Delta \lg k$
La	7.37	5.84	4.95	0.04
Ce	7.52	6.05	5.26	0.06
Pr	7.76	6.41	5.62	0.09
Nd	7.72	6.42	5.65	0.08
Sm	8.63	7.07	5.87	0.08
Gd	8.08	6.76	6.10	0.07
Dy	8.42	6.98	6.64	0.12
Ho	8.52	6.90	6.66	0.09
Tm	8.82	7.10	6.73	0.12
Yb	8.72	7.24	6.85	0.07
Lu	8.93	7.19	6.98	0.10

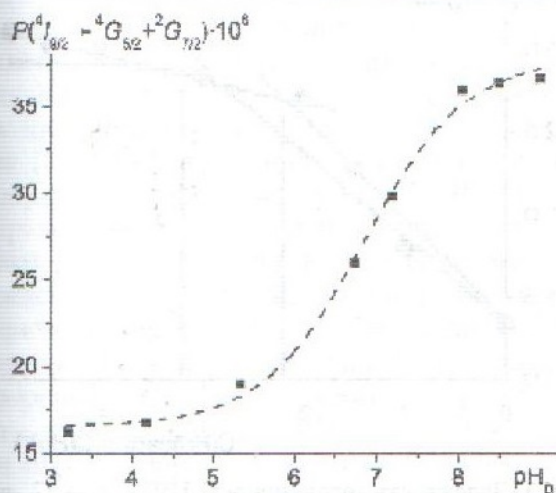


Рис. 2. Залежність інтенсивності НЧП $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2} + 2G_{7/2}$ для системи Nd(III)—меасас від рН розчину.

вали 1 мл 0.5 моль/л водного розчину солі Ln(III) і декілька крапель 10 %-го водного розчину аміаку для встановлення необхідного значення рН. Сили осциляторів НЧП визначали з електронних спектрів поглинання (ЕСП) за формулою [15]:

$$P_{\text{НЧП}} = 4.319 \cdot 10^{-9} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (4)$$

де $P_{\text{НЧП}}$ — сила осцилятора; ϵ — молярний коефіцієнт поглинання; ν — енергія пере-

ходу, см^{-1} ; n — показник заломлення розчину ($n = 1.366$).

Залежність $P_{\text{НЧП}}$ від рН апроксимували функцією Больцмана виду:

$$P_{\text{НЧП}} = \frac{a_1 - a_2}{1 + \exp[(\text{pH} - b_1)/b_2]}, \quad (5)$$

де a_1 , a_2 , b_1 , b_2 — коефіцієнти (рис. 2).

Оскільки залежність концентрації вільного ліганду $[\text{меасас}^-]$ від його загальної концентрації C_L і рН розчину відома з результатів рН-потенціометричного титрування, можна скласти систему рівнянь виду [16]:

$$P_{\text{НЧП}} = (p_0 + p_1 \beta_1 [\text{меасас}^-] + p_2 \beta_2 [\text{меасас}^-]^2 + p_3 \beta_3 [\text{меасас}^-]^3) / (1 + \beta_1 [\text{меасас}^-] + \beta_2 [\text{меасас}^-]^2 + \beta_3 [\text{меасас}^-]^3), \quad (6)$$

де p_0 — сила осцилятора НЧП для аква-іона ($p_0 = a_1$); p_n ($n = 1, 2, 3$) — сили осциляторів НЧП для моно-, біс- і трис-комплексів відповідно ($p_3 = a_2$).

Розв'язуючи систему (6), знаходили значення p_n і β_n . Для аква-іонів та трис-комплексів Nd(III), Ho(III) і Er(III) на підставі аналізу відповідних ЕСП також розраховували параметри інтенсивності Джадда-Офеля за стандартною методикою [15]. Результати розрахунків наведено у табл. 2 і 3.

рН розчинів вимірювали на рН-метрі рН-150МІ. Активність іонів водню в змішаному водно-етанольному розчиннику розраховували за формулою:

$$p_{\text{H}^+} = \text{pH}_B - \Delta, \quad (7)$$

Таблиця 2

Експериментальні значення інтенсивності $\Omega_\lambda \cdot 10^{20}, \text{см}^2$

Сполука	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
Аква-іон Nd(III)	3.33 ± 0.76	6.66 ± 1.17	6.46 ± 0.42
Nd(measac) ₃	10.73 ± 0.84	8.62 ± 1.30	5.81 ± 0.47
Аква-іон Ho(III)	3.21 ± 0.88	3.24 ± 1.33	2.63 ± 0.84
Ho(measac) ₃	9.90 ± 2.07	3.97 ± 3.13	1.95 ± 1.98
Аква-іон Er(III)	5.36 ± 0.42	1.34 ± 0.66	1.21 ± 0.43
Er(measac) ₃	13.47 ± 2.66	2.34 ± 4.15	1.23 ± 2.70

Таблиця 3

Коефіцієнти a_1 , a_2 , b_1 , b_2 апроксимуючої функції (5), сили осциляторів p_n НЧП аква-іонів ($n=0$), комплексів $\text{Ln}(\text{measac})_n$ ($n=1-3$) та логарифми їх констант утворення $\lg k_n$, знайдені на підставі аналізу залежності інтенсивності НЧП від рН розчину

Ln(III)	Перехід	a_1	a_2	b_1	b_2	p_0	p_1	p_2	p_3	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$			
		$\cdot 10^6$				$\cdot 10^6$									
Nd	$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2} + 2G_{7/2}$	16.59	37.96	6.86	0.627	16.59	18.30	28.78	37.38	7.89	6.51	5.53			
Ho	$5I_8 \rightarrow 5G_6$	16.69	32.42	5.37	0.657	16.69	19.66	28.81	32.29	8.87	8.83*	7.63	7.60*	6.45	6.45*
	$5I_8 \rightarrow 5H_6$	5.61	13.12	5.43	0.626	5.61	6.92	11.44	13.07	8.79		7.57		6.45	
Er	$4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$	12.23	35.83	5.41	0.443	12.23	14.61	31.98	35.84	8.35	8.25*	7.45	7.41*	6.70	6.67*
	$4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$	5.80	12.00	5.49	0.420	5.80	6.48	11.18	12.00	8.15		7.36		6.63	
Tm	$3H_6 \rightarrow 3H_4$	3.03	4.00	4.73	0.336	3.03	3.05	3.91	4.00	8.91		8.18		7.75	

* Усереднене значення за двома переходами.

де pH_B — покази рН-метра; Δ — поправка на розчинник ($\Delta = -0.4$) [17].

ЕСП записували на спектрофотометрі Sperscord M40 у кварцевих кюветах товщиною 1 см. Розрахунок оптимальної геометрії аква-іонів та комплексів різного сольватного складу виконували напівемпіричним методом Sparkle/PM7 [18] у програмі MORAC2016 [19] під управлінням графічного інтерфейсу MoCalc [20].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для всіх досліджених систем $\text{Ln(III)}-\text{measac}$ максимальне значення $\tilde{n}$ на кривих утворення наближається до трьох (рис. 1), що свідчить про утворення у розчині нейтральних *трис*-комплексів внаслідок координації трьох аніонів *меасас*⁻ до катіона Ln(III) . Однак це суперечить результатам спектрометричного дослідження даних систем за методом молярних відношень, в якому зафіксовано утворення лише катіонних *біс*-комплексів [11]. Для з'ясування причин цього протиріччя залежності сил осциляторів НЧП від співвідношення загальних концентрацій металу та ліганду [11] були повторно проаналізовані за методом Адамовича, принцип якого полягає в апроксимації кривої насичення рівнянням гіперболи [21–23]. Як видно з рис. 3, точка еквівалентності, знайдена з використанням цього методу, відповідає стехіометричному співвідношенню $\text{Ln(III)} : \text{measac} = 1:3$, що узгоджується з результатами по-

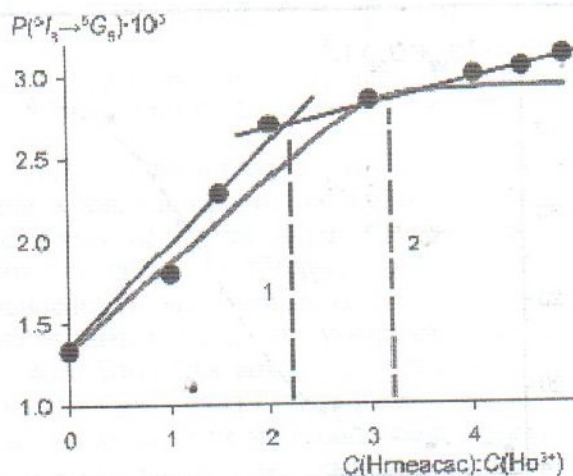


Рис. 3. Залежність інтенсивності НЧП $5I_8 \rightarrow 5G_6$ від стехіометричного співвідношення реагентів для системи $\text{Ho(III)}-\text{measac}$ (рН 8): 1 — склад комплексу, знайдений за точкою перетину двох прямолінійних відрізків, 2 — за методом Адамовича.

тенціометричного титрування. Причина того, що точки перегину на кривих насичення виражені нечітко, може полягати у близькості величин сил осциляторів НЧП для *біс*- і *трис*-комплексів (p_2 і p_3). Тому з метою визначення індивідуальних спектральних характеристик комплексів Nd(III) , Ho(III) , Er(III) і Tm(III) різного лігандного складу за наведеною вище методикою проаналізовано залежність інтенсивності НЧП для систем $\text{Ln(III)}-\text{measac}$ від рН роз-

чину (рис. 2). Знайдені значення p_2 і p_3 відрізняються на 23 % для Nd(III) і менш, ніж на 13 %, для інших лантанідів (табл. 3). Внаслідок цього координація третього аніона ліганду супроводжується невеликою зміною $P_{\text{НЧП}}$, що приводить до помилки при визначенні складу комплексів за методом молярних відношень.

Константи утворення комплексів, визначені за методом електронної спектроскопії (табл. 3), загалом задовільно узгоджуються з константами, визначеними за методом рН-потенціометрії (табл. 1): середньоквадратичне відхилення між значеннями $\lg k_n$, знайденими за двома методами, для комплексів Nd(III), Ho(III), Er(III) і Tm(III) становить відповідно 0.17, 0.56, 0.36 і 1.05. Найбільше відхилення у випадку Tm(III) зумовлено низькою інтенсивністю переходу ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$.

З табл. 3 видно, що для чотирьох досліджених металів сили осциляторів НЧП зростають при переході від аква-іонів до *трис*-комплексів у ряду $p_0 < p_1 < p_2 < p_3$. Це зумовлено як зростанням сумарної поляризованості лігандів [24], так і зниженням локальної симетрії координаційного поліедру іона Ln(III) [15] по мірі того як молекули води заміщуються аніонами меасас⁻. На більш низьку симетрію комплексів також вказує збільшення кількості компонент розщеплення смуг переходів в ЕСП *трис*-комплексів у порівнянні зі спектрами аква-іонів (рис. 4). Однією з вірогідних причин цього є нееквівалентність зв'язків Ln–O, які катіон Ln(III) утворює з бідентатним аніоном меасас⁻, що містить різні замісники (метильний та метоксильний) при хелатному фрагменті ліганду. Також зниження симетрії може бути обумовлено зміною координаційного числа (КЧ) центрального іона та сольватного складу комплексу. Для встановлення можливості перебігу цих процесів необхідно більш детально проаналізувати спектри аква-іонів та комплексів Ln(меасас)₃.

Як добре відомо, у водних розчинах аквакомплекс лантанідів характеризуються великими значеннями КЧ, які в ряду елементів поступово зменшуються від 9 (La–Eu) до 8 (Ho–Lu) внаслідок зменшення іонних радіусів металів [25]. Для комплексів

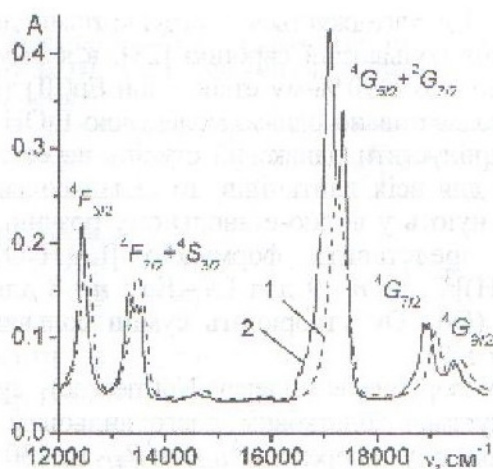


Рис. 4. Електронні спектри поглинання Nd(III): 1 — аква-іон; 2 — Nd(measac)₃.

неодиму на підставі положення максимуму смуги переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ можливо оцінити значення КЧ за допомогою відповідних кореляційних діаграм [26]. Одержані результати (табл. 4) вказують на те, що КЧ аква-іона неодиму у водно-спиртових розчинах не змінюється. З іншого боку, зміщення смуги переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ у довгохвильову область свідчить про пересольватизацію іона Nd(III) молекулами спирту. Згідно з даними роботи [27], у 90 %-му метанолі утворюється сольват, що містить дві молекули спирту. Як видно з табл. 4, величина зміщення смуги вказаного переходу у водно-етанольному розчині є меншою, тому можна припустити, що в даному випадку лише одна молекула води у внутрішній координаційній сфері іона Nd(III) заміщується молекулою ета-

Таблиця 4
КЧ іона Nd(III), визначені за енергією ν переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$

Сполука	Розчинник	ν , см ⁻¹	КЧ	Джерело
Аква-іон Nd(III)	H ₂ O	23390	9	[29]
	H ₂ O	23403	9	[30]
	H ₂ O	23399	9	[27]
	90 %-й CH ₃ OH	23310	9	[27]
	90 %-й C ₂ H ₅ OH	23330	9	Дана робота
Nd(measac) ₃	90 %-й C ₂ H ₅ OH	23200	8	"

нолу. Це узгоджується з результатами дослідження сольватації европію [28], в якому показано, що в 90 %-му етанолі іон Eu(III) також пересольватовано однією молекулою EtOH. Якщо припустити однаковий ступінь пересольватації для всіх лантанідів, то склад сольватів, які існують у водно-етанольному розчині, можна представити формулою $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{EtOH})]^{3+}$, де $n=9$ для La–Eu і $n=8$ для Ho–Lu (Gd–Du утворюють суміш сольватів з КЧ 9 і 8).

Утворення комплексу $\text{Nd}(\text{meacac})_3$ супроводжується додатковим довгохвильовим зміщенням смуги переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ на 130 см^{-1} (табл. 4), що згідно з кореляційними діаграмами [26] вказує на зменшення КЧ неодиому з 9 до 8. Це означає, що *трис*-комплекс сольватовано двома молекулами розчинника (води або етанолу), оскільки 3 бідентатні аніони meacac^- займають 6 місць у внутрішній координаційній сфері іона Nd(III). Очевидно, що такий склад можуть мати лише 3 сольвати: чисто водний $[\text{Nd}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, чисто спиртовий $[\text{Nd}(\text{meacac})_3(\text{EtOH})_2]$ і змішаний $[\text{Nd}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$. Для визначення найбільш вірогідного сольвату для кожного з них за наведеною нижче методикою проведено теоретичний розрахунок зміни інтенсивності НЧП $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ порівняно з пересольватованим аква-іоном $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{EtOH})]^{3+}$. Аналогічні розрахунки виконано також для *трис*-комплексів Ho(III) (перехід $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$) та Er(III) (перехід $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$). Оскільки КЧ у *трис*- β -дикетонатах лантанідів ітрієвої підгрупи може зменшуватись на одиницю у порівнянні з аква-іоном [30], для двох останніх металів розглянуто сольвати з КЧ, рівним 8 і 7.

Згідно з теорією Джадда–Офеля [15] сила осцилятора будь-якого електродипольного переходу з основного у збуджений стан в межах 4*f*-підрівня іона Ln(III) описується рівнянням:

$$P = \frac{1.085 \cdot 10^{11} (n^2 + 2)^2 v}{9n(2J + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{(\lambda)}^2, \quad (8)$$

де Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$) — параметри інтенсивності Джадда–Офеля (см^2); $U_{(\lambda)}$ — матричні елементи редукованого тензорного оператора, які

у першому наближенні вважаються такими, що не залежать від координаційного оточення іона Ln(III) [31]; v — енергія переходу (см^{-1}); J — квантове число повного кутового моменту основного стану.

У порівнянні з іншими переходами НЧП характеризуються великими значеннями $U_{(2)}^2$, тому зростання їх інтенсивності зумовлено головним чином збільшенням Ω_2 . За моделлю динамічного зв'язку [32–34] явище надчутливості зумовлено кулонівською кореляцією між квадрупольними моментами 4*f*-електронів та індукованими дипольними моментами на лігандах, а параметр Ω_2 можна розрахувати за формулою:

$$\Omega_2 = \frac{84}{5} \langle [4f|r^2|4f] \rangle^2 \sum_{m=0}^3 (2 - \delta_{m,0}) \cdot \left| \sum_L \alpha(L) R_L^{-4} C_m^{(3)}(L) \right|^2, \quad (9)$$

де $\langle [4f|r^2|4f] \rangle$ — радіальний момент 4*f*-електронів; $\delta_{m,0}$ — δ -символ Кронекера; $\alpha(L)$ — поляризованість донорного атома ліганду L ; R_L — відстань між іоном Ln(III) та донорним атомом; $C_m^{(3)}(L)$ — тензор Рака 3-го рангу:

$$C_m^{(3)}(L) = \sqrt{4\pi/7} Y_m^{(3)}(L), \quad (10)$$

де $Y_m^{(3)}(L)$ — сферичні гармоніки 3-го рангу для вершин координаційного поліедру (всі величини у правій частині рівняння (9) виражено в атомній системі одиниць; для перерахунку результату в см^2 його необхідно помножити на $2.801 \cdot 10^{-17}$).

Таким чином, силу осцилятора НЧП можна розрахувати, якщо відома геометрія координаційного поліедру та поляризованості донорних атомів лігандів.

У даній роботі просторову будову сольватів визначали шляхом оптимізації їх геометрії напівемпіричним методом Sparkle/PM7 [18]. Поляризованість атомів кисню в молекулах води та етанолу вважали рівною 0.528 Å^3 [35], поляризованість атомів кисню СО-груп аніона meacac^- приймали на 10 % більшою. Радіальні моменти 4*f*-електронів взято з роботи [36]. Спочатку для аква-іона та для кожного з сольватів за формулою (9) визначали теоретичне значення параметру Ω_2 . Потім, використовуючи експери-

ментальні значення Ω_4 і Ω_6 (табл. 2), за рівнянням (8) розраховували силу осцилятора НЧП. Після цього знаходили відношення сил осциляторів для комплексу (P) та аква-іона (P_0) і порівнювали його з експериментальним значенням p_3/p_0 , розрахованим на підставі даних табл. 3. Результати розрахунків наведено у табл. 5.

Як видно з табл. 5, одним з головних факторів, що визначають інтенсивність НЧП, є відстань метал–ліганд, оскільки ця величина входить у праву частину рівняння (9) у степені -8 . Зменшення КЧ іона Ln(III) супроводжується скороченням довжин зв'язків Ln–O, що посилює взаємодію 4f-електронів з полем лігандів і приводить до збільшення параметру Ω_2 та сили осцилятора НЧП. У випадку Nd(III) найкраще узгодження з експериментом спостерігається для змішаного та чисто водного сольватів, а для Ho(III) і Er(III) — для чисто водного сольвату з КЧ, рівним 8. Одержані результати свідчать про низьку ймовірність зменшення КЧ до 7 у досліджених *трис*-комплексах лантанідів ітрієвої підгрупи, оскільки це має приводити до відчутного зростання інтенсивності НЧП, що не спостерігається експериментально. Таким чином, у водно-етанольному розчині *трис*-комплекси Nd(III), Ho(III) і Er(III) містять 2 молекули розчинника (найімовірніше — води) у найближчому координаційному оточенні іона Ln(III).

ВИСНОВКИ. Результати проведеного дослідження систем Ln(III)—*меасас* за двома методами (рН-потенціометричного титрування та електронної спектроскопії поглинання) узгоджуються між собою і вказують на ступінчасте утворення моно-, біс- і *трис*-комплексів лантанідів з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині. При цьому різниця логарифмів другої та третьої констант утворення ($\lg k_2 - \lg k_3$) по-

Таблиця 5

Розраховані середні відстані Ln–O R_L , параметри інтенсивності Ω_2 , сили осциляторів P НЧП та відношення сил осциляторів P/P_0 для комплексу і аква-іона

Комплекс	КЧ	R_L , Å	$\Omega_2 \cdot 10^{20}$, см ²	$P \cdot 10^6$	P/P_0
Nd(III), перехід $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2} + 2G_{7/2}$					
$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{EtOH})]^{3+}$	9	2.477	3.03	17.71	—
$[\text{Nd}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})]$	9	2.401	3.60	22.73	1.28
$[\text{Nd}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$	8	2.395	8.36	36.27	2.05
$[\text{Nd}(\text{meacac})_3(\text{EtOH})_2]$	8	2.394	6.93	27.87	1.57
$[\text{Nd}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8	2.398	9.38	33.28	1.88
Експериментальне значення p_3/p_0					2.24
Ho(III), перехід $5I_8 \rightarrow 5G_6$					
$[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{EtOH})]^{3+}$	8	2.392	1.09	8.17	—
$[\text{Ho}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$	8	2.353	7.51	25.84	3.16
$[\text{Ho}(\text{meacac})_3(\text{EtOH})_2]$	8	2.354	8.33	27.98	3.42
$[\text{Ho}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8	2.353	3.74	15.97	1.95
$[\text{Ho}(\text{meacac})_3(\text{EtOH})]$	7	2.328	8.39	28.15	3.45
$[\text{Ho}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})]$	7	2.328	11.33	35.82	4.38
Експериментальне значення p_3/p_0					1.93
Er(III), перехід $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$					
$[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{EtOH})]^{3+}$	8	2.341	1.13	4.11	—
$[\text{Er}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]$	8	2.306	7.40	17.83	4.34
$[\text{Er}(\text{meacac})_3(\text{EtOH})_2]$	8	2.284	4.92	12.85	3.13
$[\text{Er}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	8	2.287	4.15	11.32	2.75
$[\text{Er}(\text{meacac})_3(\text{EtOH})]$	7	2.283	9.16	21.34	5.19
$[\text{Er}(\text{meacac})_3(\text{H}_2\text{O})]$	7	2.284	11.92	26.89	6.54
Експериментальне значення p_3/p_0					2.93

слідовно зменшується в ряду лантанідів від 0.9 (La) до 0.2 (Lu), а сили осциляторів НЧП для Ln(*меасас*)₂⁺ і Ln(*меасас*)₃ (p_2 і p_3) відрізняються в середньому менш, ніж на 20 %, що призводить до помилки при використанні методу молярних відношень для визначення складу комплексів, які утворюються в цих системах. Результати розрахунку сил осциляторів НЧП вказують на те, що *трис*-комплекси лантанідів сольватовано 2 молекулами води.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С МЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

А.М.Мищенко*, Е.К.Трунова

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

Методами pH-потенциометрии и электронной абсорбционной спектроскопии исследовано комплексообразование ионов лантанидов(III) с β -кетозфиром метилацетоацетатом в водно-этанольном растворе (90 % мас. этанола). Показано образование моно-, бис- и трис-комплексов, для которых найдены ступенчатые константы образования. По результатам расчета сил осцилляторов сверхчувствительных $f-f$ -переходов по модели динамической связи с использованием структурных параметров, определенных в полумпирическом приближении Sparkle/PM7, найдено, что внутренняя координационная сфера центрального иона в трис-комплексах Nd(III), Ho(III) и Er(III) образована 8 атомами кислорода: 6 от трех анионов метилацетоацетата и 2 от молекул растворителя (вероятнее всего — воды).

Ключевые слова: комплексы лантанидов, метилацетоацетат, константы образования, сверхчувствительные переходы, модель динамической связи, Sparkle/PM7.

COMPLEXATION OF LANTHANIDE IONS WITH METHYL ACETOACETATE IN WATER-ETHANOL SOLUTION

A.M.Mishchenko*, E.K.Trunova

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

The complexation of lanthanide(III) ions with β -ketoester methyl acetoacetate in water-ethanol solution (90 % w/w ethanol) was studied by means of pH-potentiometry and electronic absorption spectroscopy. The formation of the mono-, bis- and tris-complexes was shown and their formation constants were determined. The calculation of oscillator strengths of the hypersensitive $f-f$ transitions within the dynamic-coupling model using optimized Sparkle/PM7 geometries has shown that the inner coordination sphere of the central ion in the Nd(III), Ho(III) and Er(III) tris-complexes is formed by 8 oxygen atoms: 6 from three methyl acetoacetate anions and 2 from solvent (most likely — from water) molecules.

Key words: lanthanide complexes, methyl acetoacetate, formation constants, hypersensitive transitions, dynamic-coupling model, Sparkle/PM7.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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. -Amsterdam: Elsevier North-Holland, 2005. -P. 107–272. -Vol. 35.
2. Savchenko I.A., Berezhnitska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs // Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications / Eds. O.Fesenko, L.Yatsenko. -Cham: Springer Int. Publ., 2015. -P. 85–94.
3. Savchenko I., Berezhnitska A., Mishchenko A. New nanosized systems of polymer metal complexes based β -diketonates and lanthanides for electroluminescent devices // Nanoplasmonics, nano-optics, nanocomposites, and surface studies / Eds. O.Fesenko, L.Yatsenko. -Cham: Springer Int. Publ., 2015. -P. 433–443.
4. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1966.
5. Полуэктов Н.С., Дробязко В.Н., Бельтюкова С.В., Кононенко Л.И. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования ионов неодима(III), гольмия(III) и эрбия(III) с ацетоуксусным эфиром // Координац. химия. -1977. -3. -С. 476–479.
6. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earth // J. Inorg. Nucl. Chem. -1969. -31. -P. 3177–3179.
7. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXVII. Rare earth complexes of ethylacetoacetate // Ibid. -1970. -32. -P. 2905–2909.
8. 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. P. 402–407.
9. Мищенко А.М., Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Роговцов А.А. Тенденция изменения нефелоксестического эффекта в ряду комплексов лантанидов с аллилацетоацетатом // Журн. прикл. спектроскопии. -2014. -81. -С. 817–823.
10. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnitska A.S. Lanthanide complexes with allyl acetoacetate in mixed water-organic media: formation, stability and bonding // J. Solution Chem. -2015. -44. -P. 2117–2128.
11. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl acetoacetate // Spectrosc. Lett. -2016. -49. -P. 619–625.
12. Давиденко Н.К., Жолдаков А.А. Устойчивость бензоилацетонатных комплексов редкоземельных элементов в водно-метанольном растворе // Журн. неорган. химии. -1967. -12. -С. 1195–1198.

13. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М.,Л.: Химия, 1964.
14. Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М.: Мир, 1983.
15. Gorller-Walrand C., Binnemans K. Spectral intensities of *f-f* transitions // Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., L.Eyring. -Elsevier Science B. V., 1998. -P. 101–264. -Vol. 25.
16. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. -Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1988.
17. Александров В.В. Кислотность неводных растворов // Научное наследие Н.А.Измайлова и актуальные проблемы физической химии / Ред. В.И. Лебедь, Н.О.Мчедлов-Петросян, Ю.В.Холин. -Харьков: Харьков. национ. ун-т им. В.Н.Каразина, 2007. -С. 227–407.
18. Dutra J.D.L., Filho M.A.M., Rocha G.B. et al. Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials // J. Chem. Theory Comput. -2013. -9. -P. 3333–3341.
19. Stewart J.J.P. MOPAC2016, version 16.230W. Stewart Computational Chemistry, 2016. -Access online: <http://OpenMOPAC.net>
20. Depizzol D.B., Paiva M.H.M., Dos Santos T.O., Gaudio, A.C. MoCalc: a new graphical user interface for molecular calculations // J. Comput. Chem. -2005. -26. -P. 142–144.
21. Адамович Л.П. Использование кривой насыщения для характеристики комплексных соединений // Журн. неорганической химии. -1960. -5. -С. 782–790.
22. Адамович Л.П. Определение состава некоторых комплексных соединений по кривой насыщения // Там же. -1961. -6. -С. 1266–1271.
23. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. -Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1972.
24. Бельтюкова С.В., Назаренко Н.А., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С. Корреляция интенсивности сверхчувствительных переходов в растворах комплексов с поляризуемостью молекулы лиганда // Докл. АН. -1981. -259. -С. 139–141.
25. Скопенко В.В., Савранский Л.И. Современные проблемы координационной химии: Химические формы комплексов металлов в газовой фазе и растворах. -Киев.: Лыбидь, 2010.
26. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution // Coord. Chem. Rev. -1979. -27. -P. 223–273.
27. Романенко Э.Д., Костромина Н.А., Терновая Т.В. Определение состава и устойчивости сольватов неодима в водно-метанольных растворах // Журн. неорганической химии. -1967. -12. -С. 700–706.
28. Kimura T., Nagaishi R., Kato Y., Yoshida Z. Luminescence study on preferential solvation of Europium(III) in water/non-aqueous solvent mixtures // J. Alloys Compd. -2001. -323–324. -P. 164–168.
29. Sinha S.P. Spectroscopic investigation of some neodymium complexes // Spectrochim. Acta. -1966. -22. -P. 57–62.
30. Давиденко Н.К., Горюшко А.Г., Яцимирский К.Б. Спектры и строение β -дикетонатов празеодима, неодима, европия и эрбия в водно-метанольных растворах // Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов / Под ред. В.И.Спицына. -М.: Наука, 1978. -С. 58–75.
31. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} // J. Chem. Phys. -1968. -49. -P. 4424–4442.
32. Mason S.F., Peacock R.D., Stewart B. Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transitions // Mol. Phys. -1975. -30. -P. 1829–1841.
33. Peacock R.D. The intensities of Laporte forbidden transitions of the *d*- and *f*-block transition metal ions // J. Mol. Struct. -1978. -46. -P. 203–227.
34. Hatanaka M., Yabushita S. An *ab initio* study on the *f-f* hypersensitive transition intensities of lanthanide tribromide molecules // Chem. Phys. Lett. -2011. -504. -P. 193–198.
35. Thompson M.A. QM/MMpol: a consistent model for solute/solvent polarization. Application to the aqueous solvation and spectroscopy of formaldehyde, acetaldehyde, and acetone // J. Phys. Chem. -1996. -100. -P. 14492–14507.
36. Freeman A.J., Watson R.E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions // Phys. Rev. -1962. -127. -P. 2058–2075.

REFERENCES

1. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. In: *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.
2. Savchenko I.A., Berezhnyska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In: *Nanocomposites, nanophotonics, nanobiotechnology, and applications*. (Cham: Springer Int. Publ., 2015). P. 85.
3. Savchenko I., Berezhnyska A., Mishchenko A. New nanosized systems of polymer metal complexes ba-

- sed β -diketones and lanthanides for electroluminescent devices. In: *Nanoplasmonics, nano-optics, nanocomposites, and surface studies*. (Cham: Springer Int. Publ., 2015). P. 433.
4. Yatsimirskii K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A., Davidenko N.K., Kriss E.E., Ermolenko V.I. *Chemistry of the complex compounds of the rare-earth elements*. (Kiev: Naukova Dumka, 1966). [in Russian].
5. Poluektov N.S., Drobyazko V.N., Beltyukova S.V., Kononenko L.I. Spectrophotometric study of neodymium(III), holmium(III) and erbium(III) ions complexation with acetoacetic ester. *Koord. Khimiya*. 1977. 3: 476. [in Russian].
6. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earth. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. 31: 3177.
7. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXVII. Rare earth complexes of ethylacetoacetate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. 32: 2905.
8. 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.
9. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytskaya A.S., Rogovtsov A.A. Tendency of the nephelauxetic effect to vary in a series of lanthanide complexes with allyl acetoacetate. *J. Appl. Spectroscopy*. 2015. 81: 905.
10. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytska A.S. Lanthanide complexes with allyl acetoacetate in mixed water-organic media: formation, stability and bonding. *J. Solution Chem.* 2015. 44: 2117.
11. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl acetoacetate. *Spectroscopy Lett.* 2016. 49: 619.
12. Davidenko N.K., Zholdakov A.A. Stability of the benzoyl acetate complexes of the rare earth elements in water-methanol solution. *Zh. Neorg. Khimii*. 1967. 12: 1195. [in Russian].
13. Albert A., Serjeant E.P. *Ionization constants of acids and bases: a laboratory manual*. (London: Methuen, 1962).
14. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M. *Solution equilibria*. (Chichester: Ellis Horwood, 1980).
15. Gorller-Walrand C., Binnemans K. Spectral intensities of $f-f$ transitions. In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earth, Volume 25*; Eds. Gschneidner K.A., Jr., Eyring L. (Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1998). P. 101.
16. Saprykova Z.A., Boos G.A., Zakharov A.V. *Physico-chemical methods of study of coordination compounds in solutions*. (Kazan: Kazan University Publishing House, 1988). [in Russian].
17. Alexandrov V.V. Acidity of nonaqueous solutions. In: *Scientific heritage of N.A. Izmailov and topical problems of physical chemistry*; Eds. Lebed V.I., Mchedlov-Petrosyan N.O., Kholin Yu.V. (Kharkov: V. Karazin Kharkov National University, 2007). P. 227. [in Russian].
18. Dutra J.D.L., Filho M.A.M., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials. *J. Chem. Theory Comput.* 2013. 9: 3333.
19. Stewart J.J.P. *MOPAC2016*, version 16.230W, 2016. Access online: <http://OpenMOPAC.net>
20. Depizzol D.B., Paiva M.H.M., Dos Santos T.O., Gaudio A.C. MoCalc: a new graphical user interface for molecular calculations. *J. Comput. Chem.* 2005. 26: 142.
21. Adamovich L.P. The use of the saturation curve for characterization of complex compounds. *Zh. Neorg. Khimii*. 1960. 5: 782. [in Russian].
22. Adamovich L.P. Determination of composition of some complex compounds using saturation curve. *Zh. Neorg. Khimii*. 1961. 6: 1266. [in Russian].
23. Novakovsky M.S. *Laboratory works in chemistry of complex compounds*. (Kharkov: Kharkov University Publishing House, 1972). [in Russian].
24. Beltyukova S.V., Nazarenko N.A., Kravchenko T.B., Poluektov N.S. Correlation of hypersensitive transitions intensity in solutions of complexes with ligand polarizability. *Doklady AN*. 1981. 259: 139. [in Russian].
25. Skopenko V.V., Savransky L.I. *Modern problems of coordination chemistry: Chemical forms of metal complexes in gas phase and solutions*. (Kiev: Lybid, 2010). [in Russian].
26. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coord. Chem. Rev.* 1979. 27: 223.
27. Romanenko E.D., Kostromina N.A., Ternovaya T.V. Determination of composition and stability of neodymium solvate in water-methanolic solutions. *Zh. Neorg. Khimii*. 1967. 12: 700. [in Russian].
28. Kimura T., Nagaishi R., Kato Y., Yoshida Z. Luminescence study on preferential solvation of Europium(III) in water/non-aqueous solvent mixtures. *J. Alloys Compd.* 2001. 323–324: 164.
29. Sinha S.P. Spectroscopic investigation of some neodymium complexes. *Spectrochim. Acta*. 1966. 22: 57.
30. Davidenko N.K., Goryushko A.G., Yatsimirskii K.B. Spectra and structure of praseodymium, neodymium, europium and erbium β -diketonates in water-methanolic solutions. In: *Structure, properties and application of metal β -diketonates*. (Moscow: Nauka, 1978). P. 58. [in Russian].
31. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic ener-

- gy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *J. Chem. Phys.* 1968. **49**: 4424.
32. Mason S.F., Peacock R.D., Stewart B. Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transitions. *Mol. Phys.* 1975. **30**: 1829.
 33. Peacock R.D. The intensities of Laporte forbidden transitions of the *d*- and *f*-block transition metal ions. *J. Mol. Struct.* 1978. **46**: 203.
 34. Hatanaka M., Yabushita S. An *ab initio* study on the *f-f* hypersensitive transition intensities of lanthanide tribromide molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2011. **504**: 193.
 35. Thompson M.A. QM/MMpol: a consistent model for solute/solvent polarization. Application to the aqueous solvation and spectroscopy of formaldehyde, acetaldehyde, and acetone. *J. Phys. Chem.* 1996. **100**: 14492.
 36. Freeman A.J., Watson R.E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.* 1962. **127**: 2058.

Надійшла 07.07.2017

УДК 546.02, 546.06

І.О.Дуліна*, А.В.Рагуля

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК
У СИСТЕМІ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ МЕТОДАМИ ІЧ- ТА КР-СПЕКТРОСКОПІЇІнститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна* e-mail: i_risha@online.ua

Досліджено будову внутрішньої координаційної сфери комплексних сполук у системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$. Залежно від молярного співвідношення NH_3/Ni у системі утворюються наступні комплекси: транс- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ (3.6—6.01 моль/моль); $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$ (7.17—9.55 моль/моль); суміш $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$ та $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (11.46—14.34 моль/моль). За даними КР- та ІЧ-спектрів, по положенню характеристичних смуг коливання визначено будову комплексних іонів транс- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$ та $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (D3d).

Ключові слова: змішані аміачно-гідроксидні комплекси нікелю, ІЧ- та КР-спектроскопія, точкова група симетрії, нормальні коливання, операція симетрії.

ВСТУП. Термічне розкладання малостабільних сполук — один з можливих методів отримання наночастинок. У попередніх роботах [1—5] нами в якості малостабільних сполук для отримання наночастинок Ni та NiO було запропоновано використовувати комплексні сполуки Ni^{2+} , утворені під час розчинення тетрагідрату ацетату нікелю у концентрованому водному розчині аміаку. Ці дослідження стосувалися переважним чином аналізу впливу технологічних параметрів на розмір частинок, фазовий та хімічний склад продуктів. Однак хімічні перетворення комплексних сполук у металічну та оксидну фази були розглянуті у дещо спрощеному наближенні [1, 2], що не дозволило встановити безпосередній вплив будови вихідного комплексу на переважний механізм його розкладання з утворенням Ni чи NiO.

Аналіз літературних джерел показує, що у водних розчинах за умови наявності молекул аміаку координаційне число нікелю(II) для аміачних комплексів може дорівнювати 4 (тетраедр) та 6 (октаедр) [6, 7]. Причому збільшення вмісту аміаку в системі зменшує швидкість заміщення аміаку у внутрішній координаційній сфері іона Ni^{2+} [8]. Одночасна наявність у системі ацетат- та гідроксид-іонів може зумов-

лювати утворення ацетатних нікелевих комплексів, а при збільшенні pH — гідроксидних комплексів складу $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO}^-)]^+$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2]$, $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$ [9]. У той же час в літературі немає жодної інформації щодо можливості утворення змішаних комплексів у системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$, не вивчено їх склад, не визначено вплив умов приготування розчину для стабілізації певної переважної рівноважної форми координаційного іона. Теоретичний аналіз можливих процесів комплексоутворення в системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ за умови високого значення pH розчинів ($\text{pH} \approx 12, 19$) дозволяє з високою імовірністю очікувати утворення змішаних аміачно-гідроксидних комплексів нікелю(II).

Визначення просторової будови змішаних комплексів певного складу в системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ може бути проведене за допомогою методів коливальної спектроскопії на основі аналізу зміни симетрії координаційного поліедра з заміщенням одного чи декількох лігандів (наприклад, перехід $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (O_h) у $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$ (C_{4v}), транс- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ (D_{4h}), цис- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ (C_{2v}) [10, 11]. Виходячи з нехарактерності тетрадричної просторової будови для неорганічних комплексів

Ni^{2+} з монодентатними кисневмісними лігандами (ацетат-іон, вода, гідроксид-іон) (координаційні октаедри у складі сполук: тетрагідрат ацетату нікелю — $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [11]; кристалогідрати солей, зазвичай, — $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [12]; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{4-}$ [13]; NiO , Ni_2O_3 — $[\text{Ni}(\text{O})_6]^{8-}$ [14]), розгляд точкових груп симетрії для змішаних комплексів у системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ полягає в аналізі октаедричних каркасів складу $[\text{Ni}(\text{N})_{6-x}(\text{O})_x]$ (ближнє оточення іона Ni^{2+} у внутрішній координаційній сфері) різної просторової будови.

Отже, мета даної роботи — вивчення будови комплексних іонів у системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ залежно від молярного співвідношення $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ методами коливальної ІЧ- та КР-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ Розчини досліджуваних комплексів готували шляхом розчинення тетрагідрату ацетату нікелю марки ч., у концентрованому водному розчині аміаку марки ч.д.а. Молярне співвідношення $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ у сумішах становило 3.59, 4.78, 7.17, 9.55, 11.46 та 14.34 моль/моль.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на Фур'є-спектрометрі ФСМ-1202 в області довжин хвиль 4000–500 cm^{-1} та спектрометрі Spectral M-80 Carl Zeiss JENA в області довжин хвиль 600–265 cm^{-1} . Розчини наносили тонким шаром на прозорі таблетки безводного KBr (крупні пластинки діаметром 13 мм). КР-спектри вимірювали в області довжин хвиль 4000–100 cm^{-1} за допомогою мікро-Раман-спектрометру Renishaw plc у світлі гелій-неонового лазера (632.816 нм). Розчини наносили на металеву підкладку та отримували спектри відбитого світла. Розрахунок кількості нормальних коливань координаційних поліедрів залежно від точкової групи симетрії проводили за методикою, описаною у роботах [10, 11].

Виходячи з аналізу ІЧ- та КР-спектрів вимішаних сумішей з мольним співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 3.59–14, 34 моль/моль (табл. 1, 2, рис. 1), можна зробити висновок, що формування внутрішньої координаційної сфери іона Ni^{2+} відбувається без участі ацетат-іонів та молекул води. Для ацетат-іона утворення комплексної сполуки супроводжується зникненням смуг вален-

тних коливань зв'язку Ni--OOCCH_3 в області 369–396 cm^{-1} та деформаційних коливань групи COO^- в області 800–1000 cm^{-1} , що вказує на витіснення монодентатного ацетату з ближнього оточення іона Ni^{2+} у внутрішній координаційній сфері. Зміщення смуг валентних симетричного та асиметричного коливань групи COO^- в області 1410–1420 та 1550–1570 cm^{-1} ($\Delta\nu = 140\text{--}160\text{ cm}^{-1}$) дозволяють очікувати, що ацетат-іон у розчині перебуває у вільному стані або сполучений водневими зв'язками з молекулами аміаку внутрішньої координаційної сфери або кластерів $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ (містковий асиметричний бідентатний ацетат) [11, 15].

Молекули води у розчинах не координуються, що підтверджується наявністю смуг в областях 3450 та 3573 cm^{-1} для КР- та ІЧ-спектрів відповідно та відсутністю маятникового деформаційного коливання H_2O (750 cm^{-1}) і валентних коливань зв'язку Ni--OH_2 (455 cm^{-1} для тетрагідрату ацетату нікелю) [11]. Натомість одночасна поява смуг в областях 800–850 cm^{-1} (вільне деформаційне коливання OH -групи), 470–591 cm^{-1} (валентні коливання Ni--OH) [13, 17] та 670–680 cm^{-1} (маятникове деформаційне коливання NH_3 для Ni--NH_3), 1176–1240 cm^{-1} (симетричне деформаційне коливання NH_3 для Ni--NH_3) та 240–390 cm^{-1} (валентні коливання Ni--NH_3) [11, 17] вказує на утворення змішаних аміачно-гідроксидних комплексів нікелю(II).

Відповідно до повторюваності положення смуг у коливальних спектрах та співвідношення їх інтенсивностей (табл. 1, 2, рис. 1), можна виділити 2 області молярних співвідношень $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ з домінуванням двох різних форм комплексів: $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]$ для 3.59–6.01 моль/моль та $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^+$ для 7.17–14.46 моль/моль. Для вихідної суміші з $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 14.34 моль/моль характерні одночасна часткова повторюваність коливальних спектрів з комплексом з мольним співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 7.17–11.46 моль/моль (наявність смуг коливання 265–268, 282, 360 cm^{-1} для КР- та ІЧ-спектрів, 375 cm^{-1} для КР-спектру та 407 cm^{-1} для ІЧ-спектру) та поява нової нехарактерної для $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^+$ інтенсивної смуги в ІЧ- та КР-спектрі в області 296–301 cm^{-1} .

Для комплексу з молярним співвідношен-

Таблиця 1

Характеристичні частоти (см^{-1}) в коливальних спектрах транс-[Ni(NH₃)₄(OH)₂] (молярне співвідношення NH₃/Ni²⁺ 3.59–6.01 моль/моль) та вихідного транс-[Ni(H₂O)₄(CH₃COO)₂]

Транс- [Ni(H ₂ O) ₄ - (CH ₃ COO) ₂]		Транс-[Ni(NH ₃) ₄ (OH) ₂]						Віднесення смуг	Літера- тура
		3.59		4.78		6.01			
ІЧ	КР [16]	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР		
124								$\delta_s(\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}-\text{OOCCH}_3)$, $\rho_r(\text{OOCCH}_3)$	[16]
			130ср		132ср		130ср	$\gamma(\text{NH}_3)$ для Ni-NH ₃	[17]
			138ср		138ср		136ср	$\gamma(\text{NH}_3)$ для Ni-NH ₃	[17]
			145ср		150ср		150ср	$\delta(\text{H}_3\text{N}-\text{Ni}-\text{OH})$ (B_{2u})	[17]
			163ср		157ср		160ср	$\gamma(\text{NH}_3)$ для Ni-NH ₃	[17]
168ср								$\gamma(\text{H}_2\text{O})$ для Ni-OH ₂	[16]
			182ср		179ср,190ср		180ср	$\gamma(\text{OH})$ для Ni-OH	[17]
			204ср		201		201ср,212ср	$\delta(\text{H}_3\text{N}-\text{Ni}-\text{NH}_3)$	[17]
224ср			244ср		250ср		242ср	$\delta_s(\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}-\text{OOCCH}_3)$	[11,30]
274ср	272ср							$\delta_s(\text{Ni}-\text{OH})$ (E_g)	[17]
		285ср		287ср	289сл	270ср,287ср	265ср,285ср	$\gamma(\text{H}_2\text{O})$ для Ni-OH ₂	[16]
310сл								$\delta_{as}(\text{Ni}-\text{OH})$ (E_u)	[17]
		328ср	325сл	329ср	329сл	325ср	329сл	$\delta_{as}(\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}-\text{OOCCH}_3)$	[11,30]
		353сл	341ср	349сл	349сл	351сл	350сл	$\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (E_u)	[17]
359ср	358ср							$\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (B_{1g})	[17]
	369ср							$\delta_{as}(\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}-\text{OH}_2)$	[16,30]
		384сл	384ср	386сл	379ср	384сл	377ср	$\nu_s(\text{Ni}-\text{OOCCH}_3)$	[16]
396ср								$\nu_s(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (A_{1g})	[17]
		405ср		405ср, 415ср		407ср 419ср 427сл	415сл, 433сл	$\nu_{as}(\text{Ni}-\text{OOCCH}_3)$	[11,30]
455сл								$\delta_{as}(\text{O}-\text{H})$ для Ni-OH	[21]
		466ср	470ср		470ср		470ср	$\nu_{as}(\text{Ni}-\text{OH}_2)$	[11,30]
		487ср	487ср	487ср	487ср	466ср	472ср	$\nu_s(\text{Ni}-\text{OH})$ (A_{1g})	[13,17]
506сл	508ср	506сл	505сл					$\rho_r(\text{COO}^-)$ іонний або містковий ацетат	[11]
						514ср		$2\chi\delta_{as}(\text{Ni}-\text{H})$	[13]
								$\nu_{as}(\text{Ni}-\text{OH}_2)$	[11,30]
			538сл	531сл	527ср	533ср	538ср	$\delta_s(\text{Ni}-\text{O}) + \delta_{as}(\text{Ni}-\text{O})$	[13]
555ср								$\pi(\text{COO}^-)$ моноден- татний ацетат	[11]
		593ср	591сл	577ср		582сл	582сл	$\nu_{as}(\text{Ni}-\text{OH})$ (A_{2u})	[13]
		610ср	610ср	610ср	610ср	621ср	621ср	$\rho_w(\text{C}-\text{COO}^-)$	[11]
630ср	624ср							$\rho_w(\text{C}-\text{COO}^-)$, $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	[11,15,16]
679ср	684ср	650сл	650ср	650ср	650ср	650ср	650ср	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	[16,11]
		670с	672сл	674с	677сл	674с	674сл	$\rho_r(\text{NH}_3)$ для Ni-NH ₃	[11,17]
751ср								$\rho_r(\text{H}_2\text{O})$	[11,30]

Продовження табл. 1

Транс- [Ni(H ₂ O) ₄ - (CH ₃ COO) ₂]		Транс-[Ni(NH ₃) ₄ (OH) ₂]						Віднесення смуг	Літера- тура
		3.59		4.78		6.01			
ІЧ	КР [16]	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР		
819ср, 878ср, 906ср		800ш	822ш	808	825сл	808	795ш	δ _s (Ni-OH)	[21]
								δ(O-C-O)	[11]
								монодентатний ацетат	
964ср		925сл	925с	925сл	925с	918	925с	ν(C-C)	[11,16]
1026ср	1030сл	1024с		1024с		1022с		δ(C-C-H), δ(O-C-H)	[11,16]
1057ср	1070сл	1048с		1048с		1048с		δ(C-C-O), δ(O-C-H)	[11]
1144сл								π(COO ⁻) + ρ _w (C-COO ⁻)	[11]
1187сл								π(COO ⁻) + δ(O-C-O)	[11]
		1216ср	1235сл	1192ср,1230ср	1238сл	1186ср,1227ср	1230сл	δ _s (H-N-H) для NH ₃	[11]
1252сл								ρ _w (C-COO ⁻) + δ(O-C-O)	[11]
1351с	1350с	1346с	1346ср	1346с	1346ср	1343с	1346ср	δ _s (C-H) для CH ₃	[11,16]
		1412с	1415с	1412с	1415с	1412с	1415с	δ _s (NH ₄ ⁺), ν _s (COO ⁻) іон- ний або містковий ацетат	[11,15]
1422с	1438с							ν _s (COO ⁻) монодентатний ацетат	[11,15]
1452с	1458с	1448с		1448с		1448с		δ _{as} (C-H) для CH ₃	[11,16]
1530с	1524ср							ν _{as} (COO ⁻) монодентат- ний ацетат для тетра- гідрату ацетату нікелю	[11,15]
		1560с	1560	1560с	1560сл	1566с	1552сл	ν _{as} (COO ⁻) іонний або містковий ацетат	[11,15]
		1610ср	1610сл	1620ср	1620сл	1620сл	1627сл	δ _{as} (H-N-H) для NH ₃	[11]
		1620ср	1620сл					δ _{as} (H-O-H) для не- координованої H ₂ O	[11]
1695с								δ _{as} (H-O-H) для Ni-OH ₂	[11]
1769сл								ν(C=O) монодентатний ацетат	[11]
2120сл								δ(C-C-O) + δ(O-C-H)	[16]
2340сл								ν _s (COO ⁻) + ν(C-C)	[16]
2835с								ν(O-H) для Ni-OH ₂	[11]
		2842ср		2842ср		2842ср		2хδ(NH ₄ ⁺)	[11]
2907ср	2925с	2933ср	2933с	2933ср	2933с	2933ср	2933с	ν _s (C-H) для CH ₃	[11,16]
2966с		2981с		2981с		2981с		ν _{as} (C-H) для CH ₃	[11]
3087ш	3030ср	3015сл	3015сл	3015сл	3015сл	3015сл	3015сл	ν _s (C-H) для CH ₃	[11]
		3150с		3150с		3150с		ν(N-H) для NH ₄ ⁺	[11]
3190ср								ν _s (O-H) для Ni-OH ₂	[11]
		3206с	3206ср	3202с	3202ср	3202с	3202ср	ν _s (N-H) для Ni-NH ₃	[11, 17]

Транс-[Ni(H ₂ O) ₄ -(CH ₃ COO) ₂]		Транс-[Ni(NH ₃) ₄ (OH) ₂]						Віднесення смуг	Літера-тура
		3.59		4.78		6.01			
ІЧ	КР [16]	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР		
		3288с	3288с	3288с	3288с	3288с	3288с	ν(O-H) для Ni-OH	[11, 17]
		3379с	3379с	3365с	3365с	3365с	3365с	ν _{as} (N-H) для Ni-NH ₃	[11, 17]
		3452с	3452с	3456с	3456с	3456с	3456с	ν _s (O-H) для некоординованої H ₂ O	[11, 17]
3473с								ν _{as} (O-H) для Ni-OH ₂	[11]
		3573с		3573с		3573с		ν _{as} (O-H) для некоординованої H ₂ O	[11]

П р и м і т к и. π — Деформаційне коливання, що характеризується зміщенням заряду вздовж групи; γ — позаплощинне коливання одного атома з групи; ш — широка смуга; сл — слабка смуга; ср — середня смуга; с — сильна смуга (такі ж позначення в табл. 2, 3).

Таблиця 2

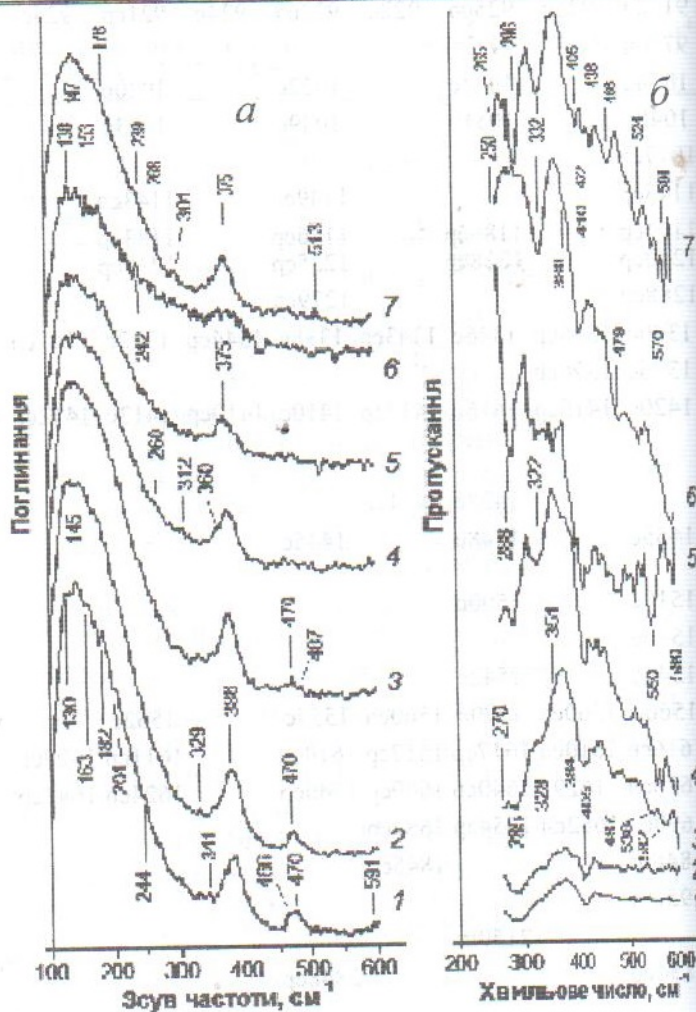
Характеристичні частоти (см⁻¹) в коливальних спектрах розчинів комплексів [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ та [Ni(NH₃)₆]²⁺ з молярним співвідношенням NH₃/Ni²⁺ 7.17–14.34 моль/моль

Молярне співвідношення NH ₃ /Ni ²⁺								Віднесення	Літера-тура
7.17		9.55		11.46		14.34			
ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР		
		127ср						γ(NH ₃) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺	[17]
	135ср	144ср		138ср		147ср		π _s (Ni-(NH ₃) ₄) (A ₁) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺ γ(NH ₃) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
	157ср			153ср				γ(NH ₃) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺	[17]
	179ср	172ср		168ср		176ср		ρ _r (Ni-NH ₃) (E) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺ ρ _r (Ni-NH ₃) (E _g) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
	200ср	190ср		183ср		189ср		δ(H ₂ N-Ni-NH ₂) (B ₂) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺ ρ _r (Ni-NH ₃) (E _g) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
	235сл	228ср		242ср		239ср		π _{as} (Ni-(NH ₃) ₄) (B ₂) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺ ρ _r (Ni-NH ₃) (E _u) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
260ср	260ср	250ср	250ср	264ср		265ср	268ср	ν _s (Ni-(NH ₃) ₄) (A ₁) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺ ρ _r (Ni-NH ₃) (E _u) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
288ср	291сл	287ср	285ср	288сл	286сл	282сл	282сл	ρ _r (Ni-OH) (E) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺	[17]
				300сл	298сл	296с	301с	ν _{as} (Ni-NH ₃) (E _u) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
322ср	312ср	317сл	313сл	332ср	332сл	332ср		ν _{as} (Ni-(NH ₃) ₄) (E) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺ ν _{as} (Ni-NH ₃) (A _{2u}) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
	360ср	353ср	351ср			360сл	360сл	ν(Ni-NH ₃) _{транс} (A ₁), ν _{as} (Ni-NH ₃) (B ₁) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)]	[17]
372ср	375ср		375ср	380пл	375ср	384сл	375ср	ν _{as} (Ni-NH ₃) (B ₁), ν(Ni-NH ₃) _{транс} (A ₁) для [Ni(NH ₃) ₅ (OH)] ⁺ , ν _s (Ni-NH ₃) (A _{1g}) для [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	[17]
412ср		410ср		410ср		405ср		δ(O-H) для Ni-OH	[27]
						422ср			
						436ср			

Молярне співвідношення NH ₃ /Ni ²⁺								Віднесення	Літера-тура
7.17		9.55		11.46		14.34			
ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР		
460ср	462ср	478ср	478ср	479ср	460сл.	466ср	469ср	$\rho_r(\text{COO}^-)$ іонний або містковий ацетат	[11]
500сл	503сл	516ср						$2\nu_s(\text{Ni}-(\text{NH}_3)_4)$	
558сл	546сл	550ср						$2\nu_w(\text{Ni}-\text{O})$	
588ср	591ср	580ср		562ср	562ср	524ср	513	$\nu(\text{Ni}-\text{OH})$ (A_1) для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$	[13,17]
						570ср			
						584ср			
619ср	624ср	626ср	615ср	619ср	626ср	620ср	620ср	$\rho_w(\text{C}-\text{COO}^-)$	[11]
650сл	652ср	652ср	657ср	653ср	658ср	660ср	650ср	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$, $\rho_r(\text{NH}_3)$ для $\text{Ni}-\text{NH}_3$	[11]
677с	672сл	670ср	676с					$\rho_r(\text{NH}_3)$ для $\text{Ni}-\text{NH}_3$	[11,17]
740сл								$\delta(\text{N}-\text{H}^+-\text{N})$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$	[31,32]
819ш	802ш	808дш	806ср	834ш	810ш	802ш	800ш	$\delta(\text{Ni}-\text{OH})$ для $\text{Ni}-\text{OH}$	[21]
913сл	925с	925ср	922с	922сл	924с	921ср	924с	$\nu(\text{C}-\text{C})$	[11,16]
977сл								$\rho_w(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$	[31]
1024с		1024с		1022с		1020с		$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$	[11,16]
1048с		1051с		1049с		1053с		$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$	[11]
1077сл								$\delta_s(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$	[31]
1145ср				1149сл		1143сл		$\delta_s(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$	[33]
1191ср		1186ср		1176ср		1183ср		$\delta_s(\text{H}-\text{N}-\text{H})$ для $\text{Ni}-\text{NH}_3$	[11,17]
1240ср		1228ср		1235ср		1230ср			
1288ср				1279сл				$\rho_w(\text{C}-\text{COO}^-) + \delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	[11]
1340с	1346ср	1346с	1343ср	1338с	1344ср	1342с	1347ср	$\delta_s(\text{C}-\text{H})$ для CH_3	[11,16]
1376с	1376ср							$\delta_s(\text{NH}_4^+)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$	[33]
1420с	1415ср	1416с	1417ср	1410с	1410ср	1412с	1412ср	$\nu_s(\text{COO}^-)$ іонний або містковий ацетат	[11,15]
								$\delta_{as}(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$	[33]
								$\delta_s(\text{NH}_4^+)$ для NH_4^+	[31]
		1432с	1431ср					$\delta_{as}(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$	[33]
1455с		1448с		1445с				$\delta_{as}(\text{C}-\text{H})$ для CH_3	[11,16]
								$\delta_{as}(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$	[31]
1510с		1500с						$\delta_{as}(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$	[33]
1530с								$\delta_{as}(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$	[33]
1544с		1542с						$\delta_{as}(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$	[33]
1560с	1560сл	1570с	1560сл	1554с		1562с		$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ іонний або містковий ацетат	[11,16]
1616ср	1610сл	1617ср	1617ср	1610ср		1611ср	1627ср	$\delta_{as}(\text{H}-\text{N}-\text{H})$ для NH_3	[11,17]
1620сл	1629	1640ср	1640ср	1640ср		1624ср	1643ср	$\delta_{as}(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	[11]
1690сл	1662сл	1654ср	1654ср					$\delta_{as}(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	[11]
1840ш			1845ср					$\nu(\text{N}-\text{H}^+-\text{N})$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$	[31,32]
1950ш								$\nu(\text{N}-\text{H}^+-\text{N})$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$	[32]
		2150ш						$\nu(\text{N}-\text{H}^+-\text{N})$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$	[32]
2854ср				2848ср				$2\nu\delta(\text{NH}_4^+)$	[11]
								$2\nu\delta_{as}(\text{NH}_3)$ для $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$	[36]

Молярне співвідношення NH ₃ /Ni ²⁺								Віднесення	Літера-тура
7.17		9.55		11.46		14.34			
ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР		
2920ср	2937с	2929ср	2929с	2919ср	2932с	2935ср	2935с	$\nu_s(\text{C-H})$ для CH ₃	[11,16]
2964ср		2950с						$\nu_{as}(\text{C-H})$ для CH ₃	[11,16]
3023сл	3058сл			3000сл	3019сл	3017с		$\nu_s(\text{C-H})$ для CH ₃	[11]
3206с	3196ср	3202с	3202ср	3200с	3200ср	3200с	3200ср	$\nu_s(\text{N-H})$ для Ni—NH ₃	[11]
3288с	3288с	3288с	3288с	3289с	3289с	3273с	3290с	$\nu(\text{O-H})$ для Ni—OH	[11,17]
3369с	3369с	3365с	3365с	3365с	3365с	3377с	3372с	$\nu_{as}(\text{N-H})$ для Ni—NH ₃	[11,17]
3448с	3448с	3456с	3456ш	3450с	3450с	3434с	3442с	$\nu_s(\text{O-H})$ для некоординованої H ₂ O	[11,17]
3650с								$\nu(\text{O-H})$ для OH вільних	[11,17]
3680с				3670с				$\nu(\text{O-H})$ для OH вільних	[11]
3756с				3750с				$\nu(\text{O-H})$ для OH вільних	[11]

ням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 3.59–6.01 моль/моль (рис. 1, а–в) характерна наявність однієї смуги валентних коливань Ni-OH для КР- та ІЧ-спектрів — 470 см^{-1} та $577\text{--}593\text{ см}^{-1}$ відповідно. Значна відмінність в положеннях для цих смуг дозволяє стверджувати, що склад внутрішньої координаційної сфери комплексу відповідає транс- $[\text{NiOH}_2(\text{NH}_3)_4]$ з точковою групою симетрії D_{4h} [11]. При цьому смуга коливання в КР-спектрі при 470 см^{-1} відповідає валентному симетричному коливанню Ni-OH (A_{1g}), а в ІЧ-спектрі при $577\text{--}593\text{ см}^{-1}$ — валентному асиметричному коливанню Ni-OH (A_{2u}) (рис. 2). Згідно з розрахунками кількості нормальних коливань для координаційного октаедра точкової групи симетрії D_{4h} окрім розглянутих двох коливань, в ІЧ-спектрі мають спостерігатися ще 4, а в КР-спектрі — 9 коливань координаційного каркасу $[\text{Ni}(\text{O})_2(\text{N})_4]$ (рис. 2, б). Оскільки діапазон прояву валентних коливань Ni-NH_3 лежить у межах $265\text{--}380\text{ см}^{-1}$ [11, 17], то смуга коливання в області $325\text{--}329\text{ см}^{-1}$ в ІЧ- та КР-спектрах може бути віднесена до $\nu_{as}(\text{Ni-NH}_3)$ (E_u); в КР-спектрі: сильна смуга в області $377\text{--}384\text{ см}^{-1}$ — до $\nu_s(\text{Ni-NH}_3)$ (A_{1g}), а слабка в області $341\text{--}353\text{ см}^{-1}$ — до $\nu_{as}(\text{Ni-NH}_3)$ (B_{1g}). Припущення щодо відповідності частот



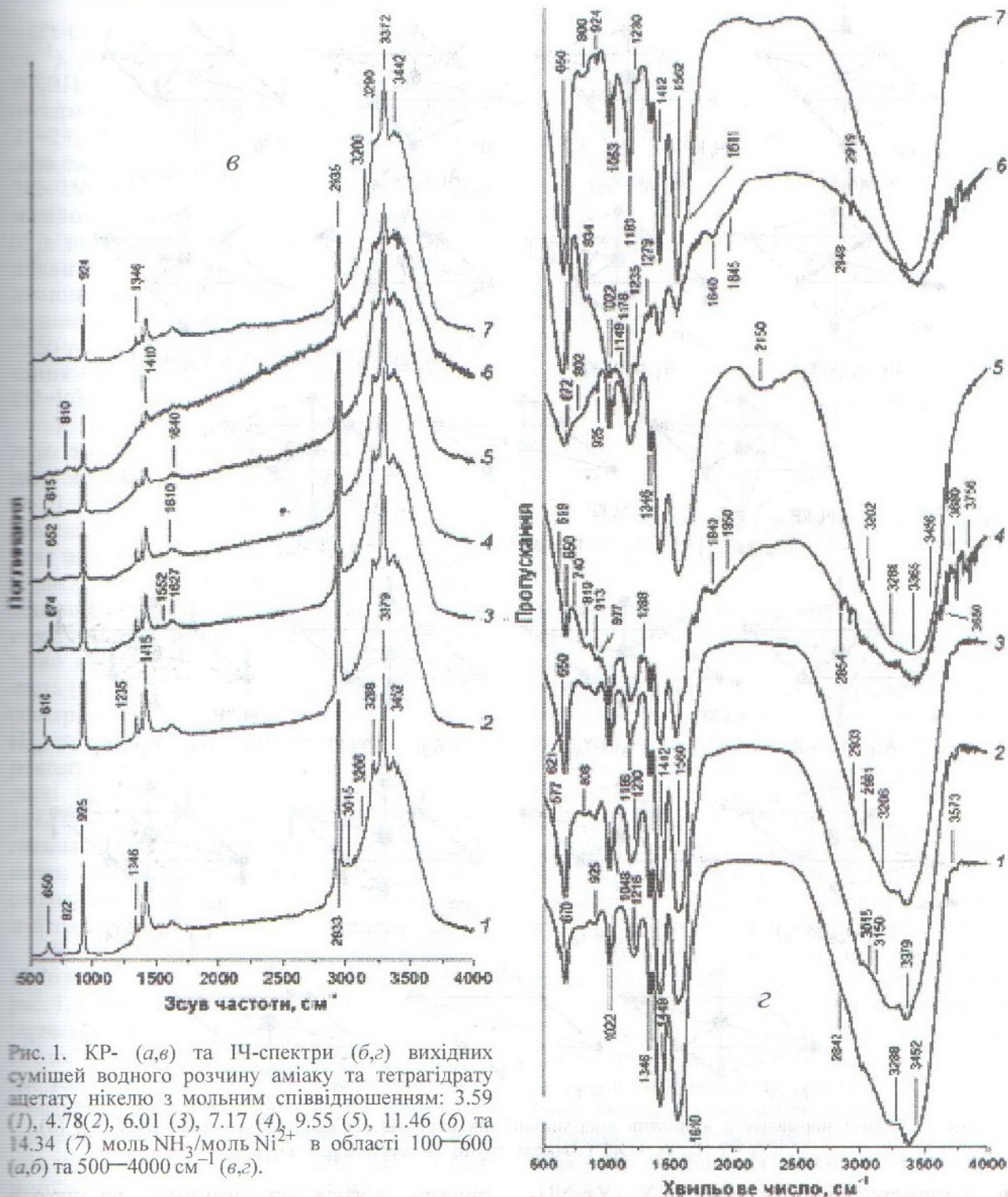


Рис. 1. КР- (а,б) та ІЧ-спектри (б,г) вихідних сумішей водного розчину аміаку та тетрагідрату ацетату нікелю з мольним співвідношенням: 3.59 (1), 4.78(2), 6.01 (3), 7.17 (4), 9.55 (5), 11.46 (6) та 14.34 (7) моль NH_3 /моль Ni^{2+} в області 100–600 (а,б) та 500–4000 cm^{-1} (в,г).

валентних коливань, характерних для КР-спектру, є умовним, однак цілком узгоджується з результатами робіт [18–20], в яких дослід-

жувалися коливальні спектри змішаних аміачно-хлоридних комплексів платини(IV). Відповідно до отриманих спектрів частоти валент-

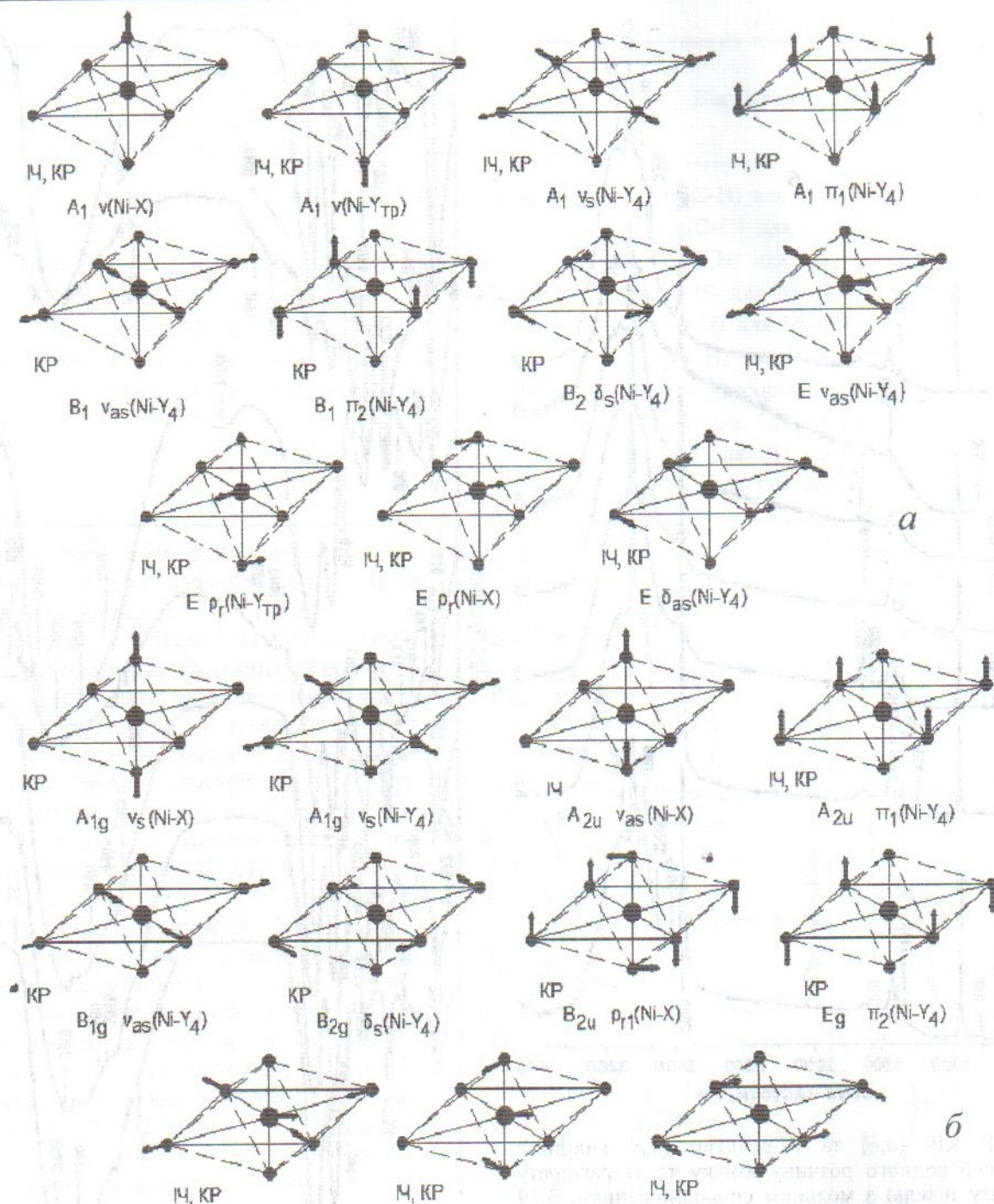


Рис. 2. Форми нормальних коливань координаційних каркасів [NiY₅X] (а) та транс-[NiY₄X₂] (б), Y = NH₃, X = OH (точкові групи симетрії C_{4v} і D_{4h}).

ного асиметричного коливання Pt-Y₄ (Y = NH₃, Cl) симетрії B_{1g} менші за частоти валентного симетричного коливання Pt-Y₄ (Y = NH₃, Cl) симетрії A_{1g}, незалежно від співвідношення

довжин зв'язків між лігандами, які знаходяться в аксіальному та екваторіальному положеннях координаційного поліедру ($\nu_s(\text{Pt}-(\text{NH}_3)_4 (A_{1g})) = 552, 568 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{Pt}-(\text{NH}_3)_4 (B_{1g})) = 538 \text{ см}^{-1}$,

$\nu_s(\text{Pt--Cl}_4 (A_{1g})) = 343 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{Pt--Cl}_4 (B_{1g})) = 327 \text{ см}^{-1}$). Дані розрахунків коливальних спектрів [17, 21], а також аналіз зміни спектрів кристалогідратів солей та гідроксолей нікелю(II) [12, 22–29], залежно від кристалічної структури, дозволяють віднести смуги в області 265–289, 342–250 та 179–190 см^{-1} до площинних деформаційних асиметричного (E_u) і симетричного (E_g), та деформаційного позаплощинного коливань Ni--OH відповідно. Деформаційним площинним коливанням кутів $\text{H}_3\text{N--Ni--NH}_3$ відповідають смуги коливання в областях 145–150 та 201–212 см^{-1} , а позаплощинним коливанням координованого аміаку — 130–138 та 157–163 см^{-1} .

У той же час, з аналізу коливальних спектрів транс-тетрааміндігідроксонікелю(II) в області мольного співвідношення $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 3.59–6.01 моль/моль випливає, що найбільшу відповідність точковій групі симетрії D_{4h} проявляє комплекс з $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+} = 3.59$ моль/моль (табл. 1, рис. 1, криві 1–3). Для комплексів зі співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 4.78 та 6.01 моль/моль спостерігається незначне зміщення смуги валентного коливання Ni--OH у низькочастотну область (видовження зв'язку Ni--N та поява в ІЧ-спектрі нехарактерних коливань $\nu_{as}(\text{Ni--NH}_3) (E_u)$ та $\nu_s(\text{Ni--NH}_3) (A_{1g})$), яке супроводжується розщепленням синглетної смуги $\delta_s(\text{NH}_3)$ в області 1216–1235 см^{-1} на дві смуги — 1186–1192 см^{-1} та 1227–1230 см^{-1} . Подібні зміни в коливальних спектрах можуть бути пояснені частковим пониженням симетрії комплексу внаслідок розміщення ацетат-іону зі сторони однієї пари NH_3 -груп (рис. 3, б).

В області співвідношень $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 7.17–11.46 моль/моль та при 14.34 моль/моль (табл. 2, рис. 1, криві 4–7) для КР- та ІЧ-спектрів характерна наявність смуги коливань в області 513–591 см^{-1} , яка відповідає $\nu(\text{Ni--OH})$. Це дозволяє констатувати утворення в системах координаційного іону $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^+$ точкової групи симетрії C_{4v} [11]. Виходячи з розрахунків кількості нормальних коливань для координаційного октаедра точкової групи симетрії C_{4v} в ІЧ-спектрі мають спостерігатися ще 7 коливань, а в КР-спектрі — 11 (рис. 2, а) координаційного вузла $[\text{Ni}(\text{O})(\text{N})_5]$. Однак значні

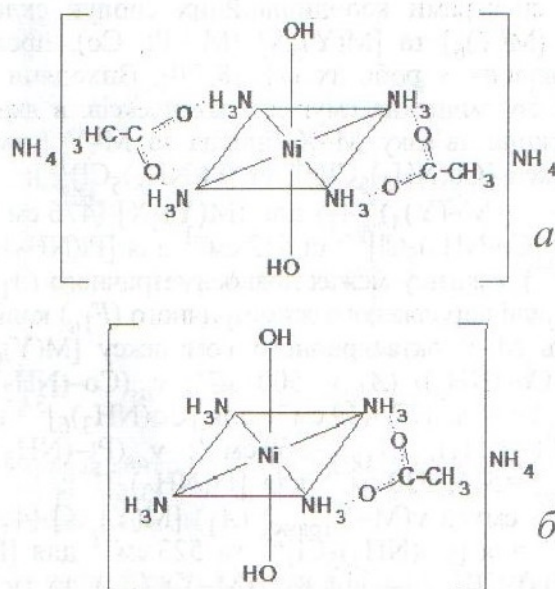


Рис. 3. Будова комплексу за участю транс-тетрааміндігідроксонікелю(II) в області мольних співвідношень $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 3.59 (а) та 4.78–6.01 (б) моль/моль.

зміни в областях проявлення валентних коливань Ni--NH_3 значно ускладнюють інтерпретацію спектрів. Наприклад, коливання $\nu_{as}(\text{Ni--}(\text{NH}_3)_4) (B_1)$ (рис. 2, а) має проявлятися лише в КР-спектрі. З аналізу спектрів для аміачних комплексів зі співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 7.17 та 9.55 моль/моль до цього типу коливань можуть бути віднесені смуги 360 та 375 см^{-1} відповідно. В той же час, в КР- і ІЧ-спектрах спостерігається коливання при 372–375 см^{-1} ($\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 7.17 моль/моль) та 351–353 см^{-1} ($\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 9.55 моль/моль). Для комплексів зі співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ у системі 11.46–14.34 моль/моль коливання $\nu_{as}(\text{Ni--}(\text{NH}_3)_4) (B_1)$ взагалі не проявляється, що може вказувати на специфічний склад комплексного іона в розчині або одночасну наявність у системі значної кількості іона гексааміннікелю(II). Варто зазначити, що точне визначення наявності $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ у даній системі за допомогою коливальної спектроскопії неможливе через наявність інтенсивних смуг поглинання Ni--OH .

Орієнтовне віднесення ще трьох типів валентних коливань Ni--NH_3 для іона пентааміндігідроксонікелю(II) можна зробити на основі співставлення отриманих даних з коливальни-

ми спектрами координаційних сполук складу $[M(Y)_6]$ та $[M(Y)_5X]$ ($M = Pt, Co$), представлених у роботах [11, 18, 20]. Виходячи з аналізу зміщення смуг для комплексів, в яких довжина зв'язку $M-X$ більша за $M-Y$ (комплекси $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ та $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$):

– $\nu_s(M-Y)_4$ (A_1) для $[M(Y)_5X]$ (476 см^{-1} для $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ та 512 см^{-1} для $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$) лежить у межах повносиметричного (A_{1g}) та тричі виродженого асиметричного (F_{1u}) коливань $M-Y$ октаедричного комплексу $[M(Y)_6]$ ($\nu_s(Co-(NH_3))$ (A_{1g}) = 500 см^{-1} ; $\nu_{as}(Co-(NH_3))$ (F_{1u}) = $498, 477, 449\text{ см}^{-1}$ для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ та $\nu_s(Pt-(NH_3))$ (A_{1g}) = 569 см^{-1} ; $\nu_{as}(Pt-(NH_3))$ (F_{1u}) = $516, 530\text{ см}^{-1}$ для $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$);

– смуга $\nu(M-Y)_{\text{транс}}$ (A_1) $[M(Y)_5X]$ (476 см^{-1} для $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ та 523 см^{-1} для $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$) – від $\sim \nu_{as}(M-Y)$ (E_g) до ($\nu_{as}(M-Y)$ (E_g) + $\nu_s(M-Y)$ (A_{1g}))/2 $[M(Y)_6]$ ($\nu_s(Co-(NH_3))$ (A_{1g}) = 500 см^{-1} ; $\nu_{as}(Co-(NH_3))$ (E_g) = 445 см^{-1} для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ та $\nu_s(Pt-(NH_3))$ (A_{1g}) = 569 см^{-1} ; $\nu_{as}(Pt-(NH_3))$ (E_g) = 545 см^{-1} для $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$).

Якщо ж $M-X$ менша за $M-Y$ ($[Pt(NH_3)_5Cl_2]^+$), то:

– $\nu_s(M-(Y)_4)$ (A_1) $[M(Y)_5X] \leq \nu_{as}(M-Y)$ (E_g) $[M(Y)_6]$ ($\nu_s(Pt-Cl_4)$ (A_1) для $[Pt(NH_3)_5Cl_2]^+$ = 183 см^{-1} ; $\nu_{as}(Pt-(Cl))$ (E_g) = 318 см^{-1} для $[PtCl_6]^{2-}$);

– $\nu(M-Y)_{\text{транс}}$ (A_1) $[M(Y)_5X]$ проявляється в області від $\nu_{as}(M-Y)$ (F_{1u}) до ($\nu_{as}(M-Y)$ (F_{1u}) + $\nu_s(M-Y)$ (A_{1g}))/2 $[M(Y)_6]$ ($\nu(Pt-Cl)_{\text{транс}}$ (A_1) для $[Pt(NH_3)_5Cl_2]^+$ = 340 см^{-1} ; $\nu_{as}(Pt-(Cl))$ (F_{1u}) = 342 см^{-1} ; $\nu_s(Pt-(Cl))$ (A_{1g}) = 348 см^{-1} для $[PtCl_6]^{2-}$).

Валентне асиметричне коливання $M-(Y)_4$ (E) незалежно від співвідношень довжин зв'язків за значенням частоти близьке до $\nu_{as}(M-Y)$ (F_{1u}) $[M(Y)_6]$ ($\nu_{as}(Co-(NH_3)_4)$ (E) = 498 см^{-1} для $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$; $\nu_{as}(Co-(NH_3))$ (F_{1u}) = $498, 477, 449\text{ см}^{-1}$ для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $\nu_{as}(Pt-(NH_3)_4)$ (E) = 555 см^{-1} для $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$; $\nu_{as}(Pt-(NH_3))$ (F_{1u}) = $516, 530\text{ см}^{-1}$ для $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$; $\nu_{as}(Pt-Cl_4)$ (E) = 318 см^{-1} для $[Pt(NH_3)_5Cl_2]^+$; $\nu_{as}(Pt-Cl)$ (F_{1u}) = 342 см^{-1} для $[PtCl_6]^{2-}$). У випадку $[Ni(OH)(NH_3)_5]^+$ довжина зв'язку $Ni-OH$ (область валентних коливань $445-560\text{ см}^{-1}$ для $Ni(OH)_2$ [13]) менша за $Ni-NH_3$ ($\nu_{as}(Ni-NH_3)$

(E_g) 265 см^{-1} , $\nu_{as}(Ni-NH_3)$ (F_{1u}) $325-335\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(Ni-NH_3)$ (A_{1g}) 370 см^{-1} для $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ [11]), тому проявлення смуг поглинання коливань $\nu_s(Ni-(NH_3)_4)$ (A_1), $\nu(Ni-NH_3)_{\text{тр}}$ (A_1) та $\nu_{as}(Ni-NH_3)$ (E) варто очікувати в межах $\approx 265, 334-355$ та $325-335\text{ см}^{-1}$.

Віднесення деформаційних коливань координаційного вузла може бути зроблене на основі зміщення смуг, що спостерігалися для змішаних аміачно-хлоридних комплексів платини(IV) [18] та узгоджені з розрахунками частот деформаційних коливань кисневмісного координаційного октаедра та аміаку $[Ni(HO_r)(NH_3)_2(H_2O)_2]$ (HO_r – оротонова кислота) [17]:

– $\pi_{as}(Pt-(Cl)_4)$ (B_1) $[Pt(Cl)_5NH_3]$ (173 см^{-1}) $\approx \delta(Cl-Pt-Cl)$ (F_{2u}) $[Pt(Cl)_6]$ (171 см^{-1});

– $\rho_r(Pt-Cl)$ (E) для $[Pt(Cl)_5NH_3]$ (169 см^{-1}) $\approx \delta(Cl-Pt-Cl)$ (F_{1u}) для $[Pt(Cl)_6]$ (183 см^{-1}) – $20-30\text{ см}^{-1}$;

– $\rho_r(Pt-NH_3)$ (E) для $[Pt(Cl)_5NH_3]$ (217 см^{-1}) $\approx \delta(H_3N-Pt-NH_3)$ (F_{2u}) для $[Pt(NH_3)_6]$ (288 см^{-1}) – $70-80\text{ см}^{-1}$;

– $\delta(Cl-Pt-Cl)$ (B_2) (144 см^{-1}) $\approx \delta(Cl-Pt-Cl)$ (F_{2u}) (171 см^{-1}) для $[Pt(Cl)_6]$ – $20-30\text{ см}^{-1}$;

– $\pi_s(Pt-(Cl)_4)$ (A_1) для $[Pt(Cl)_5NH_3]$ має найменше значення частоти з усіх розглянутих коливань (160 см^{-1}).

Виходячи з частот для гідроксиду нікелю (II) та октаедричного іону гексаамінінікелю(II) [11, 13, 17]:

– $\pi_{as}(Ni-(NH_3)_4)$ (B_1) $\approx 240\text{ см}^{-1}$ – частота в спектрах $228-242\text{ см}^{-1}$;

– $\rho_r(Ni-(NH_3))$ (E) $215 - 20-30\text{ см}^{-1} = 195-205\text{ см}^{-1}$ – частота в спектрах $168-179\text{ см}^{-1}$;

– $\rho_r(Ni-OH)$ (E) $\approx \delta_{as}(HO-Ni-OH)$ для гідроксиду нікелю(II) – $70-80\text{ см}^{-1} = 400-350 - 70-80 = 330-270\text{ см}^{-1}$ – частота в спектрах $285-291\text{ см}^{-1}$;

– $\delta(H_3N-Ni-NH_3)$ (B_2) $235 - 20-30\text{ см}^{-1} = 215-205\text{ см}^{-1}$ – частота в спектрах $183-200\text{ см}^{-1}$;

– $\pi_s(Ni-(NH_3)_4)$ (A_1) $135-147\text{ см}^{-1}$.

Частоти коливань 127 та 153 см^{-1} відповідають позаплощинним деформаційним коливанням координованого аміаку.

Припущення щодо областей проявлення валентних коливань $Ni-NH_3$ цілком узгоджується з коливальними спектрами для розчину з мольним співвідношенням NH_3/Ni^{2+} 9.55 моль/

моль, для якого характерна наявність смуги при 250 та 351–353 см^{-1} . Для розчину зі співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 7.17 моль/моль відбувається зміщення смуги коливання в область 372–375 см^{-1} , що свідчить про скорочення довжини зв'язку $\text{Ni--NH}_{3\text{транс}}$. Для пояснення цього явища варто звернути увагу на те, що, на відміну від області співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 3.59–6.01 моль/моль, для області 7.17–9.55 моль/моль у коливальних спектрах, окрім характеристичних смуг NH_4^+ , з'являються смуги, характерні для кластерів іонів амонію з аміаком складу $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$, причому збільшення вмісту аміаку в системі в цій концентраційній області супроводжується рівномірним зростанням кількості молекул аміаку в кластері: для 7.17 — $\text{NH}_3^+(\text{NH}_3)$ та $\text{NH}_3^+(\text{NH}_3)_2$, для 9.55 — $\text{NH}_3^+(\text{NH}_3)_4$. Подальше збільшення концентрації аміаку в системі приводить до неможливості визначення складу кластерів за допомогою ІЧ-спектрів, що, швидше за все, пов'язане зі значним вмістом молекул аміаку у кластерах [31–36]. Якщо припустити, що формування кластерів з молекулами аміаку імовірно не тільки для іонів амонію, а і для іона пентаамінгідроксонікелю(II), то скорочення довжини зв'язку $\text{Ni--NH}_{3\text{транс}}$ у комплексах з мольним співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 7.17 моль/моль можливе за рахунок приєднання вільної молекули аміаку до координованого NH_3 в трансположенні через водень (рис. 4, а). Утворення подібного кластеру буде призводити до скорочення довжини зв'язку $\text{Ni--NH}_{3\text{транс}}$, що в коливальних спектрах проявиться у появі валентних коливань $\text{N--H}^+\text{--N}$ (740 і 1840 см^{-1}) та симетричних деформаційних коливань NH_3 , близьких за частотою до аналогічних коливань в кластері $\text{NH}_3^+(\text{NH}_3)$ — 977 та 1077 замість 1097 см^{-1} ; 1376 замість 1325 см^{-1} та 1455 замість 1451 см^{-1} (табл. 2).

Для розчинів зі співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 9.55, 11.46 та 14.34 моль/моль спостерігається зміна інтенсивностей і положень смуг крутильних та валентних коливань зв'язку Ni--OH : відбувається послаблення інтенсивності та не-

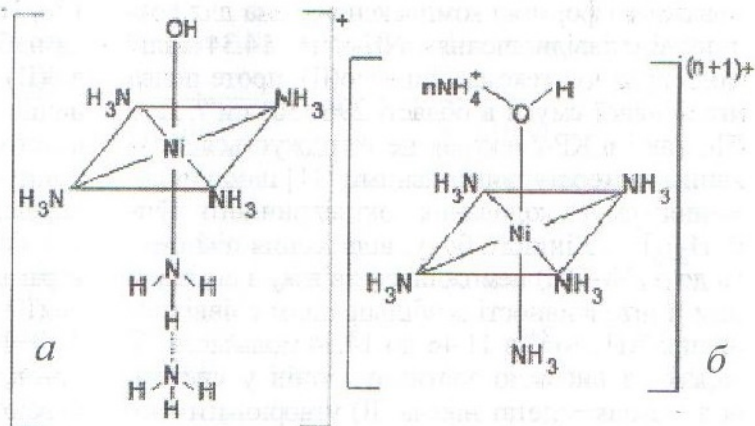


Рис. 4. Структура кластерів за участю іона пентаамінгідроксонікелю(II) в області з концентрацією аміаку 7.17 (а) та 9.55–14.34 (б) моль/моль Ni^{2+} .

значне зміщення частоти $\nu(\text{Ni--OH})$ з 288–291 до 285–287 та 282 см^{-1} , причому для співвідношень $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 11.46–14.34 моль/моль цей тип коливання характеризується дуже слабкою інтенсивністю смуги коливання; $\nu(\text{Ni--OH})$ зміщується з 588–591 см^{-1} до 580, 562 та 513–524 см^{-1} відповідно. Характерним для цих змін є збереження інтенсивності та положення смуги деформаційного коливання координованої OH -групи в області 400–415 см^{-1} . Тобто для співвідношення $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ у розчині 9.55–14.34 моль/моль формування кластерів за участю іона пентаамінгідроксонікелю(II) відбувається за рахунок атомів кисню з видовженням та зменшенням рухливості зв'язку Ni--OH , без впливу на довжину та рухливість зв'язку O--H у цій групі. Можна очікувати, що в кластері $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^+$ в інтервалі співвідношень $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 9.55–14.34 моль/моль один чи декілька іонів амонію розміщуються в безпосередній близькості від атома кисню та сполучаються з ним за рахунок іонних чи водневих зв'язків (рис. 4, б). Більший ступінь видовження та пониження рухливості зв'язку Ni--OH для подібних іонів зі збільшенням концентрації аміаку в суміші може бути пов'язаний або з утворенням водневого зв'язку O...NH_4^+ , або зі збільшенням кількості іонів амонію в оточенні атома кисню.

З огляду на збільшення концентрації аміаку в системі, варто очікувати, що другою рів-

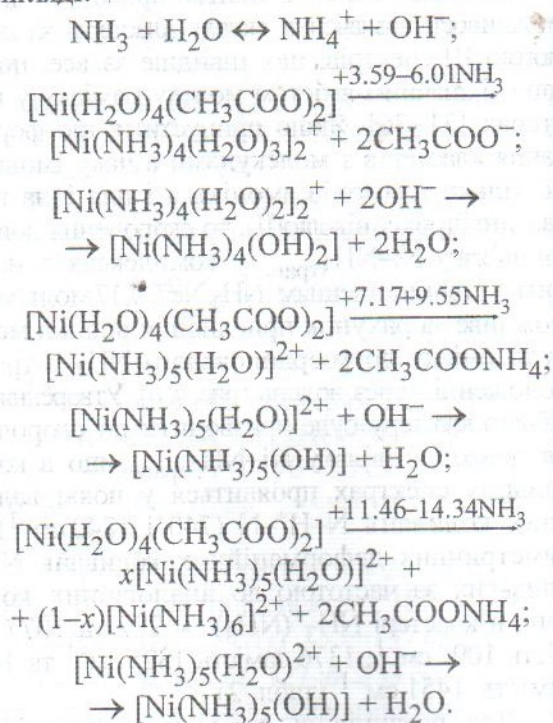
новажною формою комплексного іона для розчину зі співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 14.34 моль/моль буде іон гексаамінінікелю(II), проте поява інтенсивної смуги в області 296–301 см^{-1} як в ІЧ-, так і в КР-спектрах не узгоджується з наявними літературними даними [11] щодо положення смуг коливання октаедричного $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. З іншого боку, віднесення цієї смуги до $\nu_r(\text{Ni}-\text{OH})$ неможливе у зв'язку з посиленням її інтенсивності зі збільшенням співвідношення $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ з 11.46 до 14.34 моль/моль. У зв'язку з високою здатністю іонів у системі вода-аміак-ацетат нікелю(II) утворювати сполуки кластерного типу, що пов'язано, в першу чергу, з високими концентраціями кожного з іонів у розчині, збільшується вірогідність деформації октаедричного $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Серед усіх можливих варіантів деформації (D_{3d} , D_{4h} , D_{2h} , C_{2h} , S_h , C_1) найбільш вірогідним буде перехід точкової групи O_h у D_{3d} , оскільки в інших випадках сусідні групи NH_3 будуть компенсувати деформацію за рахунок взаємного відштовхування. Перехід точкової групи O_h у D_{3d} буде супроводжуватись зміною частот валентних коливань: для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ O_h в ІЧ-спектрі проявляється лише $\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (F_{1u}), а $\nu_s(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (A_{1g}) та $\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (E_g) характерні для спектру КР; для D_{3d} в КР-спектрі будуть проявлятися (A_{1g}) $\nu_s(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ та $\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (E_u), в ІЧ-спектрі — $\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (E_u) та (A_{2u}) (наприклад для $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (O_h): КР-спектр $\nu_s(\text{Co}-\text{NO}_2)$ (A_{1g}) = 445 см^{-1} ; $\nu_{as}(\text{Co}-\text{NO}_2)$ (E_g) = 380 см^{-1} ; ІЧ-спектр $\nu_{as}(\text{Co}-\text{NO}_2)$ (F_{1u}) = 416, 418 см^{-1} ; для $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (D_{3d}): КР-спектр $\nu_s(\text{Co}-\text{NO}_2)$ (A_{1g}) = 480 см^{-1} . ІЧ-спектр $\nu_{as}(\text{Co}-\text{NO}_2)$ (A_{2u}) = 372, 373 см^{-1} ; ІЧ- та КР-спектри $\nu_{as}(\text{Co}-\text{NO}_2)$ (E_u) = 449, 451, 445 см^{-1} [37, 38]).

Згідно з інтенсивністю ліній на коливальних спектрах розчину з співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 14.34 моль/моль, інтенсивній смузі коливання при 332 см^{-1} в ІЧ-спектрі відповідає $\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (A_{2u}), 298–301 см^{-1} ІЧ- та КР-спектрів — $\nu_{as}(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (E_u), 375 см^{-1} КР-спектру — $\nu_s(\text{Ni}-\text{NH}_3)$ (A_{1g}). До характеристичних деформаційних коливань координаційного вузла (маятникові коливання $\text{Ni}-\text{NH}_3$) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ D_{3d} можуть бути віднесені частоти

176, 189, 239 та 268 см^{-1} . Виходячи з порівняння набору смуг, віднесеного до гексаамінінікелю(II) D_{3d} та наявності слабкої смуги поглинання в області 296–300 см^{-1} для розчину з вмістом аміаку 11.46 моль/моль Ni^{2+} , можна припустити, що в цьому розчині також наявна невелика кількість іонів $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Отже, результати аналізу коливальних спектрів вихідних систем вода-аміак-ацетат нікелю(II) з мольним співвідношенням $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ 3.59–14.34 моль/моль, дозволяють зробити висновки, що хімічні перетворення в цій системі відбуваються через утворення змішаних аміачно-гідроксидних комплексів та аміакату нікелю(II). Утворення змішаних водно-аміачних комплексів не спостерігається, що пов'язано з високим значенням рН у системах, яке приводить до заміщення у внутрішній координаційній сфері іону Ni^{2+} молекул води гідроксо-іонами.

Реакції комплексоутворення залежно від концентрації аміаку в системі можна записати у вигляді:



За даними КР- та ІЧ-спектрів для комплексних іонів транс- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ та $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (D_{3d}) були визначені характеристичні смуги коливання (табл. 3), поло-

Таблиця 3

Характеристичні смуги коливання для транс-тетрааміндігідроксонікелю(II), іонів пентааміндігідроксонікелю(II) та гексааміннікелю(II) (D_{3d})

Транс- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$			$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$			$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (D_{3d})		
ІЧ	КР	Віднесення	ІЧ	КР	Віднесення	ІЧ	КР	Віднесення
Валентні коливання координаційного вузла								
238		$\nu_{as}(\text{Ni--NH}_3)$ (E_u)	265	268	$\nu_s(\text{Ni--}(\text{NH}_3)_4)$ (A_1)	296	301	$\nu_{as}(\text{Ni--NH}_3)$ (E_u)
	341	$\nu_{as}(\text{Ni--NH}_3)$ (B_{1g})	320	312	$\nu_{as}(\text{Ni--}(\text{NH}_3)_4)$ (E)	332		$\nu_{as}(\text{Ni--NH}_3)$ (A_{2u})
	379–384	$\nu_s(\text{Ni--NH}_3)$ (A_{1g})		360–375	$\nu_{as}(\text{Ni--}(\text{NH}_3)_4)$ (B_1)		375	$\nu_s(\text{Ni--NH}_3)$ (A_{1g})
	470	$\nu_s(\text{Ni--OH})$ (A_{1g})	350–375		$\nu(\text{Ni--NH}_{3\text{транс}})$ (A_1)			
577–593		$\nu_{as}(\text{Ni--OH})$ (A_{2u})	580–588	562–580	$\nu(\text{Ni--OH})$ (A_1)			
Деформаційні коливання координаційного вузла								
	145	$\delta(\text{H}_3\text{N--Ni--OH})$ (B_{2u})		140	$\pi_s(\text{Ni--}(\text{NH}_3)_4)$ (A_1)		176	$\rho_r(\text{Ni--NH}_3)$ (E_g)
	204	$\delta(\text{H}_3\text{N--Ni--NH}_3)$		176	$\rho_r(\text{Ni--NH}_3)$ (E)		189	$\rho_r(\text{Ni--NH}_3)$ (E_g)
	244	$\delta_s(\text{Ni--OH})$ (E_g)		195	$\delta(\text{H}_3\text{N--Ni--NH}_3)$ (B_2)		239	$\rho_r(\text{Ni--NH}_3)$ (E_u)
285–287		$\delta_s(\text{Ni--OH})$ (E_u)		230	$\pi_{as}(\text{Ni--}(\text{NH}_3)_4)$ (B_1)	265	268	$\rho_r(\text{Ni--NH}_3)$ (E_u)
			288	290сл	$\rho_r(\text{Ni--O})$ (E)			
Коливання NH_3								
670	672	$\rho_r(\text{NH}_3)$	677	672	$\rho_r(\text{NH}_3)$	660	650	$\rho_r(\text{NH}_3)$
1216		$\delta_s(\text{H--N--H})$	1191,1240		$\delta_s(\text{H--N--H})$	1183		$\delta_s(\text{H--N--H})$
1610		$\delta_{as}(\text{H--N--H})$	1610		$\delta_{as}(\text{H--N--H})$	1610		$\delta_{as}(\text{H--N--H})$
3200	3200	$\nu_s(\text{N--H})$	3200	3200	$\nu_s(\text{N--H})$	3200	3200	$\nu_s(\text{N--H})$
3365	3365	$\nu_{as}(\text{N--H})$	3365	3365	$\nu_{as}(\text{N--H})$	3377	3372	$\nu_{as}(\text{N--H})$
Коливання OH								
405		$\delta_{as}(\text{O--H})$	410		$\delta_{as}(\text{O--H})$			
800ш	800ш	$\delta_s(\text{O--H})$	800ш	800ш	$\delta_s(\text{O--H})$			
3288	3289	$\nu(\text{O--H})$	3288	3289	$\nu(\text{O--H})$			

ження яких дозволяє стверджувати, що валентні коливання Ni--NH_3 комплексних іонів переважно проявляються в межах частот коливань октаедричного іона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($265\text{--}380\text{ см}^{-1}$) незалежно від точкової групи симетрії. Частоти коливань $\nu(\text{Ni--OH})$ змішаних аміачно-гідроксидних комплексів нікелю(II) зміщуються в короткохвильову область відносно $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($470\text{--}593\text{ см}^{-1}$ замість $445\text{--}530\text{ см}^{-1}$).

ВИСНОВКИ. Методами ІЧ- та КР-спектроскопії нами досліджено будову октаедричних комплексних іонів у системі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$. Визначено, що під час розчинення тетрагідрату ацетату нікелю у концентрованому водному роз-

чині аміаку залежно від співвідношення $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ у вихідній суміші утворюються три типи комплексних сполук: транс- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ для $3.6\text{--}6.01$ моль/моль; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$ для $7.17\text{--}9.55$ моль/моль; суміш $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$ та $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ для $11.46\text{--}14.34$ моль/моль.

Висока концентрація незв'язаних іонів та молекул аміаку в системі зумовлює утворення водневих зв'язків між лігандами та іонами/молекулами у розчині. Висока концентрація ацетат-іонів у системі в області молярних співвідношень $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ $3.6\text{--}6.01$ моль/моль приводить до сполучення CH_3COO^- з молекулами координованого NH_3 з утворенням комплексних іонів

складу {транс-[Ni(NH₃)₄(OH)₂] $\cdot$ nCH₃COO⁻} (n 2 та 1 для співвідношення NH₃/Ni²⁺ 3.6 та 4.78–6.01 моль/моль відповідно). Для інтервалу молярних співвідношень NH₃/Ni²⁺ 7.17–14.34 моль/моль характерне формування кластерів складу {[Ni(NH₃)₅(OH)]⁺·NH₃} (співвідношення NH₃/Ni²⁺ 7.17 моль/моль) та {[Ni(NH₃)₅(OH)]⁺·NH₄⁺} (співвідношення NH₃/Ni²⁺ 9.55–14.34 моль/моль). Комплексний іон [Ni(NH₃)₆]²⁺ під впливом водневих зв'язків піддається деформації октаедричного скелету, що призводить до пониження точкової групи симетрії з O_h на D_{3d}.

На основі КР- та ІЧ-спектрів визначені характеристичні смуги коливання основних зв'язків у комплексних іонів транс-[Ni(NH₃)₄(OH)₂], [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ та [Ni(NH₃)₆]²⁺ (D_{3d}).

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Ni(CH₃COO)₂—NH₃—H₂O МЕТОДАМИ ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

И.А. Дулина*, А.В. Рагуля

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина
* e-mail: i_risha@online.ua

Исследовано строение внутренней координационной сферы комплексных соединений в системе Ni(CH₃COO)₂—NH₃—H₂O. В зависимости от молярного соотношения NH₃/Ni²⁺ в системе образуются следующие комплексы: транс-[Ni(NH₃)₄(OH)₂] (3.6–6.01 моль/моль), [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ (7.17–9.55 моль/моль), смесь [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ и [Ni(NH₃)₆]²⁺ (11.46–14.34 моль/моль). На основании КР- и ИК-спектров по положению характеристических полос колебаний определено строение комплексных ионов транс-[Ni(NH₃)₄(OH)₂], [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ и [Ni(NH₃)₆]²⁺ (D_{3d}).

Ключевые слова: смешанные аммиачно-гидроксидные комплексы никеля, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, точечная группа симметрии, нормальные колебания, операция симметрии.

INVESTIGATION OF STRUCTURE OF COMPLEX COMPOUNDS IN THE SYSTEM Ni(CH₃COO)₂—NH₃—H₂O WITH USING IR AND RAMAN SPECTROSCOPY

I.O. Dulina*, A.V. Ragulya

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 3 Krzhyzhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: i_risha@online.ua

The structure of internal coordination sphere of complex compounds in system Ni(CH₃COO)₂—NH₃—H₂O has been investigated. Depending on molar ratio NH₃/Ni²⁺ the following complexes form in system trans-[Ni(NH₃)₄(OH)₂] (3.6–6.01 mol/mol); [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ (7.17–9.55 mol/mol), mixture of [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ and [Ni(NH₃)₆]²⁺ (11.46–14.34 mol/mol). The structure of complex ions trans-[Ni(NH₃)₄(OH)₂], [Ni(NH₃)₅(OH)]⁺ and [Ni(NH₃)₆]²⁺ (D_{3d}) have been determined in accordance with location of characteristic absorbance bands in Raman and IR-spectra.

Keywords: mixed ammonia-hydroxide complexes of nickel, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, symmetry point group, normal vibrations, symmetry operation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дуліна І.О., Клочков Л.О., Даниленко М.І., Рагуля А.В. Синтез нанопорошку Ni/NiO методом термічного розкладання аміакатів ацетату нікелю. Ч. І: Вплив температури випалювання на склад та дисперсність порошку // Нанострукт. матеріаловед. -2012. -№ 1. -С. 3–22.
2. Дуліна І.О., Лобунець Т.Ф., Клочков Л.О., Рагуля А.В. Синтез нанопорошку Ni/NiO методом термічного розкладання аміакатів ацетату нікелю. Ч. ІІ: Вплив часу випалювання на склад та дисперсність порошку // Там же. -2012. -№ 2. -С. 9–23.
3. Дуліна І.О., Лобунець Т.Ф., Клочков Л.О. та ін. Синтез нанопорошку Ni/NiO методом термічного розкладання аміакатів ацетату нікелю. Ч. ІІІ: Вплив вмісту аміаку на фазовий та хімічний склад порошку // Там же. -2012. -№ 4. -С. 9–23.
4. Dulina I., Lobunets T., Klochkov O., Ragulya A. Obtaining of Ni/NiO nanopowder from aqua solutions of Ni(CH₃COO)₂ ammonia complexes // Nanoscale. Res. Lett. -2015. -156. -P. 10–23.
5. Dulina I.O., Ragulya A.V. Structural Aspects of Nanoparticles Formation in Thermal Decomposition of Aqua Solutions of Nickel Acetate Ammines // Nanomaterials: Application and properties: Proc. of 6-th Int. Conf. -Lviv, 2015.
6. Wilkinson G. Comprehensive Coordination Chemistry, 5. -Oxford: Pergamon Press, 1987.
7. Перельман Ф.М., Зорькин А.Я. Кобальт и никель. -М.: Наука, 1975.
8. Пешикова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. -М.: Наука, 1966.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М: Химия, 1989.

10. Herzberg G. Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules. -New York: Krieger Publ. Company, 1945.
11. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds. -New York: Wiley-Interscience Publ., 1986.
12. Solomon E.I., Ballhausen C.J. Identification of the structure of the ${}^3T_{1g}(\text{I}) \leftarrow {}^3A_{2g}$ band in the $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ complex // Mol. Phys. -1975. -**29**. -1. -P. 279–299.
13. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties // Proc. Math. Phys. Eng. Sci. -2015. -**471**. -P. 174. 20140792.
14. Уэлс А. Структурная неорганическая химия. - М.: Мир, 1987. -Т. 2.
15. Curtis N.F. Some acetato-amine complexes of nickel(II), copper(II), and zinc(II) // J. Chem. Soc. (A). -1968. -**0**. -P. 1579–1584.
16. Bickley R.I., Edwards H.G.M., Rose S.J. A Raman spectroscopic study of nickel(II) acetate, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and its aqueous and methanolic // J. Mol. Struct. -1990. -**238**. -P. 15–26.
17. Helios K., Pietraszko A., Wysokinski R. et al. A novel complex of orotic acid (vitamin B13) with nickel, $[\text{Ni}(\text{HO})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Crystal structure, vibrational spectra and density functional study // Vib. Spectrosc. -2010. -**52**. P. 1–9.
18. James D.W., Nolan M.J. Vibrational spectra of substituted platinum(IV) ammine complexes I: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+}$, X = Cl, Br, mer $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$ // J. Raman Spectrosc. -1973. -**1**. -P. 259–269.
19. James D.W., Nolan M.J. Vibrational spectra of substituted platinum(IV) ammine complexes II: cis and trans isomers of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+}$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$ where X = Cl, Br and I // Ibid. -1973. -**1**. -P. 271–284.
20. James D.W., Nolan M.J. Vibrational spectra of hexachloroplatinate(IV) anion // Inorg. Nucl. Chem. Letters. -1968. -**4**. -P. 97–99.
21. Versiani Cabral O., Tellez C.A., Giannerini S.T., Felcman J. Fourier-transform infrared spectrum of aspartate hydroxo-aqua nickel(II) complex and DFT-B3LYP-3-21G and 6-311G structural and vibrational calculations // Spectrochim. Acta A. -2005. -**61**. -P. 337–345.
22. Schellenschlager V., Pracht G., Lutz H.D. Single-crystal Raman studies on nickel iodate dihydrate, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // J. Raman Spectrosc. -2001. -**32**. -P. 373–382.
23. Pracht G., Nagel R., Suchanek E. et al. IR- und Raman-Spektren der isotypen Iodathydrate $\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Ni, Co); Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Z. anorg. allg. Chem. -1998. -**624**. -P. 1355–1362.
24. Lutz H.D., Suchanek E. Intramolecular coupling of BrO stretching vibrations in solid bromates, infrared and Raman spectroscopic studies on $\text{M}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Co, Ni, Zn) and $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Spectrochim. Acta. A. -2000. -**56**. -P. 2707–2713.
25. Cariati F., Bruni S., Martini M., Spinolo G. Raman and Infrared spectra of $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // J. Raman Spectrosc. -1991. -**22**. -P. 397–401.
26. Wysokinski R., Morzyk-Ociepa B., Glowiak T., Michalska D. Revised molecular structure and vibrational spectra of tetraaqua(orotato)nickel(II) monohydrate: band assignment based on density functional calculations // J. Mol. Struct. -2002. -**606**. -P. 241–251.
27. Frost R.L., Dickfos M.J., Jagannadha Reddy B. Raman spectroscopy of hydroxy nickel carbonate minerals nullaginite and zaraitite // J. Raman Spectrosc. -2008. -**39**. -P. 1250–1256.
28. Frost R.L., Jagannadha Reddy B., Dickfos M.J. Raman spectroscopy of nickel silicate mineral pecoraitite – an analogue of chrysotile (asbestos) // Ibid. -2008. -**39**. -P. 909–913.
29. Aleksandrova M., Haeuselner H., Jaquert R., Wagner M. Acidic Salts of the Decaoxodiperic Acid: $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Crystal Structures, Vibrational Spectra and Thermal Decomposition // Z. Naturforsch. -2008. -**63b**. -P. 1367–1376.
30. Minkova N., Krusteva M., Nikolov G. Spectroscopic study of nickel hydroxyde, nickel carbonate hexahydrate and nickel hydroxocarbonate // J. Mol. Struct. -1984. -**115**. -P. 23–26.
31. Asmis K.R., Yang Y., Santambrogio G. et al. Gas-phase Infrared spectroscopy and multidimensional quantum calculations of protonated ammonia dimer N_2H_7^+ // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**. -P. 8691–8694.
32. Zecchina A., Marchese L., Bordiga S. et al. Vibrational Spectroscopy of NH_4^+ ions in zeolitic materials: An IR study // J. Phys. Chem. B. 1997. -**101**. -P. 10128–10135.
33. Yang Y., Kuhn O., Santambrogio G. et al. Vibrational signatures of Hydrogen bonding in the protonated ammonia clusters $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{1-4}$ // Ibid. -2008. -**129**. -P. 224302-1–224302-8.
34. Prise J.M., Crofton M.W., Lee Y.T. Vibrational spectroscopy of the ammoniated ammonium ions $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-10$) // J. Phys. Chem. -1991. -**95**. -P. 2182–2195.
35. Tono K., Fukazawa K., Tada M. et al. Infrared photodissociation spectroscopy of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3$ and 4) by using free electron laser // Chem. Phys. Lett. -2007. -**442**. -P. 206–211.
36. Ichihashi M., Yamabe J., Murai K. et al. Infrared Spectroscopy of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ ($n = 6-9$): Shell Struc-

- tures and Collective ν_2 Vibrations // *J. Phys. Chem.* -1996. -**100**. -P. 10050–10054.
37. Nakagawa I., Shimanouchi T. Infra-red spectra and structures of nitroammine cobalt(III) complexes // *Spectrochim. Acta.* -1967. -**23A**. -P. 2099–2117.
 38. Nakamori K., Shimizu A., Sekino H. et al. Resonance-Raman spectra of nitro cobalt (III) complexes: $K_3[Co(NO_2)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $trans-[NH_4][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$, and $trans-[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$ // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -1988. -P. 1827–1832.
- ### REFERENCES
1. Dulina I., Klochkov O., Danilenko M., Ragulya A. Synthesis of Ni/NiO nanopowder by thermal decomposition of nickel acetate amines. Part I: Temperature effect on composition and dispersion of powder. *Nanostructural Material Science*. 2012. **1**: 3. [in Ukrainian].
 2. Dulina I., Lobunets T., Klochkov O., Ragulya A. Synthesis of Ni/NiO nanopowder by thermal decomposition of nickel acetate amines. Part II: Effect of annealing time on composition and dispersion of powder. *Nanostructural Material Science*. 2012. **2**: 9. [in Ukrainian].
 3. Dulina I., Lobunets T., Klochkov O., Romanenko Yu., Ragulya A. Synthesis of Ni/NiO nanopowder by thermal decomposition of nickel acetate amines. Part III: Ammonia content effect on composition and dispersion of powder. *Nanostructural Material Science*. 2012. **4**: 3. [in Ukrainian].
 4. Dulina I., Lobunets T., Klochkov O., Ragulya A. Obtaining of Ni/NiO nanopowder from aqua solutions of $Ni(CH_3COO)_2$ ammonia complexes. *Nanoscale. Res. Lett.* 2015. **156**: 10.
 5. Dulina I.O., Ragulya A.V. Structural Aspects of Nanoparticles Formation in Thermal Decomposition of Aqua Solutions of Nickel Acetate Amines. In: *Nanomaterials: Application and properties*. Proc. of 6-th Int. Conf. (Lviv, 2016). -P. 01NNPT06-1.
 6. Wilkinson G. *Comprehensive Coordination Chemistry*, 5. (Oxford: Pergamon Press, 1987).
 7. Perelman F.M., Zorkin A.Ya. *Cobalt and Nickel*. (Moscow: Nauka, 1975). [in Russian].
 8. Peshkova V.M., Savostina V.M. *Analytical chemistry of nickel*. (Moscow: Nauka, 1966). [in Russian].
 9. Lurye Yu.Yu. *Analytical chemistry handbook*. (Moscow: Khimia, 1975). [in Russian].
 10. Herzberg G. *Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules*. (New York: Krieger Publishing Company, 1945).
 11. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (New York: Wiley-Interscience Publication, 1986).
 12. Solomon E.I., Ballhausen C.J. Identification of the structure of the ${}^3T_{1g}(I) \leftarrow {}^3A_{2g}$ band in the $Ni(H_2O)_6^{++}$ complex. *Mol. Phys.* 1975. **29**. (1): 279.
 13. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* 2015. **471**: 2174. 20140792.
 14. Wells A. F. *Structural inorganic chemistry*. (Oxford: Oxford University Press, 1986).
 15. Curtis N.F. Some acetato-amine complexes of nickel(II), copper(II), and zinc(II). *J. Chem. Soc. (A)*. 1968. **0**: 1579.
 16. Bickley R.I., Edwards H.G.M., Rose S.J. A Raman spectroscopic study of nickel(II) acetate, $Ni(CH_3COO)_2$ and its aqueous and methanolic. *J. Mol. Struct.* 1990. **238**: 15.
 17. Helios K., Pietraszko A., Wysokinski R., Strommen D.P., Michalska D. A novel complex of orotic acid (vitamin B13) with nickel, $[Ni(HO)_4(NH_3)_2(H_2O)_2]$ Crystal structure, vibrational spectra and density functional study. *Vib. Spectrosc.* 2010. **52**: 1.
 18. James D.W., Nolan M.J. Vibrational spectra of substituted platinum(IV) ammine complexes I: $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, $[Pt(NH_3)_5X]^{3+}$, $X = Cl, Br, mer[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ and $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$. *J. Raman Spectrosc.* 1973. **1**: 259.
 19. James D.W., Nolan M.J. Vibrational spectra of substituted platinum (IV) ammine complexes II: cis and trans isomers of $[Pt(NH_3)_4X_2]^{2+}$ and $[Pt(NH_3)_2X_4]$ where $X = Cl, Br$ and I . *J. Raman Spectrosc.* 1973. **1**: 271.
 20. James D.W., Nolan M.J. Vibrational spectra of hexachloroplatinate (IV) anion. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*. 1968. **4**: 97.
 21. Versiani Cabral O., Tellez C.A., Giannerini S.T., Felcman J. Fourier-transform infrared spectrum of aspartate hydroxo-aqua nickel(II) complex and DFT-B3LYP-3-21G and 6-311G structural and vibrational calculations. *Spectrochim. Acta A*. 2005. **61**: 337.
 22. Schellenschlöger V., Pracht G., Lutz H.D. Single-crystal Raman studies on nickel iodate dihydrate, $Ni(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$. *J. Raman Spectrosc.* 2001. **32**: 373.
 23. Pracht G., Nagel R., Suchanek E., Lange N., Lutz H.D. IR- und Raman-Spektren der Isotypen Iodat-hydrate $M(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Ni, Co$); Kristallstruktur von $Co(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$. *Z. anorg. allg. Chem.* 1998. **624**: 1355.
 24. Lutz H.D., Suchanek E., Intramolecular coupling of BrO stretching vibrations in solid bromates, infrared and Raman spectroscopic studies on $M(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn$) and $Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$. *Spectrochim. Acta. A*. 2000. **56**: 2707.
 25. Cariati F., Bruni S., Martini M., Spinolo G. Raman

- and Infrared spectra of $\text{NiI}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Raman Spectrosc.* 1991. **22**: 397.
26. Wysokinski R., Morzyk-Ociepa B., Glowiak T., Michalska D. Revised molecular structure and vibrational spectra of tetraaqua(orotato)nickel(II) monohydrate: band assignment based on density functional calculations. *J. Mol. Struct.* 2002. **606**: 241.
 27. Frost R.L., Dickfos M.J., Jagannadha Reddy B. Raman spectroscopy of hydroxy nickel carbonate minerals nullagine and zaraitite. *J. Raman Spectrosc.* 2008. **39**: 1250.
 28. Frost R.L., Jagannadha Reddy B., Dickfos M.J.. Raman spectroscopy of nickel silicate mineral pectraite – an analogue of chrysotile (asbestos). *J. Raman Spectrosc.* 2008. **39**: 909.
 29. Aleksandrova M., Haeuseler H., Jaquet R., Wagner M. Acidic Salts of the Decaoxidoperiodic Acid: $\text{NiH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgH}_4\text{I}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Crystal Structures, Vibrational Spectra and Thermal Decomposition. *Z. Naturforsch.* 2008. **63b**: 1367.
 30. Minkova N., Krusteva M., Nikolov G. Spectroscopic study of nickel hydroxide, nickel carbonate hexahydrate and nickel hydroxycarbonate. *J. Mol. Struct.* 1984. **115**: 23.
 31. Asmis K.R., Yang Y., Santambrogio G., Brummer M., Roscioli J.R., McCunn L.R., Johnson M.A., Kuhn O. Gas-phase Infrared spectroscopy and multidimensional quantum calculations of protonated ammonia dimer N_2H_7^+ . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. **46**: 8691.
 32. Zecchina A., Marchese L., Bordiga S., Paze C., Gianotti E. Vibrational Spectroscopy of NH_4^+ ions in zeolitic materials: An IR study. *J. Phys. Chem. B.* 1997. **101**: 10128.
 33. Yang Y., Kuhn O., Santambrogio G., Goebbert D.J., Asmis K. R. Vibrational signatures of Hydrogen bonding in the protonated ammonia clusters $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{1-4}$. *J. Chem. Phys.* 2008. **129**: 224302-1.
 34. Prise J.M., Crofton M.W., Lee Y.T. Vibrational spectroscopy of the ammoniated ammonium ions $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-10$). *J. Phys. Chem.* 1991. **95**: 2182.
 35. Tono K., Fukazawa K., Tada M., Fukushima N., Tsukiyama K. Infrared photodissociation spectroscopy of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3$ and 4) by using free electron laser. *Chem. Phys. Lett.* 2007. **442**: 206.
 36. Ichihashi M., Yamabe J., Murai K., Nonose Sh., Hirao K., Kondow T. Infrared Spectroscopy of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ ($n = 6-9$): Shell Structures and Collective H_2 Vibrations. *J. Phys. Chem.* 1996. **100**: 10050.
 37. Nakagawa I., Shimanouchi T. Infra-red spectra and structures of nitroammine cobalt (III) complexes. *Spectrochim. Acta.* 1967. **23A**: 2099.
 38. Nakamori K., Shimizu A., Sekino H., Hayakawa Sh., Seki Y., Kawai K. Resonance-Raman spectra of nitro cobalt(III) complexes: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, trans- $[\text{NH}_4][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$, and trans- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. 1827.

Поступила 02.06.2017

УДК 535.375:546.66

В.Ю.Коваленко¹, О.В.Шевченко¹, С.Б.Мешкова^{2*}, В.П.Антонович², П.Г.Дога², Е.В.Малинка³ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ Eu^{3+} И Tb^{3+} С СОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ВИНИЛ- β -ДИКЕТОНОВ

¹ Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова,
 ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

² Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,
 Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

³ Одесская национальная академия пищевых технологий,
 ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина

* e-mail: s_meshkova@ukr.net

Синтезированы винил- β -дикетоны различного строения. Получены их сополимеры с метил-метакрилатом при разном соотношении сомономеров. Найдены оптимальные условия образования комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с полученными сополимерами, а также соотношения лантанид : сополимер, при которых наблюдается максимальная интенсивность люминесценции комплексных соединений. Отмечено влияние электронного строения винил- β -дикетонов на интенсивность люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с ними.

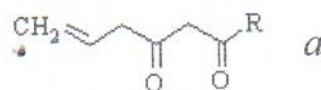
К л ю ч е в ы е с л о в а: винил- β -дикетоны, сополимеры с полиметилметакрилатом, люминесценция лантанидов с сополимерными β -дикетонами.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексные соединения трехзарядных ионов лантанидов с β -дикетонами (βd) длительное время используются в качестве сдвигающих реагентов в ЯМР-спектроскопии, преобразователей световой энергии, лазерных и других материалов, в иммунофлуоресцентном анализе, наконец, для высокочувствительного люминесцентного определения элементов этого ряда в разнообразных объектах [1–4]. β -Дикетоны — один из самых известных классов комплексообразователей, однако сополимеры (СП), полученные на основе непредельных β -дикетонов, описаны в немногих публикациях [5–12]. При этом авторами этих работ найдено значительное возрастание интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) Eu^{3+} и других лантанидов (Ln) в соединениях с βd -содержащими сополимерами по сравнению с растворами соответствующих не иммобилизованных β -дикетонатов.

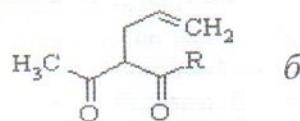
Цель работы — выяснить влияние на люминесценцию соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с сополимерами на основе полиметилметакрилата,

включающими в состав цепи винил- β -дикетоны различного их строения и разного содержания хелатирующих групп.

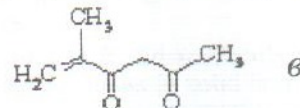
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для синтеза сополимеров использовали винил- βd линейного (а), разветвленного (б) строения и 5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД) (в):



$R = \text{CF}_3$ [1,1,1-трифтор-7-октен-2,4-дион (ТОД)], C_6H_5 [1-фенил-6-гептен-1,3-дион (ФГД)];



$R = \text{CF}_3$ [3-аллил-1,1,1-трифтор-пентан-2,4-дион (АТПД)], C_6H_5 [2-аллил-1-фенилбутан-1,3-дион (АФБД)];



5-Метил-5-гексен-2,4-дион (МГД).

Таблица 1

Использованные β -дикетоны и их характеристика
($C_{\text{Gd}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\beta\text{d}} = 0.3$ мг/мл; pH 8.5; $T = 77$ К)

βd	$\beta\text{d} : \text{MMA}$	$\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фосф}}, \text{нм}$	$E_{\text{T1}}^*, \text{см}^{-1}$
МГД	ПМГД	377	438	26520
	1:5	317	404	23810
	1:10	313	407	23760
βd линейного строения: $\text{R} = -\text{CF}_3$ (ТОД); $-\text{C}_6\text{H}_5$ (ФГД)				
ТОД	1:2	287	416	24038
	1:5	296	420	23809
ФГД	1:5	294	412	24272
βd разветвленного строения: $\text{R} = -\text{CF}_3$ (АТПД); $-\text{C}_6\text{H}_5$ (АФБД)				
АТПД	1:2	297	417	23981
	1:5	301	418	23923
АФБД	1:1	288	421	23753
	1:2	292	419	23866
	1:5	294	416	24038

* $E_{\text{T1}}(\text{ПММА}) = 25650 \text{ см}^{-1}$.

Синтез сополимеров непредельных β -дикетонов с метилметакрилатом (ММА) проведен, как описано в работе [7]. При этом для МГД применяли объемные соотношения винил- βd : ММА 1:5 и 1:10; для остальных винил- βd — 1:2 и 1:5. С целью оценки влияния полимерной матрицы в аналогичных условиях был получен гомополимер метилметакрилата (ПММА), не содержащий β -дикетонатных групп, а также гомополимер 5-метил-5-гексен-2,4-дион (ПМГД).

Растворы сополимеров ПМГД и ПММА с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением 50 мг полимера в 50 мл диоксана, очищенного согласно работе [13].

Растворы EuCl_3 и TbCl_3 с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М получали растворением точных навесок их оксидов высокой чистоты (99.99 %) в HCl (х.ч.) с дальнейшим удалением ее избытка и растворением остатка в дистиллированной воде.

Все рабочие растворы готовили разбавлением исходных в соответствующем растворителе. Ацетатно-аммиачные буферные растворы получали согласно известной методике [14] из $1 \cdot 10^{-1}$ М растворов уксусной кислоты и аммиака. pH растворов контролировали pH-метром-милливольтметром pH-150МА.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции реагентов и комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с ними регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1 (ЛОМО, Россия) с ртутно-кварцевой лампой ДРШ-250 и спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 "Horiba Jobin Yvon" (Франция) с ксеноновой лампой 450 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23 °С). Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} регистрировали в области 560–650 нм с $\lambda_{\text{макс}}$ 580, 590 и 612 нм (переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ соответственно); Tb^{3+} — в участке спектра 470–640 нм с $\lambda_{\text{макс}}$ 488, 543, 582 и 620 нм (переходы $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$).

Значения энергии триплетных уровней ор-

ганических реагентов (E_{T1}) рассчитывали по спектрам фосфоресценции их комплексов с Gd^{3+} при 77 К [15].

Поскольку люминесценция иона Ln^{3+} в комплексе обусловлена переносом энергии к нему от лиганда в возбужденном состоянии, важно, чтобы энергия триплетного уровня лиганда (E_{T1}) была выше энергии излучающего уровня как Eu^{3+} ($E(^5\text{D}_0) = 17260 \text{ см}^{-1}$), так и Tb^{3+} ($E(^5\text{D}_4) = 20500 \text{ см}^{-1}$). Найденные значения E_{T1} синтезированных соединений (табл. 1) свидетельствуют о возможности переноса энергии в комплексах с ними с целью наблюдения красной люминесценции — Eu^{3+} и зеленой — Tb^{3+} .

Из полученных данных видно, что исследуемые СП винил- βd с ММА поглощают свет УФ-диапазона 280–380 нм, излучая в ближней видимой области спектра.

Экспериментально установлено, что максимальная $I_{\text{люм}}$ комплексов Ln^{3+} с сополимерами различного состава наблюдается при pH 8.5.

Существенным отличием МГД от остальных исследуемых винил- βd является наличие сопряжения винильной группы с квазиароматическим β -дикетоновым циклом. Такое строение обуславливает большую поляризацию двой-

Таблица 2

Зависимость от количества сополимера интенсивности люминесценции комплексов ионов Tb^{3+} с сополимерами на основе ПММА и винил- β -дикетониров различного строения ($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{возб} = 365$ нм; $\lambda_{люм} = 545$ нм)

Комплексы Tb^{3+} с СП			$I_{люм}$, отн.ед. при $C_{СП}$, мг/мл								
№ п/п	βd	βd :ММА	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1	0.2	0.3	0.14	0.5
1	МГД	ПМГД*	15	19	23	26	28	42	40	38	37
2		1:5	58	91	121	136	155	141	134	139	127
3		1:10	61	104	128	160	225	223	220	215	210
СП с βd линейного строения: $R = -CF_3$ (ТОД); $-C_6H_5$ (ФГД)											
4	ТОД	1:2	—	—	—	50	77	167	206	262	320
5		1:5	—	—	—	30	50	100	166	230	271
6	ФГД	1:5	—	—	—	44	117	409	590	783	770
СП с βd разветвленного строения: $R = -CF_3$ (АТПД); $-C_6H_5$ (АФБД)											
7	АТПД	1:2	—	—	—	47	78	224	292	324	388
8		1:5	—	—	—	24	55	126	216	240	340
9	АФБД	1:2	—	—	—	26	51	172	568	968	981
10		1:5	—	—	—	66	308	726	906	1452	1452
11	—	ПММА*	—	—	—	25	30	40	55	—	135

* ПМГД, ПММА — гомополимеры 5-метил-5-гексен-2,4-диона и метилметакрилата соответственно.

ной связи, что приводит к увеличению реакционной способности МГД в реакциях полимеризации, по сравнению с винил- βd (а, б) [7, 8]. Это проявляется в повышенном содержании β -дикетонных групп в СП, а также в возможности синтеза его гомополимера (ПМГД). Другие исследуемые винил- βd не способны к гомополимеризации [7].

Данные по изучению влияния концентрации растворов СП на люминесценцию комплексов с Tb^{3+} представлены в табл. 2.

Из результатов эксперимента следует, что интенсивность люминесценции ПМГД и ПММА-матрицы во всем исследуемом интервале концентраций довольно низкая. Это связано с тем, что ПММА может взаимодействовать с солями металлов лишь по донорно-акцепторному механизму, при этом устойчивость таких комплексов будет небольшой. В макромолекулах ПМГД β -дикетонные группы способствуют образованию хелатных макрокомплексов, прочность которых гораздо выше. Однако, поскольку хелатирующая группа находится в каждом звене макромолекулы, процесс хелатообразования затруднен стерически. Это явление получило наз-

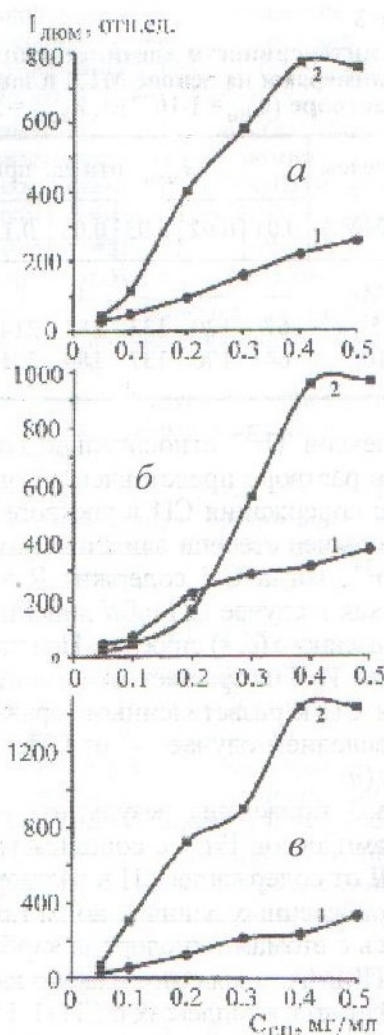
вание “эффект соседа” [16]. Он связан с влиянием как прореагировавших, так и непрореагировавших групп на свободную энергию образования металлохелатного фрагмента, следовательно, на количество макрокомплексов и строение их хелатного узла. Низкие значения интенсивности люминесценции ПМГД указывают на то, что число хелатных циклов с Tb^{3+} является небольшим, кроме того, возрастает вероятность образования смешанолигандных комплексов, в которых будут участвовать только один или два β -дикетонных фрагмента.

Для более эффективного комплексообразования, с целью минимизации влияния соседних групп, применяется метод сополимеризации, который позволяет отдалить хелатообразующие группы на определенное расстояние, при этом увеличивается как число металлохелатных узлов, так и их прочность. Это достигается путем варьирования концентрации β -дикетонного сомономеров в ходе синтеза СП. Действительно, при использовании сомономеров в объемном соотношении МГД : ММА 1:5 и 1:10 интенсивность люминесценции значительно возрастает, при этом максимум наблю-

ется при концентрации СП 0.1 мг/мл. Дальнейшее увеличение концентрации СП в растворе не приводит к возрастанию люминесценции Tb^{3+} .

Для одного и того же состава мономерной смеси (1:5) при невысоких концентрациях СП (0.05–0.1 мг/мл) интенсивность люминесценции СП с винил- βd несопряженного строения в 3–4 раза ниже, чем для СП с МГД (табл. 2, сравнить № 2 с № 5, 6, 8, 10). С увеличением концентрации этих СП люминесценция возрастает, что связано с увеличением количества β -дикетонных групп и, как следствие, возрастанием числа полимерных металлокомплексов. Это подтверждает изложенные выше представления о более низкой реакционной способности винил- βd с несопряженной двойной связью. Таким образом, СП с винил- βd несопряженного строения эффективны при использовании их в концентрационном интервале 0.3–0.5 мг/мл в случае фторированных βd и 0.2–0.5 мг/мл — для βd с C_6H_5 -заместителем.

Следует отметить влияние заместителя на интенсивность люминесценции. В работе [8] квантово-химическими расчетами было показано, что введение $-\text{CF}_3$ -заместителя в молекулу винил- βd приводит к резкому понижению электронной плотности на всех атомах и связях, в том числе и на $\text{C}=\text{C}$. Это может вызвать понижение реакционной способности фторированных винил- βd в полимеризационных процессах, а также снижать прочность их макрокомплексов. Результаты наших экспериментов подтверждают эти теоретические данные. Действительно, из табл. 2 следует, что наименьшие значения $I_{\text{люм}}$ соответствуют СП с фторзамещенными βd как линейного (ТОД), так и разветвленного строения (АТПД). При этом количество β -дикетонных групп в этих СП настолько мало, что попытки оптимизировать стерический фактор, снизив состав исходной смеси с 1:2 до 1:5 (табл. 2, см. № 4, 5 и № 7, 8), привели к уменьшению значений интенсивности, вероятно, вследствие еще большего снижения количества хелатных фрагментов в сополимере. Для βd с фенильным заместителем (ФГД, АФТБ), а также МГД снижение концентрации βd в исходной полимеризующейся смеси при-



Зависимость от количества СП в растворе интенсивности люминесценции комплексов Tb^{3+} с СП на основе ПММА и β -дикетонов линейного (а) и разветвленного (б, в) строения, полученных при соотношении βd : ММА 1:5 (а, в) и 1:2 (б). Заместители: $-\text{CF}_3$ — 1 и $-\text{C}_6\text{H}_5$ — 2. $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М).

водит к обратному эффекту — увеличению интенсивности люминесценции.

В концентрационном интервале 0.2–0.5 мг/мл СП с ФГД и АФБД обуславливает наибольшую интенсивность люминесценции. В отличие от других заместителей арильный $-\text{C}_6\text{H}_5$ является хорошей “фотоантенной”, интенсивно поглощающей УФ-излучение, поэтому $I_{\text{люм}} \text{ Tb}^{3+}$ тем выше, чем больше в СП количество βd , содержащего C_6H_5 -заместитель. Ход изменения

Таблица 3

Изменение интенсивности люминесценции комплексов ионов Eu^{3+} с сополимерами на основе МГД в зависимости от содержания СП в растворе ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{люм}} = 612 \text{ нм}$)

№ п/п	Комплексы Eu^{3+} с МГД:ММА	$I_{\text{люм}}$, отн.ед. при $C_{\text{СП}}$, мг/мл								
		0.01	0.02	0.03	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7
1	ПММА	—	—	—	4	7	10	13	17	10
2	1:5	67	120	133	184	214	213	209	200	181
3	1:10	64	100	137	180	221	215	210	192	185

$I_{\text{люм}}$ комплексов Tb^{3+} относительно концентрации СП в растворе представлен на рисунке. Увеличение содержания СП в растворе в значительно большей степени влияет на люминесценцию Tb^{3+} , когда СП содержит $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$ (кривые 2) как в случае СП с βd линейного (а), так и разветвленного (б, в) строения. При этом люминесценция Tb^{3+} возрастает от комплексов с линейными СП к разветвленным (сравнить а, б, в), а в последнем случае — от СП = 1:2 (б) к СП = 1:5 (в).

В табл. 3 приведены результаты изменения $I_{\text{люм}}$ комплексов Eu^{3+} с сополимерами на основе МГД от содержания СП в растворе. Как видно из приведенных данных, ионы Eu^{3+} , координируясь с атомами кислорода карбонильных групп ПММА, проявляют слабую люминесценцию. Однако в комплексах с СП (1:5 и 1:10) $I_{\text{люм}}$ возрастает и достигает максимума при $C_{\text{СП}} = 0.1 \text{ мг/мл}$, как и в случае Tb^{3+} (табл. 2). При этом увеличение содержания МГД в СП (табл. 3, сравнить № 2 и 3) незначительно влияет на $I_{\text{люм}}$ Eu^{3+} во всем интервале концентраций СП.

Таким образом, в отличие от комплексообразования в растворах ионов Ln^{3+} с мономерными β -дикетонами, образование комплексов с СП возможно в том случае, если энергии, выделенной при комплексообразовании, будет достаточно, чтобы фиксированные комплексообразующие группы заняли необходимое геометрическое расположение, ориентируя при этом как положение β -дикетонных фрагментов, так и саму матрицу СП. В связи с этим ионы Ln^{3+} проявляют более интенсивную люминесценцию

в комплексах с СП с меньшей загруженностью β -дикетонами.

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ СПОЛУК Eu^{3+} і Tb^{3+} З КОПОЛІМЕРАМИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА ВІНІЛ- β -ДИКЕТОНІВ

В.Ю.Коваленко¹, О.В.Шевченко², С.Б.Мешкова², В.П.Антонович², П.Г.Дога², О.В.Малінка³

¹ Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

² Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

³ Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна
* e-mail: s_meshkova@ukr.net

Синтезовано вініл- β -дикетони різної будови. Отримано їх кополімери з метилметакрилатом при різному співвідношенні комономерів. З'ясовано оптимальні умови утворення комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} одержаними кополімерами, а також співвідношення лантанідів: кополімер, при яких спостерігається максимальна інтенсивність люмінесценції комплексних сполук. Відзначено вплив електронної будови вініл- β -дикетонів на інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} з ними.

Ключові слова: вініл- β -дикетони, кополімери з поліметилметакрилатом, люмінесценція лантанідів з кополімерними β -дикетонами.

LUMINESCENCE OF Eu^{3+} AND Tb^{3+} COMPOUNDS WITH COPOLYMERS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND VINYL- β -DIKETONS

V.Yu.Kovalenko¹, O.V.Shevchenko¹, S.B.Meshkova², V.P.Antonovich², P.G.Doga², E.V.Malinka³

¹ Odessa I.I.Mechnikov National University, 2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65026, Ukraine

² A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lyustdorfskaya doroga, Odessa, 65080, Ukraine

³ Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatnaya Str., Odessa, 65039, Ukraine
* e-mail: s_meshkova@ukr.net

Vinyl- β -diketones of various structures were synthesized. Their copolymers with methylmethacrylate were obtained at different ratios of comonomers.

Optimum conditions for the formation of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with the obtained copolymers, as well as the lanthanide: copolymer ratios, at which the maximum intensity of luminescence of complex compounds is observed. The influence of the electronic structure of vinyl- β -diketones on the luminescence intensity of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with them was noted.

Key words: vinyl- β -diketones, copolymers with polymethylmethacrylate, luminescence of lanthanides with copolymer β -diketones.

ЛИТЕРАТУРА

1. β -Дикетонаты металлов / Под ред. В.И. Спицына. -М.: Наука, 1978.
2. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П. и др. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
3. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193–1215.
4. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**. -P. 189–227.
5. Meshkova S.B. The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketones on the ligand form // J. Fluores. -2000. -**10**, № 4. -P. 333–337.
6. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. Усиление люминесценции β -дикетонатов европия(III) в ряду: β -дикетоны — их ненасыщенные аналоги — сополимеры // Журн. аналит. химии. -2000. -**55**, № 7. -С. 754–759.
7. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бутова Т.Д. и др. Синтез сополимеров непредельных β -дикетонатов со стиролом и метилметакрилатом // Журн. прикл. химии. -2003. -**76**, № 2. -С. 279–283.
8. Зуб В.Я., Хаврюченко А.В., Герасимчук А.И. и др. Электронное строение непредельных β -дикетонатов и полимеров на их основе // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 10. -С. 69–73.
9. Wang L.-H., Wang W., Zhang W.-G. et al. Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of Eu(III)-acrylate- β -diketonate complex monomers and methylmethacrylate // Chem. Materials. -2000. -**12**, № 8. -P. 2212–2218.
10. Wang D., Zhang J., Lin Q. et al. Lanthanide complex/polymer composite optical resin with intense narrow band emission, high transparency and good mechanical performance // J. Materials. Chem. -2003. -**13**, № 9. -P. 2279–2284.
11. Iovu M.S., Andriesh A.M., Buzurniuc S.A. et al. New

photoluminophore nanocomposite based on organic compound with Eu^{3+} ions and copolymer styrene-butylmethacrylate // J. Non-Cryst. Solids. -2009. -**355**, № 37–42. -P. 1890–1892.

12. Мешкова С.Б., Шевченко О.В., Руденко Т.П. и др. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства соединений Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с сополимерами 5-метил-5-гексен-2,4-диона и стирола // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 9. -С. 26–31.
13. Органикум. В 2-х т.: Пер. с нем. -М.: Мир, 1992.
14. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. -Киев: Изд-во АН УССР, 1955.
15. Мак-Глини С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. -М.: Мир, 1972.
16. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е., Вайнштейн Э.В. Пространственная организация макромолекулярных хелатов // Успехи химии. -1995. -**64**, № 9. -С. 913–934.

REFERENCES

1. β -Diketonates of metals / Ed. V.I. Spitsyn. (Moscow: Nauka, 1978). [in Russian].
2. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efryushina N.P., Belyukova S.V. Spectrophotometric and luminescent methods for determination of lanthanides. (Kiev: Naukova Dumka, 1989). [in Russian].
3. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes. Rus. Chem. Rev. 2005. **74** (12): 1089.
4. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. Chem. Soc. Rev. 2010. **39**: 189.
5. Meshkova S.B. The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketones on the ligand form. J. Fluores. 2000. **10** (4): 333.
6. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Nazarenko N.A., Voloshanovskii I.S., Malinka E.V. Enhancement of the luminescence of europium(III) β -diketonates in the ligand series β -diketones — their unsaturated analogues-copolymers. J. Anal. Chem. 2000. **55** (7): 676.
7. Voloshanovskii I.S., Shevchenko O.V., Butova T.D., Manaeva T.I. Synthesis of copolymers of unsaturated β -diketones with styrene and methylmethacrylate. Rus. J. Appl. Chem. 2003. **76** (2): 271.
8. Zub V.Ya., Havryuchenko A.I., Gerasimchuk A.V., Berezhnitska A.S. The electronic structure of unsaturated β -diketones and polymers based on them. Ukr. Chem. J. 2002. **68** (10): 69. [in Russian].
9. Wang L.-H., Wang W., Zhang W.-G., Kang E.-T., Huang W. Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of

- Eu(III)—acrylate- β -diketonate complex monomers and methylmethacrylate. *Chem. Materials*. 2000. **12** (8): 2212.
10. Wang D., Zhang J., Lin Q., Fu L., Zhang H., Yang B. Lanthanide complex/polymer composite optical resin with intense narrow band emission, high transparency and good mechanical performance. *J. Materials. Chem.* 2003. **13** (9): 2279.
11. Iovu M.S., Andriesh A.M., Buzurniuc S.A., Verlan V.I., Turta C.I., Zubareva V.E., Caraman M.I. New photoluminophore nanocomposite based on organic compound with Eu^{3+} ions and copolymer styrene-butylmethacrylate. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. **355** (37–42): 1890.
12. Meshkova S.B., Shevchenko O.V., Rudenko T.P., Voloshanovskii I.S., Antonovich V.P. Synthesis and spectral-luminescent properties of compounds Tb(III), Dy(III) and Tm(III) with copolymers of 5-methyl-5-hexene-2,4-dione and styrene. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80** (9): 26. [in Russian].
13. Becker X., Domshke G.E., Fanghenel E. *Organisch – chemisches Grundpraktikum 18., durchgesehene Auflage*. (Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990).
14. Babko A.K. *Physico-chemical analysis of complex compounds in solutions*. (Kiev: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1955). [in Russian].
15. McGlynn S.P., Azumi T., Kinoshita M. *Molecular spectroscopy of the triplet state*. (New Jersey: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1969).
16. Pomogailo A.D., Uflyand I.E., Vainshtein E.F. The spatial organisation of macromolecular metal chelates. *Russ. Chem. Rev.* 1995. **64** (9): 857.

Поступила 29.05.2017

Н.М.Антрапцева*, О.Д.Кочкодан, Т.С.Семененко

ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—Co}(\text{NO}_3)_2\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Національний університет біоресурсів і природокористування України,

вул. Героїв оборони, 15, Київ, 03041, Україна

* e-mail: aspirant_nubpu@ukr.net

Визначено склад та хімічну природу продуктів взаємодії в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—Co}(\text{NO}_3)_2\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Показано, що зміна вмісту катіонів у вихідних розчинах в області $0 < K \leq 1.00$ ($K = \text{Co}/\text{Ca}$, моль) позначається на кількісному співвідношенні фосфатів $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ у гетерофазному осаді. За умов $1.00 < K \leq 100.00$ осаджується індивідуальний $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Подвійний середній кальцій-кобальт(II) фосфат в умовах даного експерименту не утворюється.

Ключові слова: гідратовані фосфати, гетерофазний осад, метод залишкових концентрацій, рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спектроскопія.

ВСТУП. Взаємодією водних розчинів солей, що містять два двовалентні катіони, з гідрогенфосфатом натрію (калію або амонію) одержують гідратовані фосфати, різні за хімічною природою і властивостями — тверді розчини, подвійні або прості солі [1–5].

Прикладом перших є твердий розчин середніх фосфатів кобальту(II) і магнію загальної формули $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$), отриманий взаємодією суміші водних розчинів кобальт(II) і магній сульфатів з $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [4]. Взаємодію суміші водних розчинів кальцій і цинк хлоридів з натрій гідрогенфосфатом одержують відомий антикорозійний пігмент — подвійний кальцій-цинк фосфат складу $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За хімічною природою він є подвійною сіллю постійного хімічного складу [5]. Відомості про гідратовані середні кальцій-кобальт(II) фосфати в патентній і науково-технічній літературі відсутні.

Мета даної роботи — вивчити склад та хімічну природу продуктів взаємодії водних розчинів солей кальцію і кобальту(II) з амоній гідрогенфосфатом.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження взаємодії в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—Co}(\text{NO}_3)_2\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ виконували методом залишкових концентрацій при 251 °С. В якості вихідних використовували водні розчи-

ни $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ концентрацією 0.05 моль/л та розчин осаджувача — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0.2 моль/л). Умови спільного осадження іонів кальцію і кобальту(II) обирали на підставі серії пошукових дослідів, а також літературних відомостей [1, 5]. Сумарна постійна концентрація Ca^{2+} і Co^{2+} в суміші вихідних розчинів становила 0.025 моль/л. Співвідношення між їх вмістом ($K = \text{Co}/\text{Ca}$, моль) змінювали від 100 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ до 100 % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — прийом, який дозволяє розширювати області гомогенності твердих розчинів. Співвідношення фосфору та суми катіонів, що осаджуються, становило величину, стехіометрично необхідну для утворення середніх фосфатів ($n = \text{P}/\Sigma\text{Ca,Co} = 0.67$). Рівноважного стану в системі тверда фаза-рідка фаза досягали протягом 6 діб. Методична частина дослідження аналогічна описаному в роботі [4].

У складі твердої фази встановлювали вміст фосфору ваговим хінолінмолібдатним методом і катіонів — комплексометричним титруванням [6]: суму кальцію і кобальту — зворотним титруванням у присутності індикатора еріохромчорного Т після попереднього відділення фосфат-іонів на аніоніті, кальцію — за різницею між сумою кальцію і кобальту та вмістом кобальту. Аналогічно визначали в рівноважних маточних розчинах залишкову концен-

Таблиця 1

Характеристика рівноважної твердої фази в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ($25 \pm 1^\circ\text{C}$, $n=0.67$)

K= =Co/Ca, моль	Хімічний склад, % мас.**				Фазовий склад
	Ca	Co	P	$n_1 = \frac{P}{\Sigma \text{Ca, Co}}$	
0.00	24.44	—	16.90	0.89	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0.04	23.42	1.58	17.72	0.94	Механічна суміш $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
0.067	22.11	2.63	17.53	0.93	
0.125	20.05	5.86	16.99	0.91	
9.20	7.98	8.80	16.45	0.89	
0.33	14.48	4.15	15.56	0.83	
0.50	10.53	18.93	14.53	0.80	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.00	0.51	32.93	12.44	0.68	
2.00	0.00	34.49	12.21	0.67	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
3.00	0.00	34.51	12.18	0.67	
5.00	0.00	34.51	12.18	0.67	
8.00	0.00	34.52	12.17	0.67	
15.00	0.00	34.57	12.14	0.67	
25.00	0.00	34.57	12.13	0.67	
100.00*	0.00	34.60	12.15	0.67	

* Відповідає вихідному розчину складу $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; ** для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ розраховано, % мас.: Co — 34.61, P — 12.14, H_2O — 28.19.

трацію ($C_{\text{зал}}$) кальцію, кобальту, фосфору; вимірювали pH і електропровідність (міст змінного струму Р-5066, термостатована комірка з платиновими електродами).

Дослідження твердої фази та її ідентифікацію виконували за допомогою рентгенофазового аналізу (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT486, FeK_α , внутрішній стандарт NaCl) та ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записували при 20 і -190°C у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометрі Nexus-470 з Фур'є-перетворенням і програмним забезпеченням Omnic. Зразки готували пресуванням фіксованої наважки (0.05 % мас.) у матрицю KBr. Результати аналізу рівноважної твердої фази і маточних розчинів, що утворюються під час взаємодії в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при різному спів-

відношенні катіонів у вихідних розчинах ($K = \text{Co/Ca}$, моль), наведено в табл. 1 і на рис. 1, 2.

Відповідно до отриманих даних взаємодія при $K=0$ (Co^{2+} у складі вихідних розчинів відсутній) супроводжується утворенням твердої фази, ідентифікованої як кальцій гідрогенфосфат складу $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з незначною кількістю середнього фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Осадження фосфатів із суміші розчинів нітратів, що містять навіть незначну кількість кобальту ($K=0.04$), приводить до зміни хімічного і фазового складу осаду (табл. 1). Утворення середнього кальцію фосфату за цих умов не відбувається. Осад представлений механічною сумішшю двох кристалічних фаз — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і середнього кобальт (II) фосфату складу $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, рентгенометричні і ІЧ-спектроскопічні характеристики яких відповідають одержаним для синтезованих індивідуальних $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та відомим [7, 8].

Кількість $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, що утворюється при $K=0.04$ в якості домішкової фази, закономірно збільшується зі зростанням вмісту кобальту(II) у складі вихідних розчинів ($0.04 < K \leq 0.50$). $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зменшується. Встановлені у складі гетерофазного осаду зміни чітко фіксуються за вмістом кальцію, кобальту, фосфору, відповідно до якого відношення $n_1 = P/\Sigma \text{Ca, Co}$ змінюється з 0.94 до 0.80, характеризуючи скорочення частки протонованого фосфату — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). На рентгенограмах цих фосфатів зменшується кількість та інтенсивність дифракційних відображень, що відповідають $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В ІЧ-спектрах також більш чітко фіксуються смуги поглинання, характерні для коливань аніону PO_4^{3-} . Смуги поглинання, характерні для протонованих фосфатних аніонів (для $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ це смуги з максимумами $2950, 2380, 2280\text{ см}^{-1}$) значно втрачають інтенсивність (особливо за умови $K=0.50$).

Ще більші зміни спостерігаються в ІЧ-

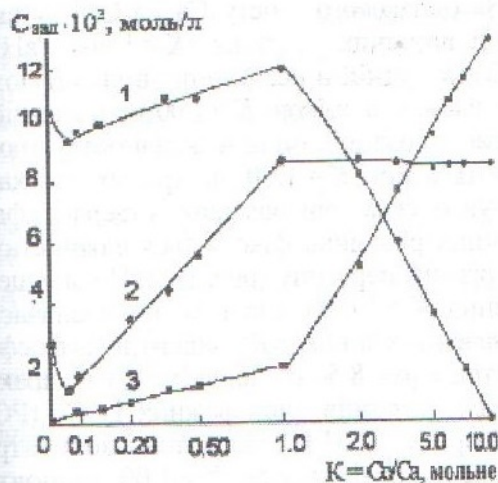


Рис. 1. Залишкові концентрації Ca (1), P (2), Co (3) у системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.025$ моль/л (те ж саме — на рис. 2).

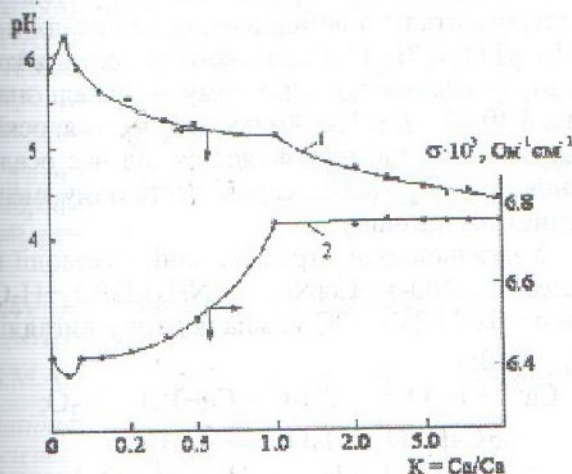


Рис. 2. pH (1) та електропровідність (2) маточних розчинів системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

спектрах фосфатів, одержаних при $K = 1.0$. За цих умов $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ реєструється як основна складова двофазного осаду. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, відповідно до результатів хімічного та рентгенофазового аналізів, присутній в осаді в незначних кількостях (0.51 % мас. Са). Значення n_1 практично досягає величини, що відповідає розрахунковим значенням для середніх фосфатів (табл. 1).

Хімічний аналіз осаду, одержаного за умов $1.00 < K \leq 100.00$, свідчить про те, що, незалежно від вмісту кальцію і кобальту в суміші ви-

хідних розчинів, кальцій у складі твердої фази відсутній. Співвідношення n_1 у ній становить 0.67, характеризуючи осадження лише середнього кобальт(II) фосфату, вміст інгредієнтів в якому відповідає фосфату складу $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Дані хімічного аналізу добре корелюють з результатами рентгенофазового та ІЧ-спектроскопічного досліджень фосфатів, що осаджуються за умов $1.00 < K \leq 100.00$ (табл. 2). Аналіз набору дифракційних відображень, інтенсивності та значень міжплощинних відстаней на рентгенограмах свідчить про їх ідентичність з рентгенометричними характеристиками, встановленими для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [7]. Цей висновок цілком підтверджується й аналізом ІЧ-спектрів, відповідно до якого характер поглинання в цілому, набір смуг поглинання, їх частоти та інтенсивність у всьому спектральному діапазоні аналогічні відомим для індивідуального $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [8].

Кристалізується $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, що осаджується в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, у моноклінній сингонії (пр.гр. $C2/m$, $Z=2$). Параметри елементарної комірки для нього становлять, нм: $a = 1.0061$ (2), $b = 1.3309$ (3), $c = 0.4689$ (3), $\beta = 104.97$ град, $V = 0.6066$ нм³.

Дані, отримані під час аналізу твердих фаз, доповнюють результати досліджень рівнова-

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, одержаного взаємодією в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$

d , Å	I/I_0	hkl	d , Å	I/I_0	hkl	d , Å	I/I_0	hkl
7.85	13	110	2.694	40	221	1.920	13	261
6.71	100	020	2.617	13	330	1.89	6	442
4.86	18	200	2.574	10	150	1.873	7	550
4.53	11	001	2.515	23	241	1.867	3	003
4.06	4	111	2.410	15	401	1.762	7	402
4.06	18	130	2.307	19	112	1.667	31	010
3.843	14	201	2.267	4	002	1.644	7	800
3.602	2	111	2.212	15	241	1.566	19	550
3.322	2	040	2.172	17	151	1.510	7	003
3.188	31	131	2.060	17	350	1.476	10	402
2.950	31	201	1.998	6	351	1.331	26	010
2.749	6	240	1.955	3	441	1.215	10	800

жних маточних розчинів (рис. 1, 2). Вони представлені у вигляді залежності залишкових концентрацій кальцію, кобальту, фосфору і таких характеристик маточних розчинів, як рН і електропровідність, від співвідношення вихідних реагентів.

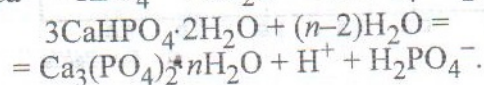
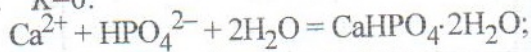
Інтерпретація одержаних результатів у сукупності з даними про склад твердої фази розкриває взаємодії, що супроводжують утворення фосфатів у системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Так, екстремум, встановлений у ході всіх кривих при $K=0.04$, свідчить про те, що поряд з осадженням $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ почалося утворення середнього фосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, яке сприяє появі в розчині іонів PO_4^{3-} (рис. 2). Концентрація останніх досягає величини, достатньої для пригнічення процесу гідролізу кальцій гідрогенфосфату, що відбувається з утворенням $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, та вивільнення іонів гідрогену. Це приводить до підвищення рН розчину і закономірного зменшення розчинності присутнього в осаді $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а отже, і залишкових концентрацій кальцію і фосфору в маточному розчині. Зі зменшенням концентрації останніх змінюється й електропровідність розчинів.

Взаємодія в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ за умов $0.04 < K < 1.0$ супроводжується збільшенням концентрації всіх іонів, присутніх у рівноважних маточних розчинах; значення $C_{\text{зал}}$ фосфору також зростає (рис. 1). Зміни, встановлені в ході кривих залишкових концентрацій, рН і електропровідності, свідчать про збільшення у складі твердої фази відносної кількості $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Внаслідок цього в розчині відбувається накопичення іонів гідрогену (рН зменшується від 6.30 до 5.16), що вивільняються під час взаємодії $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з розчинами нітратів з утворенням середнього фосфату. Наявність у маточних розчинах фосфат-іонів, кількість яких зростає зі збільшенням значень K , вказує на часткову розчинність фосфатів, що утворюються — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, у слабкокислих розчинах. Ріст залишкової концентрації іонів кальцію при зменшенні його вмісту в складі вихідних розчинів ($0.04 < K < 1.00$) свідчить про переважне осадження $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, табл. 1).

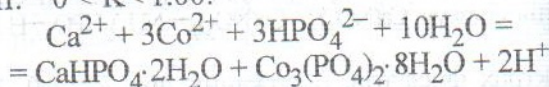
За однакового вмісту Ca^{2+} і Co^{2+} у складі суміші вихідних розчинів ($K=1.00$) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутній в осаді лише в якості домішкової фази, а зі зміною $K > 1.00$ весь кальцій перебуває у розчині. Зміни в складі осаду, що відбуваються при $K=1.00$, на кривих, які характеризують склад рівноважних із твердою фазою маточних розчинів, фіксуються наявністю досить різкого перегину (рис. 1, 2). Подальше збільшення $K > 1.00$ практично не позначається на значенні залишкової концентрації фосфору, яке становить $8.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що є характерним для розчинів, рівноважних із $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при $n=0.67$ [1]. Залишкові концентрації кальцію і кобальту при $K > 1.00$ змінюються відповідно до складу суміші вихідних розчинів (рис. 1). Концентрація іонів гідрогену в розчині збільшується (рН змінюється від 5.16 при $K=1.00$ до 4.40 при $K=100.00$) у межах експериментально встановлених для осадження $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кількісного осадження кобальту у всьому дослідженому інтервалі значень K ($0.04 \leq K \leq 100.00$) не відбувається, оскільки кислота, що вивільняється під час осадження $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, сприяє постійному зменшенню рН розчину.

Узагальнюючи отримані дані, взаємодії в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при $n=0.67$ і $25 \pm 1^\circ\text{C}$ можна подати у вигляді:

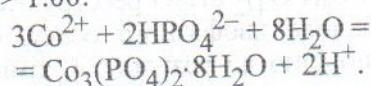
I. $K=0$:



II. $0 < K < 1.00$:



III. $K > 1.00$:



Утворення подвійних середніх кальцій-кобальт(II) фосфатів, аналогічних кальцій-цинк фосфатам, одержаним під час взаємодії в системі $\text{CaCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--Na}_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, в умовах даного експерименту не відбувається. Зміна в широких межах ($0 < K \leq 1.00$) вмісту у вихідних розчинах кальцію і кобальту(II) позначається

частіється на кількісному співвідношенні у гетерофазному осаді фосфатів $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. За умов $1.00 < K \leq 100.00$ осаджується індивідуальний середній кобальт(II) фосфат складу $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Н.М.Антрапцева*, О.Д.Кочкодан, Т.С.Семененко

Національний університет біоресурсів і природопольовання України,

ул. Героев оборони, 15, Киев, 03041, Украина

* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Определен состав и химическая природа продуктов взаимодействия в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Показано, что изменение содержания катионов в исходных растворах в области $0 < K \leq 1.00$ ($K = \text{Co}/\text{Ca}$, моль) влияет на количественное соотношение фосфатов $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в гетерофазном осадке. При условии $1.00 < K \leq 100.00$ осаждается индивидуальный $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Двойной средний кальций-кобальт(II) фосфат в условиях данного эксперимента не образуется.

Ключевые слова: гидратированные фосфаты, гетерофазный осадок, метод остаточных концентраций, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

INTERACTION IN THE SYSTEM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$

N.M.Antraptseva*, O.D.Kochkodan, T.S.Semenenko

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15 Geroev oborony Str., Kyiv, 03041, Ukraine

* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Composition and chemical nature of product of interaction in the system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Co}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ are determined. It is shown that change of cations content in initial solutions in the area $0 < K \leq 1.00$ ($K = \text{Co}/\text{Ca}$, mol.) influences on quantitative correlation of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ phosphates in the heterophase sediment. On condition of $1.00 < K \leq 100.00$ individual $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is besieged. Formation of double middle calcium-cobalt(II) phosphates does not take place in the conditions of this experiment.

Key words: hydrated phosphates, heterophase precipitate, residual concentration method, X-ray phase analysis, IR-spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. -Л.: Химия, 1990.
2. Антрапцева Н.М. Основні закономірності утворення твердих розчинів гідратованих фосфатів двовалентних металів // Біоресурси і природокористування. -2009. -1, № 3-4. -С. 32-38.
3. Boonchom B., Maesiri S., Youngme S., Danvirutai C. A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature // Solid State Sciences. -2009. -11, № 2. -Р. 485-490.
4. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. О составе и условиях образования двойных средних гидратированных фосфатов кобальта-марганца // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 5. -С. 1334-1338.
5. Antraptseva N.M., Ponomareva I.G. Synthesis of anticorrosive pigment on the base of Zn-Ca phosphate // Acta Universitatis Pontica Euxinus. -2011. -1. -Р. 163-165.
6. Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В. Определение марганца, кобальта, цинка в двойных фосфатах // Изв. ВУЗ'ов. Химия и хим. технол. -1992. -35, № 10. -С. 40-45.
7. Powder Diffraction Fill. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore (USA), 1986. -К. 33-432.
8. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / В.В.Печковский, Р.Я.Мельникова, Е.Д.Дзюба, Т.И.Баранникова, М.В.Никанович. -М.: Наука, 1981.

REFERENCES

1. Vasserman I.M. Chemical besieging from solutions. (L.:Chemistry, 1990). [in Russian].
2. Antraptseva N.M. Bioresources and Environmental Sciences. 2009. 1(3-4): 32.
3. Boonchom B., Maesiri S., Youngme S., Danvirutai C. Solid State Sciences. 2009. 11(2): 485.
4. Rudyj I.V., Shchegrov L.N., Antraptseva N.M. J. Inorg. Chem. 1988. 33(5): 1334. [in Russian].
5. Antraptseva N.M., Ponomareva I.G. J. Acta Universitatis Pontica Euxinus. 2011. 1: 163.
6. Antraptseva N.M., Degtyarenko L.N., Rybtseva N.V. Izv. Vuzov. Chem. and Chem. Technology. 1992. 35(10): 40.
7. JCPDS, Powder Diffraction Fill, Inorganic Phases, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, USA. 1986. card. 33-432.
8. Pechkovskiy V.V. (Ed.). Atlas of IR Spectra of Phosphates: Orthophosphates. (Moscow: Nauka, 1981). [in Russian].

Надійшла 04.09.2017

УДК 541.136.136.88

А.Г.Белоус, Г.Я.Колбасов, Е.И.Болдырев, Л.Л.Коваленко, С.Д. Кобилянская*, Б.А.Линева
ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ
ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

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

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

На основе керамических образцов $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ с проводимостью $3,2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 20°C разработан модельный твердотельный литиевый аккумулятор. Полученный твердотельный аккумулятор характеризуется электродвижущей силой 4,2 В, разрядной емкостью в цикле 3 мАч/г и высокой циклированностью.

К л ю ч е в ы е с л о в а: литийпроводящие материалы, титанат лантана-лития, твердотельные аккумуляторы.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время, кроме первичных химических источников тока, где в качестве анода используется металлический литий или его соединения, разработаны перезаряжаемые источники тока, в которых оба электрода являются литий-интеркалированными материалами (литий-ионные аккумуляторы (ЛИА)). Помимо традиционной компоновки с пропитанным апротонным электролитом на пористой мембране из нетканого полипропилена, к перезаряжаемым источникам тока можно отнести литий-полимерный (ЛПА) и литий-ионный полимерный аккумуляторы (ЛИПА). В таких перезаряжаемых источниках тока анодом может служить металлический литий или соединения на основе интеркалированного лития, а катодом — интеркалированный литием оксид металла. К ЛИА можно отнести и литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА), в которых катод связан с атмосферой [1].

Твердотельные литиевые аккумуляторы условно можно разделить на три типа: монолитные, толсто пленочные и тонко пленочные.

“Монолитные” твердотельные литиевые аккумуляторы традиционно изготавливают методом прессования многослойных систем катод—твердый электролит—анод из мелкодисперсных порошков без дополнительной термообработки. В качестве твердого электролита час-

то используют сульфидные соединения [2].

При разработке толсто пленочных твердотельных литиевых аккумуляторов применяют полимерные или гелевые электролиты. В некоторых случаях удалось получить толсто пленочные аккумуляторы с полимерным электролитом толщиной меньше 0,3 мкм [3]. В литературе мало информации о толсто пленочных литиевых аккумуляторах с твердым кристаллическим электролитом на основе оксидных систем, которые часто могут быть изготовлены методом “tape casting”. Вероятно, это можно объяснить высокими сопротивлениями как пленки твердого электролита из-за низкой литий-ионной проводимости, так и границами раздела анод/твердый электролит, твердый электролит/катод.

Тонко пленочные твердотельные литиевые аккумуляторы изготавливаются при использовании физических методов, в частности, вакуумного испарения, магнетронного напыления, широко распространенных в современной полупроводниковой технологии. Это позволяет интегрировать тонко пленочные литиевые аккумуляторы в электронные схемы.

Химический состав и методы изготовления электродных материалов и твердых электролитов существенно зависят от типа твердотельного аккумулятора. Например, в случае мо-

монокристаллических и толсто пленочных твердотельных аккумуляторов, катод, как правило, представляет собой смесь активной массы, твердого электролита и электропроводящей добавки (чаще на основе соединений углерода). В случае тонкопленочных твердотельных аккумуляторов пленка катода однофазная и включает только активную массу. Особенностью изготовления монокристаллических твердотельных аккумуляторов является то, что предварительно готовят порошки твердого электролита (сульфиды или оксисульфиды металлов), анода и катода. После этого прессуют трехслойную систему анод-твердый электролит-катод без дополнительной термообработки [4]. Аккумулятор работает уже после прессования. Возможность изготовления твердотельных аккумуляторов прессовкой исходных порошков анода, твердого электролита и катода без последующей высокотемпературной обработки объясняется высокими значениями литий-ионной проводимости объема и границ зерен твердого электролита. Значительным недостатком "монокристаллических" твердотельных аккумуляторов является то, что они весьма чувствительны к влажной воздушной атмосфере.

Для повышения стабильности твердотельных аккумуляторов целесообразно применять в качестве электролита оксидные литийпроводящие системы. Однако они часто характеризуются относительно невысокими значениями литиевой проводимости. В настоящее время известны, как минимум, три группы оксидных литийпроводящих систем (со структурами перовскита, NASICON и граната), которые имеют относительно высокую проводимость по ионам лития при комнатной температуре (10^{-3} – 10^{-5} См/см) и могут быть использованы в качестве толсто пленочных твердых электролитов в аккумуляторах [5–8]. К четвертой группе оксидных литийпроводящих систем относится LIPON, изготовленный в виде тонких пленок, и может применяться только в тонкопленочных литиевых аккумуляторах [9, 10].

При изготовлении твердотельных литиевых аккумуляторов с использованием твердых электролитов на основе оксидных литийпроводящих систем, в отличие от "монокристаллических" аккумуляторов, необходимо применять высо-

котемпературную термообработку. При этом возможны нежелательные химические процессы: взаимодействие между электродными материалами и твердым электролитом, что приводит к существенному повышению сопротивления межфазных границ. Поэтому выбор методов и режимов термообработки, образование новых фаз на границе раздела электрод/твердый электролит представляют значительные технологические сложности. В настоящее время твердотельные литиевые аккумуляторы, где в качестве электролита используются оксидные литийпроводящие системы, исследованы мало.

Одной из оксидных литийпроводящих систем, которая обладает высокой проводимостью по ионам лития, являются материалы со структурой перовскита $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) [5, 6]. Основным фактором, который ограничивает применение твердого электролита $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ в аккумуляторах, является то, что при прямом контакте с металлическим литиевым анодом происходит восстановление титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) и значительно повышается электронная проводимость [11]. Поэтому между анодом (металлический литий) и твердым электролитом LLTO необходимо использовать литийпроводящий защитный слой (буфер) [12]. Нами [13] показана возможность создания твердотельного литиевого источника тока Li (анод)/буфер/ $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3/\text{MnO}_2$ (катод), где буфером была диафрагма из нетканого полипропилена, пропитанная неводным электролитом (ПК с ДМЭ и 1 М LiClO_4). Источник тока имел электродвижущую силу 3.5–3.6 В, плотность тока разряда 21 мкА/см² и емкость 20 мА·ч/г.

В литературе мало данных о разработке и исследовании свойств твердотельных литиевых аккумуляторов на основе оксидных литиевых твердых электролитов.

Данная работа посвящена разработке модельного твердотельного литиевого аккумулятора, где в качестве твердого электролита применяли керамический литиевый проводник $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Титанат лантана-лития $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (LLTO) получали методом твердофазных реакций. Исходными реактивами были: La_2O_3 (ЛАО-Д, ТУ48-4-524-90),

Li_2CO_3 (содержание основного вещества не менее 99 %), TiO_2 рутил (ос.ч. 9-2, ТУ 6-09-01-629-83). Гомогенизирующий помол стехиометрических количеств исходных реактивов, а также синтезированной шихты проводили в планетарно-центробежной мельнице Retsch PM-100. После гомогенизирующего помола шихту высушивали при 150°C в течение 5 ч с последующей прокалкой при температурах 1050°C в течение 2 ч. Прессовали заготовки диаметром 22.5 мм и спекали в воздушной атмосфере при температуре 1250°C в течение 2 ч. Из полученных заготовок вырезали диски в диапазоне толщин 0.5–1 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), подключенного через интерфейс к компьютеру, что позволило проводить съемку дифрактограмм в численном виде с регулировкой шага 0.02° ; время экспонирования каждой точки — 6 с. Внешние стандарты — SiO_2 (стандарт 2 Θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности). При расшифровке фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Параметры кристаллической решетки рассчитывали с помощью компьютерной программы, основанной на методике Ритфелда. Микроструктуру керамики изучали на микроскопе JEOL JSM-6510. Для исследования проводимости керамики $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ контакты получали вжиганием серебряносодержащей пасты. При импедансных исследованиях в диапазоне 0.1 Гц–32 МГц применяли анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Определение электрической эквивалентной схемы и значений ее компонентов проводили, используя компьютерную программу ZView.

Керамические диски LLTO применяли в качестве твердого электролита химических источников тока (ХИТ) пуговичной конструкции (диаметр 23 мм, толщина 2.5 мм). Вольт-амперные измерения ХИТ проводили при температуре $22\text{--}24^\circ\text{C}$. Если твердым электролитом служил LLTO, то для предотвращения взаимодействия с металлическим литиевым анодом, прокатанным и вырезанным в виде диска диамет-

ром 1.7 мм и толщиной 20 мкм, в качестве “буфера” брали диафрагму из нетканого полипропилена, пропитанную неводным электролитом (ПК с ДМЭ и 1 М LiClO_4). Герметичность анодного и катодного пространств обеспечивалась вклеиванием твердого электролита в изолирующее кольцо. Катодом был тонкопленочный наноструктурный композитный материал на основе нестехиометрических оксидов хрома и кобальта, полученный электрохимическим методом [14] непосредственно на корпусе ХИТ из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Толщина катодного материала составляла 20 мкм, масса — 20–25 мг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Данные РФА спеченного керамического образца состава $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ свидетельствуют об образовании однофазных материалов со структурой дефектного перовскита орторомбической сингонии (пр.гр. *Pmmn*) (рис. 1).

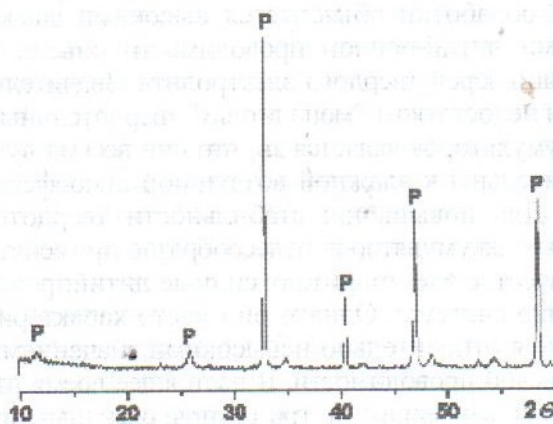


Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов LLTO после спекания при температуре 1250°C (P — фаза перовскита).

Параметры кристаллической решетки и рассчитанная рентгеновская плотность исследованного образца LLTO приведены ниже:

$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$\rho_{\text{рент}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$
3.870(1)	7.745(1)	347.48	4.83	4.7

Из представленной на рис. 2 микрофотографии скола керамического образца LLTO видно, что размер зерен керамики составляет ~ 2 мкм.

На рис. 3, а показаны температурные диаграммы комплексного импеданса в координатах Найквиста керамического образца LLTO.



Рис. 2. Микрофотография
скола керамического образца LLTO.

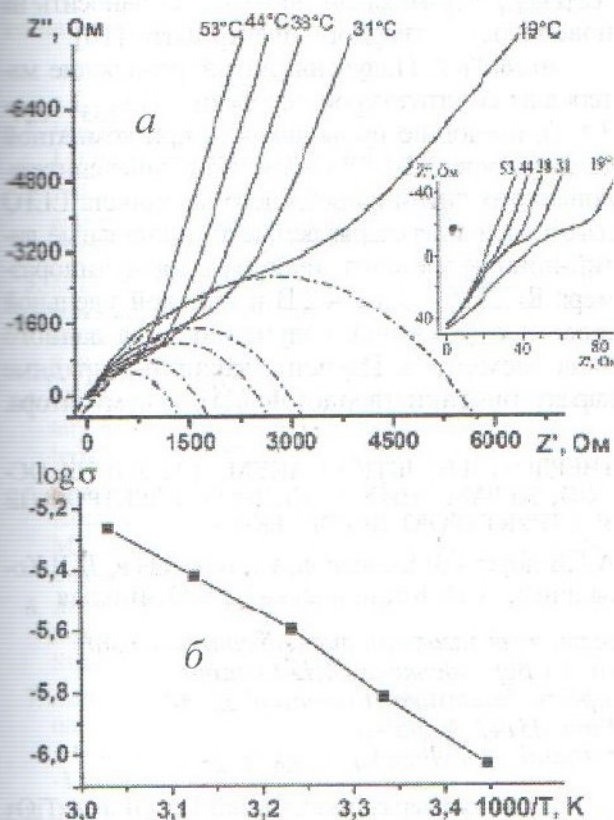


Рис. 3. Диаграммы комплексного импеданса в координатах Найквиста керамики LLTO при различных температурах (а); температурная зависимость проводимости керамики LLTO, $E_a = 0.37$ эВ (б).

Полученные импедансные кривые являются типичными для ионных проводников с блокирующими электродами. Один полуокруг (в высокочастотной области) связан с электрофизическими свойствам объема зерна, а второй полуокруг (в низкочастотной области) — с электрофизическими свойствами границы зерна. Анализ зависимостей показал, что с повышением

температуры наблюдается уменьшение сопротивления, связанное с изменением проводимости объема и границ зерна. На основании данных температурных диаграмм комплексного импеданса в координатах Найквиста была построена температурная зависимость проводимости керамических образцов $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (рис. 3, б), а также рассчитана энергия активации, которая составляет 0.37 эВ.

Общая проводимость керамического образца $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ при 20 °С имеет величину $3.2 \cdot 10^{-3}$ См/см и с повышением температуры линейно изменяется.

На основе керамических образцов LLTO были изготовлены перезаряжаемые твердотельные литий-ионные элементы (аккумуляторы) пуговичной конструкции типоразмера RC-2325 (рис. 4). Твердотельный аккумулятор (1) состоит из корпуса (2), катодного материала (3), нанесенного на внутреннюю сторону корпуса, изолирующего кольца (4), твердого электролита LLTO (5) и крышки (6).

На рис. 5 показана разрядная кривая твердотельного аккумулятора с твердым электро-

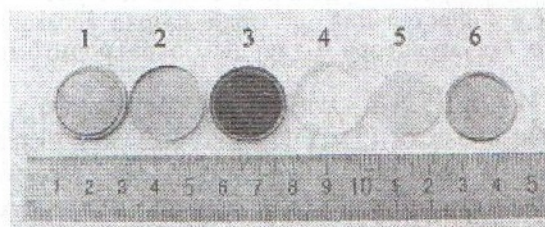


Рис. 4. Макет твердотельного аккумулятора.

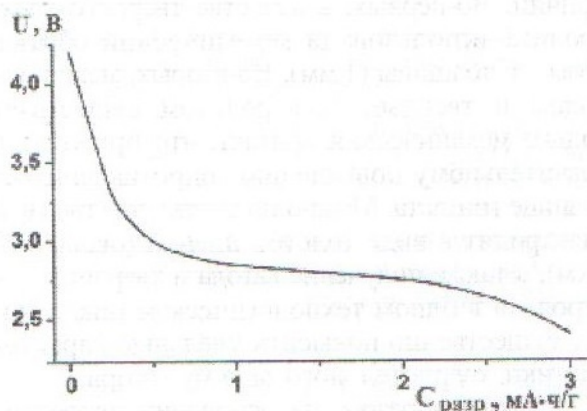


Рис. 5. Разрядные кривые твердотельного аккумулятора с твердым электролитом.

литом LLTO толщиной 1 мм. Как видно из представленного рисунка, электродвижущая сила твердотельного аккумулятора с твердым электролитом LLTO составляет 4.2 В. Разрядная емкость в цикле достигает 3 мА·ч/г.

Изменение удельной емкости с увеличением количества циклов заряд-разряд твердотельного аккумулятора при использовании электролита LLTO с толщиной 1 мм. представлено на рис. 6. Видно, что емкость твердотельного аккумулятора стабилизируется к 6–7 циклу заряда-разряда. При дальнейшем увеличении количества циклов его удельная емкость уменьшается на 1 % за цикл.

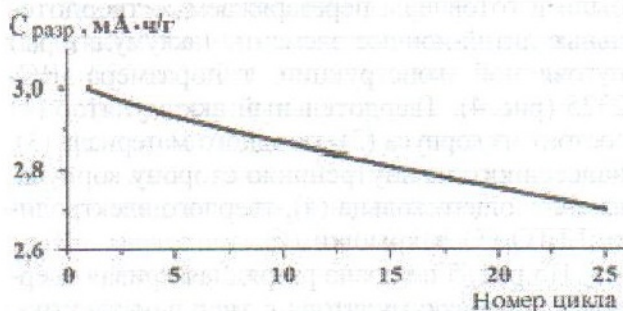


Рис. 6. Изменение удельной емкости с увеличением количества циклов заряд-разряд керамического аккумулятора с твердым электролитом.

Из рис. 5 и 6 следует, что полученные удельные емкости (3 мА·ч/г) выше, чем у твердотельного литиевого аккумулятора (1–1.1 мА·ч/г), описанного в патенте [15]. Низкие удельные характеристики исследуемого твердотельного литиевого аккумулятора можно объяснить рядом причин. Во-первых, в качестве твердого электролита использовали керамический образец большой толщины (1 мм). Во-вторых, между катодом и твердым электролитом существует только механический контакт, что приводит к значительному повышению сопротивления на границе контакта. Можно полагать, что твердый электролит в виде толстой пленки (около 100 мкм), а также получение катода и твердого электролита в одном технологическом цикле могут существенно повысить удельные характеристики твердотельного аккумулятора.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что для создания твердотельного аккумулятора можно применять

в качестве твердого электролита литийпроводящие керамические материалы со структурой перовскита ($\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$). При использовании электролита $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ для предотвращения его взаимодействия с металлическим литиевым анодом дополнительно нужна в качестве буфера диафрагма из нетканого полипропилена, пропитанная неводным электролитом. Буферным слоем между анодом (металлический литий) и твердым электролитом ($\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$) может служить тонкий слой LIPON ($\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{N}_2$), который необходимо наносить на поверхность твердого электролита [10].

ВЫВОДЫ. Получены литийпроводящие материалы со структурой перовскита ($\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$), имеющие проводимость при комнатной температуре $3.2 \cdot 10^{-3}$ См/см. На основе синтезированного литийпроводящего материала LLTO изготовлены перезаряжаемые твердотельные литий-ионные элементы (аккумуляторы) типоразмера RC2325 с э.д.с. 4.2 В и высокой удельной емкостью (3 мА·ч/г), полученной для данного типа элементов. Изучены зарядно-разрядные характеристики твердотельного аккумулятора

ТВЕРДОТІЛЬНІ ЛІТІЄВІ АКУМУЛЯТОРИ НА ОСНОВІ КЕРАМІЧНИХ ОКСИДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ

А.Г.Білоус, Г.Я.Колбасов, Є.І.Болдырев, Л.Л.Коваленко, С.Д.Кобилянська*, Б.О.Ліньова

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

* e-mail: kobylyanska_s@ukr.net

На основі керамічних зразків $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ з провідністю $3.2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 20°C розроблено модельний твердотільний літійовий акумулятор. Отриманий твердотільний акумулятор характеризується електрорушійною силою 4.2 В, розрядною ємністю в циклі 3 мА·г/г і високою цикльованістю.

К л ю ч о в і с л о в а: літійпровідні матеріали, титанат лантану-літію, твердотільні акумулятори.

SOLID STATE LITHIUM BATTERY BASED ON CERAMIC OXIDE ELECTROLYTES WITH THE PEROVSKITE STRUCTURE

A.G.Belous, G.Y.Kolbasov, E.I.Boldyrev, L.L.Kovalenko, S.D.Kobylyanska*, B.O.Liniov

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

Based on ceramic samples of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ with a conductivity of $3.2 \cdot 10^{-3}$ S/cm at 20 °C, a model all solid-state lithium battery was developed. This all solid-state battery is characterized by electromotive force of 4.2 V, a discharge capacitance 3 mA·h/g and a high cyclicity.

Key words: lithium-conducting materials, lanthanum-lithium titanate, solid-state batteries.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huggins R.A. Handbook of Battery Materials / Ed J.O.Besenhard. - Weinheim: Wiley-VCH, 1999. - P. 648.
2. Takada K., Kondo S. Lithium ion conductive glass and its application to solid state batteries // *Ionics*. -1998. -4, № 1–2. -P. 42–47.
3. Murata K., Izuchi S., Yoshihisa Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries // *Electrochim. Acta*. -2000. -45, № 8–9. -P. 1501–1508.
4. Han Y., Gao T., Zhu Y., Gaskell K.J., Wang C. A Battery Made from a Single Material // *Advanced materials*. -2015. -27, № 23. -P. 3473–3483.
5. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. и др. Исследование сложных оксидов состава $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ // *Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы*. -1987. -23, № 3. -С. 470–472.
6. Belous A.G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides // *Solid State Ionics*. -1996. -90, № 1–4. -P. 193–196.
7. Aono H., Sugimoto E. Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate $(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3)$, $\text{M} = \text{Al, Sc, Y, La}$ systems // *J. Electrochem. Soc.* -1989. -136, № 2. -P. 590–591.
8. Thangadurai V., Kaack H., Weppner W. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2003. -86, № 3. -P. 437–440.
9. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries // *J. Power Sources*. -1993. -43, № 1–3. -P. 103–110.
10. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. и др. Синтез тонкопленочных электролитов на основе LiPON и LiPON–LLTO–LiPON // *Электрохимия*. -2014. -50, № 6. -P. 584–591.
11. Вьюнов О.И., Гавриленко О.Н., Коваленко Л.Л. и др. Влияние интеркаляционных процессов на структуру и свойства литийпроводящих материалов со структурой дефектного перовскита // *Журн. неорганич. химии*. -2011. -56, № 1. -С. 97–102.

12. Белоус А.Г., Колбасов Г.Я., Болдырев Е.И., Коваленко Л.Л. Литий-воздушный элемент с керамическим электролитом — титанатом лантаниллия // *Электрохимия*. -2015. -51, № 12. -P. 1–6.
13. Пат. Украины 73434 МПК: H01M 6/18. Химический источник тока с твердым электролитом / Болдырев Е.И., Иванова Н.Д., Белоус А.Г. -Опубл. 2005.
14. Пат. України UA 69319. Спосіб одержання чорного покриття композитом на основі оксидних сполук хрому та кобальту / Іванова Н.Д., Болдырев Е.И., Шмаров Е.В. -Опубл. 2012.
15. U.S. Patent 9,266,780 B2. C04B35/447, H01M10/0562, H01M10/05, C03C3/21, 01M10/0525, B32B18/00, C03C10/00, H01M4/58, C03C3/062, H01M10/058. All solid state battery with densification additive / Kazuhito Ogasa; Ohara Inc. -Опубл. 2016.

REFERENCES

1. Huggins R.A. Handbook of Battery Materials (J.O. Besenhard Ed.). (Weinheim: Wiley-VCH, 1999).
2. Takada K., Kondo S. Lithium ion conductive glass and its application to solid state batteries. *Ionics*. 1998. 4 (1–2): 42.
3. Murata K., Izuchi S., Yoshihisa Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochimica Acta*. 2000. 45 (8–9): 1501.
4. Han Y., Gao T., Zhu Y., Gaskell K.J., Wang C. A Battery Made from a Single Material. *Advanced materials*. 2015. 27 (23): 3473.
5. Belous A.G., Novitskaya G.N., Polyanetskaya S.V., Gornikov Yu.I. Study of complex oxides of composition $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$. *Neorganicheskie materialy*. 1987. 23 (3): 470.
6. Belous A.G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides. *Solid State Ionics*. 1996. 90 (1–4): 193.
7. Aono H., Sugimoto E. Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate $(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3)$, $\text{M} = \text{Al, Sc, Y, La}$ systems. *J. of Electrochemical Society*. 1989. 136 (2): 590.
8. Thangadurai V., Kaack H., Weppner W. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$). *J. of the American Ceramic Society*. 2003. 86 (3): 437.
9. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R., Zuh R.A., Choudhury A., Luck C.F., Robertson I.O. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *J. of Power Sources*. 1993. 43 (1–3): 103.

10. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Bohnke O., Bohnke C. Synthesis of thin-film electrodes based on LiPON and LiPON-LLTO-LiPON. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2014. **50** (6): 523.
11. V'yunov O.I., Gavrilenko O.N., Kovalenko L.L., Chernukhin S.A., Vasilechko L.O., Kobilyanskaya S.D., Belous A.G. Intercalation processes influence the structure and electrophysical properties of lithium-conducting compounds having defect perovskite structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2011. **56** (1): 93.
12. Belous A.G., Kolbasov G.Y., Boldyrev E.I., Kovalenko L.L. Lithium-air cell with lanthanum-lithium titanate ceramic electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015. **51** (12): 1162.
13. Patent UA 73434. H01M 6/18. Boldyrev E.I., Ivanova N.D., Belous A.G. All solid state battery. 2005.
14. Patent UA 69319. Ivanova N.D., Boldyrev E.I., Schmarov. A method of processing the black composite coatings based on oxide of cobalt and chromium compounds. 2012.
15. Patent USA 9,266,780 B2 USA. C04B35/447, H01M10/0562, H01M10/05, C03C3/21, H01M10/0525, B32B18/00, C03C10/00, H01M4/58, C03C3/062, H01M10/058. Kazuhito Ogasa. All solid state battery with densification additive. 2016.

Поступила 22.05.2017

В.М.Асаула, Г.Г.Яремчук, Т.А.Мирна*, П.В.Боровик

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК МІДІ В ІОННІЙ МАТРИЦІ КАПРИЛАТУ КАДМІЮ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна
e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлено експериментальні результати з синтезу та оптичних властивостей склоподібних нанокомпозитів на основі каприлату кадмію з наночастинками міді. Наночастинки міді одержано та стабілізовано безпосередньо в іонній матриці каприлату кадмію. Вивчено та оптимізовано умови синтезу металічних наночастинок міді в залежності від ряду факторів. Методом оптичної спектроскопії встановлено, що середній розмір наночастинок міді становить 5–6 нм.

Ключові слова: рідкі кристали, металічні наночастинки, нанокомпозити, оптичні властивості, поверхневий плазмонний резонанс.

ВСТУП. Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до розробки простих та дешевих методів одержання оптичних нанокомпозитів з наночастинками металів необхідних форм і розмірів. Актуальним залишається створення низькоплавких склоподібних наноматеріалів із заданими оптичними та нелінійно-оптичними характеристиками. Особливий інтерес представляють системи з наночастинками металічної міді.

Специфічні властивості наночастинок міді відкривають широкі можливості для створення нових композитів для ефективних каталізаторів, сенсорних систем та мікроелектроніки. В результаті виникнення плазмонного поверхневого резонансу мідні наночастинки набувають посилені нелінійно-оптичні властивостей, які можуть бути реалізовані в оптичних пристроях та нелінійно-оптичних матеріалах (оптичні перемикачі, фотохромне скло) [1]. Визначаючими факторами практичного використання наночастинок міді є їхні розмір, форма, структура, стабільність та стійкість до окиснення. Всі вказані властивості залежать насамперед від способу одержання [2].

До відомих методів синтезу наночастинок міді належить група способів хімічного від-

новлення сполук міді. В якості відновників застосовують: гази (H_2 , CO та деякі ін.) при підвищеному тиску, активні метали, органічні та неорганічні сполуки [3]. Відновлення може відбуватися у водних, органічних, полімерних та інших середовищах. Серед методів одержання наночастинок міді в різноманітних структурованих матрицях перспективним є метод відновлення їх іонів у рідкокристалічному середовищі, зокрема, в іонному середовищі алканоатів металів. Крім того, як було показано в роботі [4], склоподібні мезоморфні нанокомпозити алканоатів металів з інкорпорованими наночастинками металів або халькогеніду металу є новими фотонно-плазмонними та нелінійно-оптичними матеріалами.

Дана робота присвячена вивченню умов синтезу наночастинок міді в іонному розплаві каприлату кадмію та створенню мезоморфних нанокомпозитів з наночастинками міді, дослідженню їхніх оптичних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для одержання наночастинок міді спочатку готували суміш на основі алканоату кадмію та прекурсора міді. Для цього шляхом механічного перемішування в агатовій ступці вихідних речовин каприлату кадмію, одержаного

за методикою [5], та солі міді отримували реакційну суміш. В якості прекурсорів міді використали хлориди одно- і двовалентної міді, сульфат та ацетат двовалентної міді (х.ч., Aldrich). Потім таку суміш витримували в термостатованій масляній бані при температурах в діапазоні 145–200 °С протягом різної тривалості часу. Вміст іонів міді варіювався від 1 до 8 % мол. Гомогенізацію розплаву здійснювали шляхом барботування аргонем. При охолодженні реакційної суміші до кімнатної температури одержували склоподібні наноккомпозити коричневих відтінків забарвлення. Зразки досліджували методом електронної спектроскопії.

Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, обладнаним нагрівальною пічкою, використовуючи кварцеві кювети товщиною 30 мкм.

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити розміри наночастинок міді, застосовуючи положення максимуму поверхневого плазмонного поглинання [6]. Для такої оцінки ми використали дані, одержані в нанореакторах високомолекулярної чи полімерної природи [6–8], оскільки в таких строго структурованих середовищах, до яких відносяться і рідкі кристали алканотів металів, одержуються низькорозмірні та стабільні в часі наночастинок.

Для того, щоб охарактеризувати формування і структурування в конденсованих середовищах-матрицях металічних наночастинок, зокрема, наночастинок міді, в літературі [9] запропоновано гіпотезу в межах так званого неklasичного узгодженого механізму росту наночастинок [10].

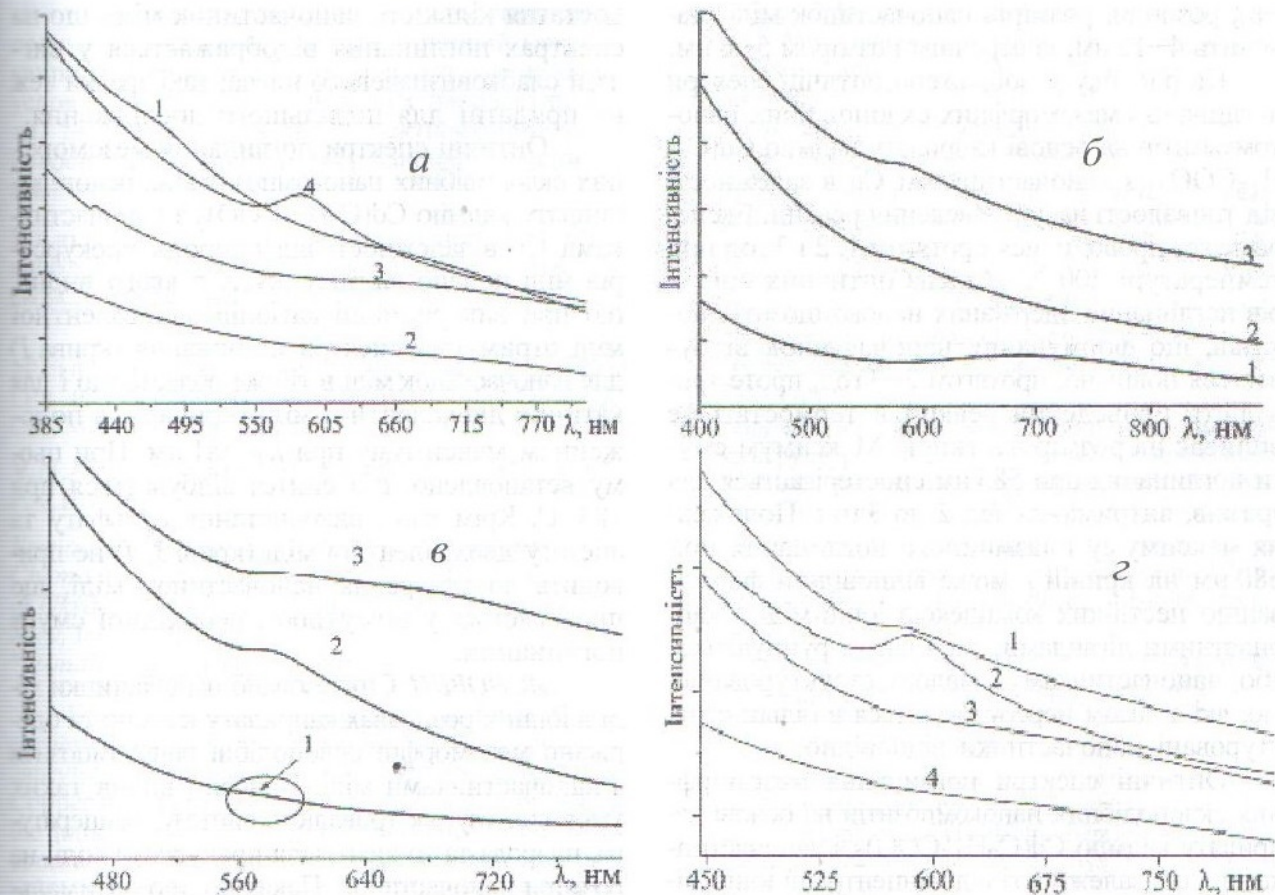
Узгоджений ріст наночастинок полягає в поділі частинок на більш дрібні фрагментикластери чи відшарування поверхневих шарів одержаних наночастинок із часом. Відшаровані кластерні фрагменти переносяться через об'єм середовища від менш структурованої наночастинок до більш структурованої. При цьому такого роду кристалізація — сегрегація поверхневих шарів, імовірно, зумовлена структурованістю реакційного середовища і залежить від його природи, кислотності і полярності, а також від природи прекурсору металу [9].

На розмір, морфологію, стабільність та інші характеристики одержуваних наночастинок міді впливає також ряд інших факторів. Так, в роботі [11] вивчали вплив температури, кількості відновника та швидкість введення прекурсора на розмір частинок міді, одержаних поліольним методом з використанням полівінілпіролідону, фосфіату натрію та сульфату міді. В роботі [12] нанорозмірний порошок міді розміром 20–100 нм отримували, застосовуючи в якості відновника натрій борогідрид, а стабілізатор — полівінілпіролідон. Автори [13] синтезували частинки міді розміром 3–10 нм у результаті взаємодії сульфату міді і аскорбінової кислоти у водному середовищі і розчині етиленгліколя. Крім того, використання високомолекулярних сполук як стабілізатора та полімерного нанореактора під час синтезу нанорозмірних металів також приводить до одержання стабільних металополімерів [14].

Положення максимуму поглинання поверхневого плазмонного резонансу металічних наночастинок залежить, насамперед, від хімічного складу та структури поверхні. В конденсованому середовищі наночастинок на своїй поверхні адсорбують шар компонентів середовища. Склад і структура такого шару безпосередньо впливають на середній розмір наночастинок. Чим сильніша взаємодія поверхневих атомів з адсорбованими компонентами конденсованої фази навколо наночастинок, тим менший розмір, при якому формується стійка наноккомпозитна система [9]. Взаємодія поверхневих атомів з компонентами навколишнього середовища конкурує з швидким ростом масивних наночастинок.

У роботі вивчено вплив таких умов синтезу, як температура та тривалість синтезу, природа та концентрація прекурсора міді на розміри наночастинок.

На рисунку, а зображено оптичні спектри поглинання наноккомпозитів мезоморфних склоподібних наноккомпозитів на основі каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ з наночастинокми Си в залежності від температури середовища проведення реакції. Як прекурсор міді було використано хлорид двовалентної міді. Експерименти виконували при температурах існу-



Спектри поглинання нанокмполітів на основі капрілату кадмію з наночастинками міді. *a* — В залежності від температури: 1 — 145 (1 год), 2 — 145 (2 год), 3 — 180 (2 год), 4 — 200 °C (2 год); *b* — у залежності від тривалості синтезу: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3 год; концентрація прекурсору катіонів міді — 4 % мол.; прекурсор — CuCl_2 ; *c* — у залежності від концентрації прекурсору катіонів міді: 1 — 1, 2 — 4, 3 — 8 % мол.; прекурсор — CuCl_2 ; *d* — у залежності від природи прекурсору катіонів міді: 1 — CuCl ; 2 — CuCl_2 ; 3 — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 4 — CuSO_4 ; температура синтезу — 200 °C, тривалість синтезу — 3 год.

вання рідкокристалічного (145 °C) та ізотропних розплавів (180–200 °C) протягом 2 год.

Аналіз оптичного спектра поглинання кривої 1 демонструє широкі смуги в короткохвильовій ($\lambda \approx 470$ nm) та довгохвильовій ($\lambda \approx 660$ nm) областях поглинання плазмонного резонансу. Можна припустити, що в присутності мезофази капрілату кадмію протягом 1 год утворюються як кластерні частинки при $\lambda \approx 470$ nm, так і комплекси іонів міді в оточенні капрілатних лігандів ($\lambda \approx 660$ nm).

Проте з часом (протягом наступної години), очевидно, кластерні частинки міді стають нестійкими, про що свідчить відсутність корот-

кохвильової області на спектрі кривої 2. Аналіз оптичного спектра поглинання кривих 3 і 4 показує, що наночастинки міді формуються при температурах, близьких до 200 °C, на спектрі поглинання це відповідає положенню максимуму при $\lambda \approx 585$ nm на кривій 4. Таку відносно високу температуру ініціювання синтезу в порівнянні з температурами проведення синтезу наночастинок золота (120 °C) [15] і срібла (150 °C) [16] можна пояснити сильною взаємодією іонів міді і капрілат-іонів, що дає високий активізаційний бар'єр початку синтезу, на відміну від іонів золота та, меншою мірою, іонів срібла. Згідно з даними спектроскопії поглинання [6

—8], розподіл розмірів наночастинок міді становить 4–15 нм, із середнім розміром 5–6 нм.

На рисунку, б зображено оптичні спектри поглинання мезоморфних склоподібних наноккомпозитів на основі каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ з наночастинами Cu в залежності від тривалості часу проведення реакції. Експерименти проводилися протягом 1, 2 і 3 год при температурі 200 °С. Аналіз оптичних спектрів поглинання одержаних наноккомпозитів показав, що формування наночастинок відбувається повільно, протягом 2–3 год, проте тривалість проведення реакції в термостаті не впливає на розмір частинок. Максимум смуги поглинання при 585 нм спостерігається для зразків, витриманих від 2 до 3 год. Положення максимуму плазмонного поглинання при 680 нм на кривій 1 може відповідати формуванню нестійких комплексів іонів міді з каприлатними лігандами, які з часом руйнуються, або наночастинок з малою структурованістю, які з часом перебудовуються в більш структуровані наночастинок відповідно.

Оптичні спектри поглинання мезоморфних склоподібних наноккомпозитів на основі каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ з наночастинами Cu в залежності від концентрації іонів міді в мезофазі показано на рисунку, в. Вплив вихідної концентрації іонів металу на розмір отриманих наночастинок досліджували, використовуючи наступні концентрації прекурсору міді у реакційній суміші: 1, 4 і 8 % мол. Аналіз оптичних спектрів поглинання наноккомпозитів свідчить, що зміна концентрації іонів міді не впливає на розмір частинок, але дозволяє отримувати наноккомпозити із досить значним вмістом металічних наночастинок Cu . Максимум смуги поглинання при 583 нм спостерігається для всіх знятих зразків. Як видно з рисунку, в, оптимальною є концентрація 4 % мол. прекурсора, оскільки при зростанні концентрації катіонів міді (до 8 % мол.) під час синтезу відбувається укрупнення або підвищується полідисперсність наночастинок міді, що проявляється в сильному уширенні при $\lambda = 590\text{--}680$ нм смуги плазмонного резонансу на спектрах поглинання. За низької концентрації катіонів міді (1 % мол.) утворюється не-

достатня кількість наночастинок міді, що на спектрах поглинання відображається у вигляді слабковизначеного плеча; такі зразки теж не придатні для подальшого дослідження.

Оптичні спектри поглинання мезоморфних склоподібних наноккомпозитів на основі каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ з наночастинами Cu в залежності від природи прекурсора міді подано на рисунку, г, з якого видно, що при використанні катіонів одновалентної міді отримуємо спектри поглинання (крива 1) для наночастинок міді в тій же області, що і для катіонів двовалентної міді (крива 2), з положенням максимуму при $\lambda \approx 581$ нм. При цьому встановлено, що синтез відбувається при 185 °С. Крім того, використання сульфату та ацетату двовалентної міді (криві 3, 4) не приводить до утворення наночастинок міді, що проявляється у відсутності необхідної смуги поглинання.

ВИСНОВКИ. Синтезовано наночастинок міді в іонних розплавах каприлату кадмію та одержано мезоморфні склоподібні наноккомпозити з наночастинами міді. Вивчено вплив таких умов синтезу, як тривалість синтезу, температура, природа та концентрація прекурсора міді, на розміри наночастинок. Показано, що оптимальними умовами синтезу наночастинок міді в каприлаті кадмію є: 4 % мол. катіонів двовалентної міді, тривалість синтезу 3 год, $T = 200$ °С. Виявлено, що дешевий та доступний хлорид двовалентної міді повністю задовольняє умови синтезу наночастинок. Оцінено, що середній розмір отримуваних наночастинок міді 5–6 нм, при цьому розподіл розмірів цих наночастинок становить 4–15 нм.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ИОННОЙ МАТРИЦЕ КАПРИЛАТА КАДМИЯ

В.М.Асаула, Г.Г.Яремчук, Т.А.Мирная*, П.В.Боровик

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлены экспериментальные результаты по синтезу и оптическим свойствам стеклообразных наноккомпозитов на основе каприлата кад-

міді з наночастицями міді. Наночастиці міді отримані та стабілізовані в іонній матриці каприлата кадмію. Вивчені та оптимізовані умови синтезу металічних наночастиць міді. Методом оптичної спектроскопії встановлено, що середній розмір наночастиць міді становить 5–6 нм.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, металлические наночастицы, нанокомпозиты, оптические свойства, поверхностный плазмонный резонанс.

PECULARITIES OF THE COPPER NANOPARTICLES PREPARATION IN THE IONIC MATRIX OF CADMIUM CAPRYLATE

V.N.Asaula, G.G.Yaremchuk, T.A.Mirnyaya*, P.V.Borovyk

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

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

Experimental data for synthesis and optical properties of glassy nanocomposites based on cadmium caprylate with copper nanoparticles are represented. Copper nanoparticles were obtained and stabilized in the ionic matrix of cadmium caprylate. In the work conditions of the synthesis of copper metallic nanoparticles are studied and optimized. It was established that the mean nanoparticles size is became about 5–6 nm.

Key words: liquid crystals, metallic nanoparticles, nanocomposites, optical properties, surface plasmonic resonance.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dang T.M.D., Le T.T.T., Blanc E.F., Dang M.C. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* -2011. -2. -015009 (6pp).
2. Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // *Вестн. Белорус. гос. ун-та.* -2013. -Сер. 2. -№ 3. -С. 12–16.
3. Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Химические способы получения наночастиц меди // *Бутлеровские сообщения.* -2014. -37, № 2. -Р. 103–113.
4. Klimusheva G., Mirnyaya T., Garbovskiy Y. Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications // *Liquid Crystals Rev.* -2015. -3, № 1. -Р. 28–57.

5. Асаула В.М., Мирна Т.М., Яремчук Г.Г., Толочко А.С. Мезоморфні і склоутворюючі властивості гомологічного ряду алканоатів кадмію // *Укр. хим. журн.* -2011. -77, № 1. -Р. 24–27.
6. Pileni M.P. Reverse Micelles as Microreactors // *J. Phys. Chem.* -1993. -97. -Р. 6961–6973.
7. Singh M., Sinha I., Premkumar M. et al. Structural and surface plasmon behavior of Cu nanoparticles using different stabilizers // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2010. -359. -Р. 88–94.
8. Huang H.H., Yan F.Q., Kek Y.M. et al. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles // *Langmuir.* -1997. -13. -Р. 172–175.
9. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах // *Успехи химии.* -2011. -80, № 7. -Р. 635–662.
10. Oluwafemi O.S., Revaprasadu N., Adeyemi O.O. A facile “green” synthesis of ascorbic acid-capped ZnSe nanoparticles // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* -2010. -79. -Р. 126–130.
11. Park B.K., Jeong S., Kim D. et al. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method // *J. Colloid and Interface Science.* -2007. -311. -Р. 417–424.
12. Hashemipour H., Zadeh M.E., Pourakbari R., Rahimi P. Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method // *Int. J. Phys. Sci.* -2011. -6. -Р. 4331–4336.
13. Yu W., Xie H., Chen L. et al. Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents // *Nanoscale Res. Lett.* -2009. -4. -Р. 465–470.
14. Crooks R.M., Zhao M., Sun L. et al. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis // *Acc. Chem. Res.* -2001. -34, № 3. -Р. 181–190.
15. Пат. Укр. 86660. Спосіб одержання наночастинок золота у рідкокристалічній каприлатній матриці / Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Асаула В.М., Леонова Н.А., Волков С.В. -Опубл. 2014.
16. Пат. Укр. 92263. Спосіб одержання наночастинок срібла у рідкокристалічній каприлатній матриці / Мирна Т.А., Асаула В.М., Леонова Н.А., Яремчук Г.Г., Волков С.В. -Опубл. 2014.

REFERENCES

1. Dang T.M.D., Le T.T.T., Blanc E.F., Dang M.C. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2011. 2: 015009.
2. Avchinnicova E.A., Vorob'eva S.A. Synthesis and pro-

- properties copper nanoparticles stabilized by polyethylene glycol. *Vestnik Belorusskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2013. 3: 12. [in Russian].
3. Soldatenko E.M., Doronin S.Ju., Chernova R.K. Chemical methods for producing copper nanoparticles. *J. Butlerov Communications*. 2014. 37: 103. [in Russian].
4. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y. Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications. *Liquid Crystals Reviews*. 2015. 3: 28.
5. Asaula V.M., Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Tolochko A.S. Mesomorphic and glass formed properties of gomologies series of cadmium alcanoates. *Ukr. Khim. Zhurn*. 2011. 77, №1 : 24. [in Ukrainian].
6. Pileni M.P. Reverse Micelles as Microreactors. *J. Phys. Chem*. 1993. 97: 6961.
7. Singh M., Sinha I., Premkumar M., Singh A.K., Mandal R.K. Structural and surface plasmon behavior of Cu nanoparticles using different stabilizers. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. 359: 88.
8. Huang H.H., Yan F.Q., Kek Y.M., Chew C.H., Xu G.Q., Ji W., Oh P.S., Tang S.H. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper Nanoparticles. *Langmuir*. 1997. 13: 172.
9. Olenin A. Yu., Lisichkin G.V. Preparation and bulk and surface structural dynamics of metallic nanoparticles in condensed media. *Uspekhi Khimii*. 2011. 80: 635. [in Russian].
10. Oluwafemi O.S., Revaprasadu N., Adeyemi O.O. A facile "green" synthesis of ascorbic acid-capped ZnSe nanoparticles. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. 79: 126.
11. Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Kim S., Kim J.S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *J. Colloid Interface Science*. 2007. 311: 417.
12. Hashemipour H., Zadeh M.E., Pourakbari R., Rahimi P. Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method. *Int. J. Phys. Sci*. 2011. 6: 4331.
13. Yu W., Xie H., Chen L., Li Y., Zhang C. Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents. *Nanoscale Res. Lett*. 2009. 4: 465.
14. Crooks R.M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yeung L.K. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis. *Acc. Chem. Res*. 2001. 34: 181.
15. Patent UA 86660. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N.A., Volkov S.V. Process for preparation of gold nanoparticles in liquid-crystalline caprylate matrix. 2014.
16. Patent UA 92263. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N.A., Volkov S.V. Process for the preparation of silver nanoparticles in liquid-crystalline caprylate matrix. 2014.

Надійшла 30.05.2017

А.А.Жох*, П.Е.Стрижак

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИФфуЗАТА НА РЕЖИМ ТРАНСПОРТА
В ЗЕРНЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРАИнститут физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки, 31, Киев, 03028, Украина
e-mail: al.zhok@gmail.com

Показано, что режим массопереноса в мезопористом цеолитсодержащем катализаторе получения углеводов из метанола на основе цеолита ZSM-5 и оксида алюминия с соотношением цеолита к оксиду алюминия 1/1 определяется природой диффундирующего вещества. Установлено, что транспорт метана происходит в режиме обычной фиковской диффузии, а транспорт метанола — в аномально быстром супердиффузионном режиме.

Ключевые слова: метан, метанол, диффузия, цеолит ZSM-5.

ВВЕДЕНИЕ. Гетерогенно-каталитические реакции могут протекать во внешне- или внутренне-диффузионной области, где лимитирующими в процессе являются стадии транспорта реагентов к поверхности катализатора. При этом процессы массопереноса обычно описываются вторым законом диффузии Фика:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2},$$

где C — линейная концентрация диффузата в зерне катализатора, моль/см; t — время, с; x — пространственная координата, см; D — коэффициент диффузии, см²/с.

Однако известны процессы массопереноса, для которых характерны эффекты памяти. Обусловлены они нелокальными взаимодействиями [1], вследствие которых временные интервалы прыжков диффундирующих частиц отличны друг от друга [2]. При наличии таких эффектов среднеквадратическое смещение частиц нелинейно зависит от времени, а второе уравнение Фика непригодно для описания аномального диффузионного процесса [1].

Один из подходов к описанию необычной диффузии состоит в замене временной производной в уравнении второго закона диффузии Фика на дробную производную:

$$\frac{\partial^\alpha C(x,t)}{\partial t^\alpha} = K \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2},$$

где K — дробный коэффициент диффузии, см²/с ^{α} ; α — дробная размерность.

В данной работе временная дробная производная использована в соответствии с определением Капуто [3]. В зависимости от показателя степени временной производной режим такого необычного транспорта может быть аномально медленным (значение показателя от 0 до 1) или быстрым (значение показателя от 1 до 2) по сравнению с обычной фиковской диффузией [3]. Аномальная диффузия часто встречается во фрактальных пористых структурах [4]. Статистическое распределение плотности вероятности в случае аномальной диффузии описывают в рамках модели случайных длинных временных прыжков или процесса Леви [5].

Модель случайных длинных временных прыжков отвечает уравнению диффузии с дробной производной по времени, в то время как процесс Леви — уравнению диффузии с дробной производной по пространственной координате [1] (следует отметить, что физический смысл этого уравнения не имеет однозначной интерпретации).

Уравнение аномальной диффузии с дробной производной по времени применимо для

моделирования ряда физических и биологических систем [6, 7]. Экспериментально установлено наличие аномальной диффузии с дробной производной по времени и в пористых телах, например, транспорт изопропилового спирта в мезопористом силикагеле [8]. Кроме того, процессы транспорта моделируют на основании уравнения диффузии с дробной производной по пространственной координате [9–11]. Показано, что численные и аналитические решения уравнения диффузии с дробной производной по пространственной координате намного лучше описывают экспериментальную кинетику диффузии перегретых ионов в плазме, движение которых происходит в соответствии с законом Леви [11].

Исследование процессов транспорта в пористых твердых катализаторах, например, в зерне цеолитсодержащего катализатора получения легких олефинов из метанола, является важной задачей для решения проблем синтеза углеводородов в промышленных масштабах, поскольку с увеличением скорости массопереноса повышается эффективность таких процессов. Цеолитсодержащие катализаторы на основе цеолита ZSM-5 и оксида алюминия — перспективные промышленные катализаторы синтеза углеводородов с различной длиной цепи из метанола [12]. Однако на данный момент закономерности диффузии различных углеводородов, а также метанола в порах цеолитсодержащего катализатора получения углеводородов из метанола, включая взаимосвязь между пористой структурой катализатора и режимом транспорта, не изучены.

Цель данной работы — экспериментальное исследование закономерностей режима транспорта для органических молекул различной природы, а именно метана и метанола, в зерне цеолитсодержащего катализатора реакции синтеза углеводородов из метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Зерно цеолитсодержащего катализатора (отношение цеолит/оксид алюминия = 1/1) приготовили с использованием промышленного образца цеолита H-ZSM-5 (производства ЗАО “Нижегородские сорбенты”, Россия) с кремниевым числом Si/Al = 35 и гидроксида алюминия, осажденного из

раствора нитрата алюминия. Детальная методика получения катализатора приведена в нашей предыдущей работе [13].

Изотерма низкотемпературной адсорбции азота образца цеолитсодержащего катализатора на основе оксида алюминия и цеолита была получена объемным методом с помощью прибора Sorptomatic 1990 при температуре кипения жидкого азота 77 К. При этом образец предварительно дегазировали в потоке гелия при 300 °С на протяжении 5 ч. Удельную поверхность образца определяли, используя метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ). Диаметр пор, общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по методу Баррета–Джойнера–Халленды (ВДН) после прогрева образца при 300 °С.

Процессы массопереноса метана и метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора изучали с помощью газового хроматографа ЛХМ-72 (с пламенно-ионизационным детектором), в котором вместо хроматографической колонки установлен прибор для исследования процессов массопереноса в твердых пористых телах в проточном режиме [14]. Исследования проводили при температуре 70 °С и скорости потока газа-носителя (аргон) 30 см³/мин. Количества метана и метанола, внесенных в прибор, составляли 0.2 мл и 0.3 мкл соответственно. Толщина зерна катализатора — 2 мм.

Пересчет концентрации диффузата в газовой фазе прибора в линейную концентрацию диффузата на верхней границе зерна осуществляли в соответствии с уравнением баланса, приведенным в работе [15]. Методом разделения переменных можно получить решения уравнений как обычной, так и аномальной диффузии [16, 17]. В этом случае формальные решения для уравнений обычной и аномальной диффузии соответственно заданы в следующем виде

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(x) \exp[-B_n t]; \quad (1)$$

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(x) E_{\alpha} \exp[-B_n t^{\alpha}], \quad (2)$$

где $A(x)$ и B — функция от координаты и коэффициент соответственно, которые определяются соответствующими начальными и граничными условиями.

этих условиями, отвечающими физическому смыслу задачи; E_α — функция Миттаг–Леффлера [18]. Коэффициент B_n пропорционален коэффициенту диффузии.

Решения уравнений (1) и (2) удобны для анализа режима транспорта, поскольку описывают кинетику массопереноса без привязки к конкретным начальным и граничным условиям. При $\alpha = 1$ уравнение (2) совпадает с уравнением (1).

Рассмотрим массоперенос на больших временах в отсутствие осложнений, вызванных явлениями транспорта не диффузионной природы. На больших временах функция Миттаг–Леффлера может быть аппроксимирована следующим выражением [18]:

$$E_\alpha(-B_n t^\alpha) = \frac{1}{B_n t^\alpha \Gamma(m - \alpha)}, \quad (3)$$

где Γ — гамма-функция Эйлера; m — коэффициент, зависящий от дробной размерности (равен единице или двум, если дробная размерность меньше или больше единицы соответственно).

Анализ массопереноса на больших временах использован для того, чтобы исключить возможные осложнения процесса транспорта, обусловленные конвекцией, инерцией или диффузионным сопротивлением прибора. Большие времена определяются условием $C(L, t) \leq 1/2 C_0$ [19].

Для анализа экспериментальных данных использован первый член ряда в уравнениях (1) и (2) (членами высшего порядка малости можно пренебречь). Первые члены ряда в уравнениях (1) и (2) с использованием уравнения (3) были линейаризованы в логарифмических координатах следующим образом:

$$\ln C = \ln A - B \cdot t; \quad (4)$$

$$\ln C = \ln \left[\frac{A}{B \Gamma(m - \alpha)} \right] - \alpha \ln t. \quad (5)$$

Уравнение (5) позволяет определить дробную размерность непосредственно из тангенса угла наклона экспериментальных данных, линейаризованных в соответствующих координатах, который в данном случае равен α . В то же время в уравнении (4) тангенс угла наклона пропорционален коэффициенту диффузии и не несет никакой информации о размерности временной производной в уравнении диффузии. Поэтому уравне-

ние (4) необходимо прологарифмировать еще раз:

$$\ln[\ln A - \ln C] = \ln B = \ln t. \quad (6)$$

Тангенс угла наклона в уравнении (6) равен единице, что отвечает размерности временной производной в уравнении фиковской диффузии. Отклонение тангенса угла наклона экспериментальных данных, линейаризованных в координатах $\ln[\ln A - \ln C] - \ln t$, может быть свидетельством аномального транспорта в исследуемой системе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Используя изотерму низкотемпературной адсорбции азота, которая приведена в работе [13], мы рассчитали следующие структурные характеристики катализатора на основе цеолита ZSM-5 и оксида алюминия: площадь поверхности БЭТ — 272 м²/г, средний размер пор (ВН) — 3.9 нм, внешняя площадь поверхности — 21 м²/г, объем пор — 0.22 см³/г, объем микропор — 0.04 см³/г, площадь поверхности мезопор — 177 м²/г.

На рис. 1, а, б приведены экспериментальные данные, линейаризованные в полулогарифмических координатах, а также соответствующее аналитическое решение уравнения обычной диффузии (4) для массопереноса метана и метанола соответственно. По данным рис. 1, а можно сделать вывод, что уравнение (4) хорошо описывает как транспорт метана, так и метанола, поскольку согласие между результатами эксперимента и теоретическим решением является очень высоким.

На рис. 1, в, г представлена линейаризация экспериментальных данных транспорта метана и метанола в соответствии с уравнением (6). Из рис. 1, в, следует, что экспериментальная зависимость концентрации метана от времени в логарифмических координатах $\ln[\ln A - \ln C] - \ln t$ на больших временах является линейной и хорошо описывается уравнением (6). Линейаризация экспериментальных данных диффузии метанола в координатах $\ln[\ln A - \ln C] - \ln t$ демонстрирует, что тангенс угла наклона намного отличается от теоретического значения 1 согласно уравнению (6), в связи с чем экспериментальная зависимость изменения концентрации метанола во времени не описывается уравнением (6). Это отклонение от второго закона Фика может свидетельствовать о наличии аномального транс-

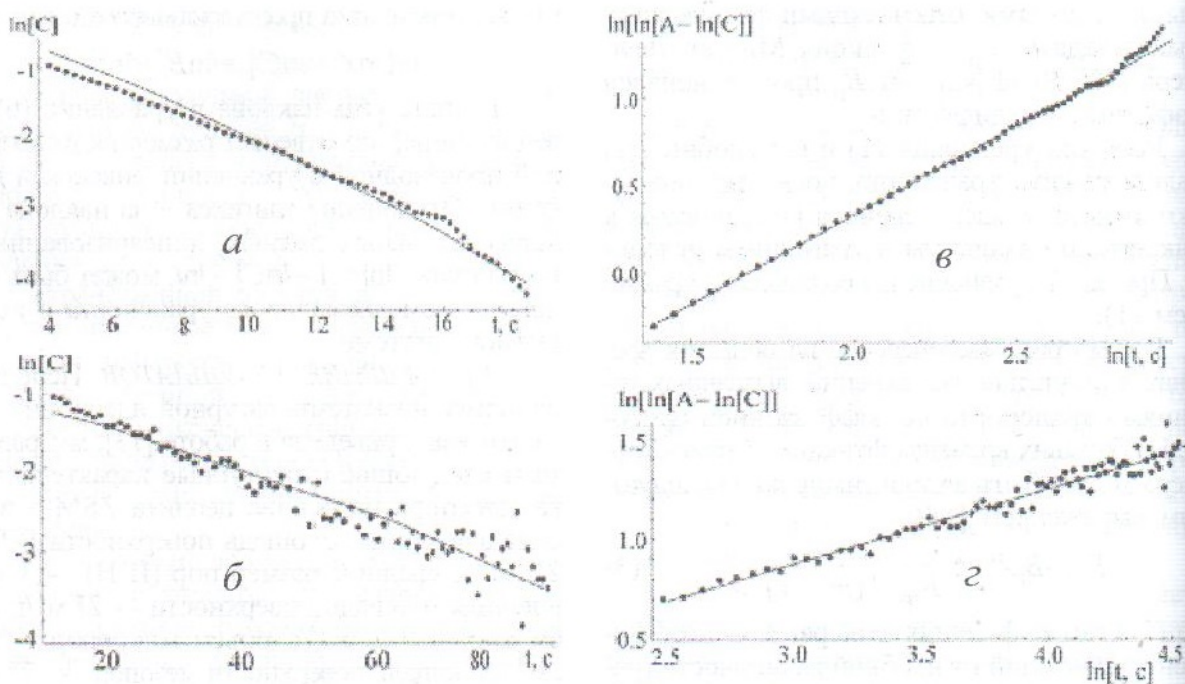


Рис. 1. Экспериментальные данные, линейаризованные в полулогарифмических координатах (точки), описанные уравнением (4) (линия), для метана (а) и метанола (б), а также экспериментальные данные, линейаризованные в логарифмических координатах (точки), описанные уравнением (6) (линия) для метана (z) и метанола (6). Линейное уравнение: $y = 0.24 - 0.224x$, коэффициент корреляции (k) 99.3 % (а); $y = -0.98 - 0.027x$, $k = 91.0$ % (б); $y = -1.71 - 1.02x$, $k = 99.5$ % (6); $y = -0.24 + 0.373x$, $k = 95.2$ % (z).

порта метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора. Поэтому был проведен анализ экспериментальных данных транспорта метанола в соответствии с уравнением диффузии с дробной производной по времени.

На рис. 2 приведен график экспериментальных данных транспорта метанола в логарифмических координатах $\ln C - \ln t$, который иллюстрирует линейную зависимость убывания концентрации метанола во времени. Данная экспериментальная зависимость хорошо соответствует уравнению (5). Таким образом, транспорт метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора с соотношением цеолита к оксиду алюминия 1/1 может быть описан уравнением диффузии с дробной производной по времени. Полученные значения дробной размерности $\alpha = 1.16 \pm 0.01$ свидетельствуют о реализации аномального быстрого супер-диффузионного режима транспорта метанола, который является ускоренным по сравнению с обычной фиковской диффузией.

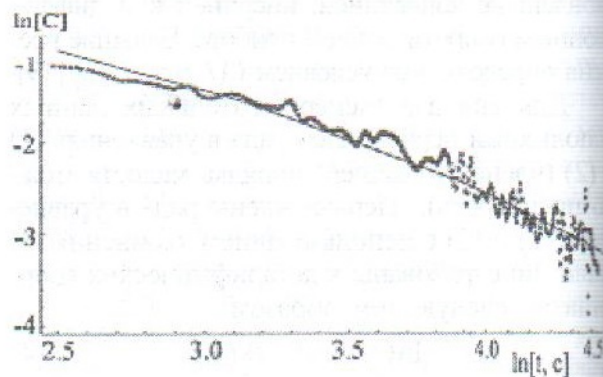


Рис. 2. Экспериментальные данные изменения концентрации метанола на границе зерна катализатора (точки), линейаризованные в логарифмических координатах, и уравнение (5) (линия). $y = 2.07 - 1.16x$, $k = 94.4$ %.

ВЫВОДЫ. В результате проведенных исследований установлено, что природа диффундирующего вещества существенно влияет на режим массопереноса в твердом пористом теле. На примере транспорта метана и метанола

зерне цеолитсодержащего катализатора показано, что массоперенос может осуществляться в обычном фиковском режиме (как для метана) или в аномально быстром супердиффузионном режиме (как для метанола). Кинетика массопереноса определяется временем удержания вещества в порах зерна катализатора. Для различных веществ время удержания является индивидуальным и может быть обусловленным геометрическими ограничениями в порах катализатора, а также процессами адсорбции на внутренней поверхности пор. Таким образом, дизайн пористой структуры катализатора в совокупности с подбором диффундирующих веществ позволяют повышать эффективность промышленных процессов за счет подержания протекания процессов транспорта в аномально быстром режиме.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИФУЗАТА НА РЕЖИМ ТРАНСПОРТА В ЗЕРНЕ ЦЕОЛИТВИСНОГО КАТАЛИЗАТОРА

А.О.Жох*, П.Е.Стрижак

Институт фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна
e-mail: al.zhok@gmail.com

Показано, що режим масопереносу в мезопористому цеолітвісному катализаторі одержання бутелеводнів з метанолу на основі цеоліту H-ZSM-5 та оксиду алюмінію зі співвідношенням цеоліту до оксиду алюмінію 1/1 визначається природою дифундуючої речовини. Встановлено, що транспорт метану перебігає в режимі звичайної фіківської дифузії, а транспорт метанола — в аномально швидкому супердифузійному режимі.

Ключові слова: метан, метанол, дифузія, цеоліт ZSM-5.

IMPACT OF DIFFUSATE NATURE ON TRANSPORT REGIME THROUGH ZEOLITE-CONTAINING CATALYST GRAIN

A.A.Zhokh*, P.E.Strizhak

L.V.Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine, prospect Nauki, 31, Kiev, 03028, Ukraine
e-mail: al.zhok@gmail.com

It is demonstrated that mass transfer regime through mesoporous zeolite-containing catalyst for

methanol conversion to olefins based on H-ZSM-5 zeolite and alumina with zeolite/alumina ratio 1/1 mass depends on the diffusate nature. It is investigated that methane transport occurs according to standard Fickian regime, whereas methanol transport occurs according to fast super-diffusive regime.

Key words: methane, methanol, diffusion, zeolite ZSM-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach // Phys. Reports. -2000. -339. -P. 1-77.
2. Podlubny I. Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation // Fract. Calc. Appl. Anal. -2002. -5, № 4. -P. 367-386.
3. Ciesielski M., Leszczynski J. Numerical simulations of anomalous diffusion // Comp. Meth. in Mechanics. -2003. -June 3-6. -P. 1-5.
4. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals // Phys. Rev. A. -1985. -32, № 5. -P. 3073-3083.
5. Paradisi P., Cesari F., Mainardi F., Tampieri F. The fractional Fick's law for non-local transport processes // Phys. A. -2001. -293. -P. 130-142.
6. Cazares-Ramirez R.-I., Espinoza-Paredes G. Time-fractional telegraph equation for hydrogen diffusion during severe accident in BWRs // J. King Saud Univ. -Sci. -2016. -28, № 1. -P. 21-28.
7. Hapca S., Crawford J.W., Macmillan K. et al. Modelling nematode movement using time-fractional dynamics // J. Theor. Biology. -2007. -248. -P. 212-224.
8. Zhokh A.A., Trypolskyi A.I., Strizhak P.E. An investigation of anomalous time-fractional diffusion of isopropyl alcohol in mesoporous silica // Int. J. Heat and Mass Transfer. -2017. -104. -P. 493-502.
9. Pachepsky Y., Benson D., Rawls W. Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective-dispersive equation // Soil Sci. Soc. Amer. J. -2000. -64. -P. 1234-1243.
10. Anderson A.N., Crawford J.W., McBratney A.B. On diffusion in fractal soil structures // Ibid. -2000. -64. -P. 19-24.
11. Bovei A., Gamarino M., Furno I. et al. Transport equation describing fractional Levy motion of suprathermal ions in TORPEX // Nucl. Fusion. -2014. -54, № 10. -P. 104009.
12. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.M. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization // ACS Catalysis. -2015. -5, № 3. -P. 1922-1938.
13. Жох А.А., Трипольский А.И., Стрижак П.Е. Двухмаршрутное превращение метанола в олефины на катализаторе H-ZSM-5/Al₂O₃ // Теорет. и эксперимент. химия. -2017. -53, № 2. -С. 121-127.

14. Пат. UA 103312. Пристрій для вимірювання параметрів масопереносу у твердих пористих тілах у проточному режимі / Стрижак П.Є., Трипольський А.І., Жох О.О. -Опубл. 2015.
15. Жох О.О., Стрижак П.Є. Виявлення аномальної дифузії метанолу у мезопористому силікагелі // Фізика і хімія тв. тіла. -2016. -17, №3. -С. 426–429.
16. Crank J. The mathematics of diffusion. -Oxford: Clarendon Press, 1975.
17. Metzler R., Klafter J. The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics // J. Phys. A: Math. Gen. -2004. -37. -P. 161–208.
18. Mainardi F. On some properties of the Mittag-Leffler function $E_{\alpha}(-t^{\alpha})$, completely monotone for $t > 0$ with $0 < \alpha < 1$ // Discr. Cont. Dyn. Sys. Ser. B. -2014. -19, № 7. -P. 2267–2278.
19. Liu J.Y., Simpson W.T. Solutions of diffusion equation with constant diffusion and surface emission coefficients // Drying Technol. -1997. -15, № 10. -P. 2459–2477.
8. Zhokh A.A., Trypolskyi A.I., Strizhak P.E. An investigation of anomalous time-fractional diffusion of isopropyl alcohol in mesoporous silica. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 2017. 104: 493.
9. Pachepsky Y., Benson D., Rawls W. Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective-dispersive equation. *Soil Sci. Soc. America J.* 2000. 64: 1234.
10. Anderson A.N., Crawford J.W., McBratney A.B. On diffusion in fractal soil structures. *Soil Sci. Soc. America J.* 2000. 64: 19.
11. Bovet A., Gamarino M., Furno I., Ricci P., Fasoli A., Gustafson K., Newman D.E., Sanchez R. Transport equation describing fractional Levy motion of superthermal ions in TORPEX. *Nucl. Fusion*. 2014. 54(10): 104009.
12. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.M. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *ACS Catalysis*. 2015. 5(3): 1922.
13. Zhokh A.A., Trypolskyi A.I., Strizhak P.E. Two-path conversion of methanol to olefins on H-ZSM-5/Al₂O₃ catalyst. *Theoret. and Exper. Chemistry* 2017. 53(2): 130.

REFERENCES

1. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys. Reports*. 2000. 339: 1.
2. Podlubny I. Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation. *Fract. Calc. Appl. Anal.* 2002. 5(4): 367.
3. Ciesielski M., Leszczynski J. Numerical simulations of anomalous diffusion. *Comp. Meth. in Mechanics*. 2003. June 3-6: 1.
4. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals. *Phys. Rev. A*. 1985. 32(5): 3073.
5. Paradisi P., Cesari F., Mainardi F., Tampieri F. The fractional Fick's law for non-local transport processes. *Phys. A*. 2001. 293: 130.
6. Cazares-Ramirez R.-I., Espinoza-Paredes G. Time-fractional telegraph equation for hydrogen diffusion during severe accident in BWRs. *J. King Saud Univ. -Sci.* 2016. 28(1): 21.
7. Hapca S., Crawford J.W., Macmillan K., Wilson M.J., Yong I.M. Modelling nematode movement using time-fractional dynamics. *J. Theor. Biology*. 2007. 248: 212.
14. Patent UA 103312. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I. Zhokh A.A. An equipment for mass transfer parameters measurements in solid porous media in flow regime. 2015.
15. Zhokh A.A., Strizhak P.E. An investigation of methanol anomalous diffusion in mesoporous silica. *Phys. and Chem. of Solid State*. 2016. 17(3): 426 [in Ukrainian].
16. Crank J. *The mathematics of diffusion*. (Oxford: Clarendon Press, 1975).
17. Metzler R., Klafter J. The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics. *J. Phys. A: Math. Gen.* 2004. 37: 161.
18. Mainardi F. On some properties of the Mittag-Leffler function $E_{\alpha}(-t^{\alpha})$, completely monotone for $t > 0$ with $0 < \alpha < 1$. *Disc. Cont. Dyn. Sys. Ser. B*. 2014. 19(7): 2267.
19. Liu J.Y., Simpson W.T. Solutions of diffusion equation with constant diffusion and surface emission coefficients. *Drying Technol.* 1997. 15(10): 2459.

Поступила 19.08.2017