

«ДЕНЬ НАУКИ» В ІНСТИТУТІ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ



18 листопада 2014 року в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України проведено «День науки», присвячений Всесвітньому Дню Науки.

Захід відкрив директор інституту академік НАН України С.В. Волков. У своїй доповіді «Про шляхи розвитку неорганічної хімії» він відзначив, що в сучасній неорганічній хімії досить чітко проглядаються такі головні вектори: хімія координаційних (комплексних) сполук; хімія твердого тіла; хімія «м'якої речовини» – розчинів, розплавів, рідкокристалічних сполук тощо. Четвертий вектор – фізико-неорганічна хімія формується завдяки впровадженню новітніх фізичних методів і пристроїв, які дозволяють реально працювати на рівні нанотехнологій. Загальною рисою вказаних напрямів є їх сучасна практична цінність для суспільства, зумовлена актуальними потребами людства в ефективних функціональних речовинах: лікувальних і діагностичних комплексних та супрамолекулярних препаратах; екобезпечних фотоактивних композитах; шаруватих наноструктурних, здатних до самоорганізації матеріалах з керованими електрофізичними, магнітними, оптичними властивостями; гібридних органо-неорганічних сорбентах, каталізаторах і т.ін. Важливим аспектом нанотехнологій є безвідходність, економічність, ресурсозбереження, можливість максимальної реалізації функцій кожного елемента багатокomпонентної системи. Академік НАН України С.В. Волков навів низку фундаментальних і прикладних результатів, одержаних вченими інституту в рамках досліджень у зазначених наукових напрямках.

Також в рамках заходу відбулась щорічна наукова конференція молодих учених Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, де було представлено 18 усних доповідей молодих вчених та аспірантів. Комісія Вченої ради інституту проаналізувала тематику робіт, науковий рівень доповідей, оформлення та подання результатів, вміння молодих дослідників вести дискусію тощо і подала пропозиції щодо відзначення і преміювання кращих доповідачів.

Перше місце за найкращу усну доповідь здобув **Олександр Єленіч** (відділ хімії твердого тіла) за результати синтезу, вивчення структурних особливостей і властивостей феромагнітних core/shell наноструктур на основі сполук зі структурою шпінелі.

Друге місце посіли **Владислав Суботін** (відділ фізико-неорганічної хімії), який досліджує комплексоутворення в системах $Re - Chal - Hal$, (де $Chal - S, Se$; $Hal - Cl, Br$), та **Лариса Грицай** (відділ електрохімії і технології неорганічних матеріалів), яка працює над проблемами прямого електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в розплавах на основі оксиду та хлориду кальцію.



Третє місце розділили **Гліб Репіч** (відділ хімії комплексних сполук) за дослідження структури, спектральних характеристик та протипухлинної активності π -комплексів $Pd(II)$, $Pt(II)$, $Ag(I)$, з аліловмісними тіосечовинами, **Євген Коломієць** (відділ мембранних і сорбційних матеріалів та процесів) за розробку композиційних органо-неорганічних сорбентів на основі гідратованих оксидів заліза і цирконію для вилучення сполук арсену з води, а також **Віктор Діамант** (відділ хімічного та інформаційного аналізу), який доповів про вельми успішні результати синтезу біс(саліцило)боратів літію, натрію, калію мікрохвильовим способом.

Захід завершився постерною сесією із 26 стендових доповідей, що представлялись протягом 2014 року на фахових міжнародних конференціях провідними вченими – співробітниками Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського.

За підсумками сесії перше місце присуджено **Івану Слободянюку** (відділ фотоелектрохімії і хімічних джерел струму), який узагальнив результати одержання графеноподібних матеріалів для електродів хімічних джерел струму, друге місце – **Ганні Шовковій** (відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук і матеріалів), яка охарактеризувала створені біологічно активні комплекси біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти з $3d$ -металами; третє місце – **Яну Довбію** (відділ фізико-неорганічної хімії) за синтез і з'ясування спектральних властивостей змішанолігандних фталоціанінових комплексів цирконію і гафнію з дегідрацетовою кислотою, а також **Олександрю Тупчієнку** (відділ альтернативної хімічної енергетики), який доповів про дизайн наноструктурних композиційних кобальтвмісних каталізаторів на основі мела міну та ХС-72.



ДЕНЬ НАУКИ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України



18 листопада 2014 р.

18 листопада, перше засідання

Початок о 10.00

Волков С.В., академік НАН України, директор ІЗХ НАН України - вступне слово та доповідь «О путях развития неорганической химии»

18 листопада, друге засідання

Початок о 10.40

Конференція молодих учених ІЗХ ім. В.І. Вернадського НАН України

Неорганічна хімія

Голова — **В.І. Пехньо**, член-кореспондент НАН України

- Денисенко** Ірина Миколаївна Відділ № 4 ПАЛАДІЙ-ПРОМОТОВАНИ РЕАКЦІЇ ФОРМУВАННЯ С-С ЗВ'ЯЗКУ ДЛЯ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ КЛАТРОХЕЛАТІВ Fe (II)
- Єленіч** Олександр Вікторович Відділ № 6 СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ CORE/SHELL НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ СПОЛУК ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ
- Куценко** Ірина Петровна Відділ № 2 РАЗНОЛИГАНДНЫЕ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ БИСФОСФОНАТОВ ПАЛЛАДИЯ (II)
- Мищенко** Артем Максимович Відділ № 5 СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ З АЛІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ У РОЗЧИНАХ ТА ТВЕРДОМУ СТАНІ
- Субботин** Владислав Владимирович Відділ № 4 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Re – Chal – Hal (ГДЕ Chal – S, Se; Hal – Cl, Br)
- Репіч** Гліб Геннадійович Відділ № 2 СТРУКТУРА ІН, ІЗС ЯМР СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ π -КОМПЛЕКСІВ Pd(II), Pt(II), Ag(I) З АЛІЛОВІСНИМИ ТІОСЕЧОВИНАМИ
- Суслів** Олександр Миколайович Відділ № 6 СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
- Вакаров** Сергій Васильович Відділ № 4 НОВИЙ СЕЛЕКТИВНИЙ Li-ПРОМОТОВАНИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСООТВОРЮЮЧИХ ЛІГАНДІВ НА ОСНОВІ 2,5-ПІРИДИНГІДРОКСАМОВИХ КИСЛОТ
- Діамант** Віктор Анатолійович Відділ № 12 СИНТЕЗ БІС(САЛЦИЛАТО)БОРАТІВ: ЛИТІО, НАТРИО, КАЛІО МІКРОХВИЛЬОВИМ СПОСОБОМ

18 листопада, третє засідання

Початок о 14.00

Електрохімія та фізична хімія

Голова — **Омельчук А.О.**, член-кореспондент НАН України

- Чабан** Марія Александровна Відділ № 9 НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА ДЛЯ СОРБЦИИ ЛИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД
- Погоренко** Юлія Володимирівна Відділ № 3 ПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ОСНОВІ ФТОРИДІВ ПЛЮМБУМУ (II) ТА СТАНУМУ (II)
- Крупеникова** Оксана Сергеевна Відділ № 8 КАТОДНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ Ni-Co ШПИНЕЛИ ДЛЯ ТОПЛИВОГО ЭЛЕМЕНТА СО ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ
- Оранский** Дмитрій Александрович Відділ № 4 3-МЕРКАПТОПРОПИЛАРЕНИ - АНКЕРНО-ЛИНКЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ
- Коломиец** Евгений Александрович Відділ № 9 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ЦИРКОНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА ИЗ ВОДЫ
- Кущий** Андрій Васильович Відділ № 8 ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ТИТАНОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ З РОДІЄВИМ ПОКРИТТЯМ ТА НА ТИТАНОВОМУ, РОДІЄВОМУ І ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДАХ В СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ
- Руденко** Олександра Станіславівна Відділ № 9 ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІО ТА ОКСИНИТРАТУ ВІСМУТУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ Cr (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ
- Грицай** Лариса Валеріївна Відділ № 3 ПРЯМЕ ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІО В РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ТА ХЛОРИДУ КАЛЬЦІО
- Ходькина** Марія Олегівна Відділ № 12 АНАЛІЗ АКТИВНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ РЕДЬКИ ЧЕРНОЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Постерна сесія доповідей за участі молодих вчених ІЗХ НАН України

на Конференціях 2014 року

(Фойє біля конференц-залу)

10.00 — 17.00

- Асаула** Виталий Николаевич Отдел № 4 ОПТИЧЕСКИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАПРИЛАТА КАДМИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА
- Бик** Сергій Володимирович Отдел № 10 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ МЕТОД КЕРОВАНОГО ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНІХ СПЛАВІВ W ТА Mo З МЕТАЛАМИ ТРИАДИ ЗАЛІЗА (Fe, Co, Ni)
- Довбій** Ян Михайлович Отдел № 4 СИНТЕЗ І СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ ФТАЛОЦІАНІНОВИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНІО І ГАФНІО З ДЕГІДРАЦЕТОВОЮ КИСЛОТОЮ
- Дурилін** Дмитро Олександрович Отдел № 6 СИНТЕЗ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ ТА ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$
- Кобиланська** Софія Дмитрівна Отдел № 6 ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТОВСТИХ ПЛІВОК ЛІТІЙ ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ "TAPE CASTING"
- Коваленко** Леонід Леонідович Отдел № 6 ВПЛИВ УМОВ НАНЕСЕННЯ НА МІКРОСТРУКТУРУ ПЛІВОК LIPON ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПИЛЕННЯ
- Коваленко** Леонід Леонідович Отдел № 6 ТИТАНАТ ЛАНТАНУ-ЛІТІО: ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ
- Крупеникова** Оксана Сергеевна Отдел № 8 КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
- Кущий** Андрій Васильович Отдел № 8 РОЗРОБКА ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ АНОДНОГО СИНТЕЗУ ПЕРСУЛЬФАТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВОДНЮ З ВОДИ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ
- Молотовська** Лілія Анатоліївна Отдел № 11 ФОРМУВАННЯ СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ПОВЕРХНІ ХРОМУ, МОЛБДЕНУ І ВОЛЬФРАМУ ІЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ КРЕМНІСВІСНИХ РОЗПЛАВІВ
- Панчишин** Тарас Миколайович Отдел № 8 ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ ШАРІВ НА ПРОТОНПРОВІДНИЙ-МЕМБРАНІ ВОДНЕВО-КИСНЕВОМУ ПАЛИВНОМУ ЕЛЕМЕНТІ
- Плутенко** Тетяна Олександрівна Отдел № 6 ПТКО ЕФЕКТ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $(1-x)BaTiO_3-xM_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (M = Li, Na, K)
- Плутенко** Тетяна Олександрівна Отдел № 6 ТВЕРДІ РОЗЧИНИ $(1-x)BaTiO_3-x(Li_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ З ЕФЕКТОМ ПТКО
- Погоренко** Юлія Володимирівна Отдел № 3 ПРОВІДНІСТЬ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ФТОРИДІВ СИСТЕМИ $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$
- Посох** Валерій Олегович Отдел № 10 СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ТЕПЛОБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
- Репіч** Гліб Геннадійович Отдел № 2 СТРУКТУРА ІН, ІЗС ЯМР СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ π -КОМПЛЕКСІВ Pd(II), Pt(II), Ag(I) З АЛІЛОВІСНИМИ ТІОСЕЧОВИНАМИ
- Слоболянко** Іван Александрович Отдел № 7 ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
- Слоболянко** Іван Александрович Отдел № 7 ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
- Соловйова** Катерина Дмитрівна Отдел № 6 ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ГЕКСАФЕРИТУ БАРИО М-ТИПУ
- Солопан** Сергій Олександрович Отдел № 6 СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ДЛЯ МЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ
- Суслів** Олександр Миколайович Отдел № 6 ОТРИМАННЯ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$
- Тупчиенко** Александр Сергеевич Отдел № 8 ДИЗАЙН НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА И ХС-72
- Шовковья** Анна Васильевна Отдел № 5 БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С 3d-МЕТАЛЛАМИ
- Шпак** Ілья Анатолійович Отдел № 7 ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И НИОБИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ
- Штоквиш** Ольгерд Александрович Отдел № 2 СИНТЕЗ ТА БУДОВА КОМПЛЕКСУ ЦИНКУ З ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ
- Янчевський** Олег Зігмундович Отдел № 6 СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМІЧНИХ І ТОВСТОПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Sc_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$, $ZrO_2-Sc_2O_3-Fe_2O_3$

Синтез, структурні особливості та властивості феромагнітних core/shell наноструктур на основі сполук зі структурою шпінелі

Єленіч Олександр Вікторович

Останнім часом особливий інтерес викликає використання магнітних нанорозмірних часток в медицині, зокрема, при діагностиці та лікуванні злоякісних пухлин методом гіпертермії (ГТ). Для медичного застосування сполуки зі структурою шпінелі (AFe_2O_4 де A - Mn, Fe, Co, Ni, Zn) повинні мати малі розміри, бути слабкоагломерованими, суперпарамагнітними та значно поглинати електромагнітне випромінювання, що характеризується величиною питомої енергії втрат SLP (Specific loss power). Цього можна досягти шляхом створення феромагнітних наночасток із core/shell структурою, де як «core» і «shell» можуть бути феромагнітні матеріали різних хімічних складів.

Тому метою даної роботи був синтез наночасток сполук зі структурою шпінелі (AFe_2O_4 де A - Mn, Fe, Co, Ni, Zn) осадженням з неводних розчинів; створення core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$, розробка магнітних рідин і дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

При синтезі наночасток AFe_2O_4 методом осадження із неводних розчинів, як вихідні реагенти використовували нітрати металів та діетиленгліколь. Після синтезу при температурі $220^\circ C$ відбувається утворення кристалічних слабкоагломерованих часток, зі структурою шпінелі, розміри яких не перевищують 2-8 нм та мають вузьке розподілення по розмірах.

Проведено синтез core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ з різною товщиною оболонки 1, 2.5 та 3.5 нм. Наночастинки Fe_3O_4 використовували як ядра, на які наносили покриття $CoFe_2O_4$ шляхом осадження з неводного розчину. Показано, що core/shell структур є кристалічними та слабкоагломерованими і характеризуються вузьким розподіленням по розмірах, розміри яких не перевищують 5-18 нм. Встановлено, що всі синтезовані наночастки при температурі 300 К характеризуються високим рівнем намагніченості насичення та низькими значеннями коерцитивної сили ($H < 20$ Oe). За результатами магнітних досліджень показано, що температури блокування (T_b, K) досліджених часток, знаходиться нижче кімнатних температур, а залежності намагніченості насичення від прикладеного магнітного поля описуються функцією Ланжевена, що вказує на їх суперпарамагнітні властивості.

Розроблені стабільні в часі магнітні рідини на основі водних розчинів агарози та синтезованих наночасток AFe_2O_4 і core/shell структур. Проведені дослідження величини питомої енергії втрат SLP та показано, що наночастки індивідуальних сполук AFe_2O_4 характеризуються низькими значеннями SLP. В той же час для core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ спостерігається значне підвищення величини SLP.

АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ РЕДЬКИ ЧЕРНОЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Ходыкина Мария Олеговна

Для расширения областей использования иммобилизованных растительных редокс-ферментов в различных практических приложениях особый интерес вызывают исследования механизмов электронного переноса между ферментом, подложкой и электродом, поскольку он определяет перспективность использования таких материалов в биоэлектрокатализе и в биосенсорике.

Целью настоящего исследования явилось определение знака носителя заряда и условий его изменения в системах ферментативных препаратов на основе оксидоредуктаз, иммобилизованных на подложках с различными кислотно-основными и редокс-свойствами методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ).

Исследован нативный и иммобилизованный на водонерастворимых подложках ферментативный препарат корнеплода редьки черной. В качестве подложки для иммобилизации фермента использованы неорганические материалы различного происхождения, природы и строения: бентонит (месторождение Дашуковка, Украина), модифицированный фосфат ионами бентонит, каолинит (Глуховецкое месторождение, Украина), аэросил – 300. В качестве субстратов-восстановителей для оценки пероксидазной активности применяли гидрохинон, тиосульфат натрия, субстрата окислителя – пероксид водорода. Методы исследования: ИК-спектроскопия, потенциометрическое титрование, спектроскопия электрохимического импеданса, спектрофотометрия. Установлено, что редокс-активностью иммобилизованного нативного фермента можно управлять применением подложек с электронной или протонной проводимостью, которые влияют на окислительные или восстановительные свойства вновь образованной системы. На основе метода оценки значений активного и реактивного сопротивлений, в области частот сдвига фазового угла на спектрах импеданса исследуемых систем возможна оценка влияния материала подложки на редокс-активность конечного композита и его стабильность во времени. Наличие электронной проводимости подложки будет приводить к инициации электронной проводимости иммобилизованного фермента. Обратное влияние будет оказывать подложка, обладающая высокой протонной проводимостью. Стабильность работы композита зависит от механизма адсорбции фермента и наличия конкурирующей адсорбции воды.

3-МЕРКАПТОПРОПИЛАРЕНЫ - АНКЕРНО-ЛИНКЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Оранский Дмитрий Александрович

Модификация углеродных материалов с целью изменения свойств поверхности материала, иммобилизации молекул, обладающих функциональными свойствами (каталитическими, сенсорными и др.) необходима для создания упорядоченных наноструктур, гибридных материалов – модифицированных электродов, селективных сорбентов и сенсоров. Если нет общих методов прямой химической модификации графитоподобных поверхностных структур, то есть возможность модификации этих поверхностей π -стекинговым взаимодействием с полициклическими ароматическими соединениями с образованием паркетоподобных фаз. В этом случае представляет интерес дизайн анкерно-линкерных соединений, содержащих анкерную группу полициклический арил, который связывается с углеродной поверхностью линкер-алкильной цепью для последующей иммобилизации целевого соединения. Такими соединениями являются (3-меркаптопропил)арены, ряд которых был синтезирован в ходе выполнения данной работы. Полученными соединениями модифицировали такие углеродные материалы как сажа, активированный уголь и атомно-гладкий графит. Исследованы сорбция на угле, сорбционные и электрохимические свойства полученных модифицированных материалов. Проведены исследования сканирующей туннельной микроскопии соединений на атомно-гладких поверхностях графита и золота. Такие соединения перспективны для получения тиол-содержащих углеродных материалов, способных к дальнейшей химической иммобилизации реакциями по тиольной группе, в частности, для иммобилизации электрокаталитически активных галоген-клатрохелатов в создании новых электродных материалов.

Синтез, структура та властивості тонких плівок $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, отриманих золь-гель методом

Суслов Олександр Миколайович

Тверді розчини $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) відносяться до так званих сегнетоелектриків-релаксорів. Ці сполуки характеризуються високою діелектричною проникністю (ϵ), якою можна керувати за рахунок прикладеного електричного поля. Тому матеріали на основі BZT можуть знайти застосування в різноманітних електрокерованих радіоелектронних пристроях, таких як нелінійні конденсатори (варактори), фазообертачі та ін. Використання BZT у вигляді плівок дозволяє суттєво зменшити розміри електронного компоненту, а також величини прикладеної напруги. Проте, процеси синтезу BZT з використанням золь-гель технології, а також їх вплив на властивості плівкового матеріалу вивчені недостатньо, що не дозволяє забезпечити високий рівень його функціональних характеристик.

Тому в роботі вивчали утворення твердих розчинів BZT при їх синтезі методом Печіні. При цьому хімічні перетворення досліджували методами ЯМР та ІЧ спектроскопії. Фазовий склад та структуру отриманих плівкових матеріалів вивчали за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу та електронної мікроскопії. Властивості плівкових наноструктур, нанесених на діелектричні підкладки Al_2O_3 визначали в мікрохвильовому діапазоні (10-15 ГГц).

На основі отриманих даних було запропоновано модель будови полімерних гетерометальних комплексів, які утворюються при взаємодії йонів металів з полімерною матрицею та забезпечують високий рівень хімічної гомогенності гелю. В роботі було встановлено вплив умов нанесення на морфологію, розмір зерен та товщину плівок. При нанесенні трьох шарів гелю на Al_2O_3 були отримані високощільні плівки BZT з товщиною, керованою в межах 100-400 нм та розміром зерна 10-50 нм. В НВЧ діапазоні (14 ГГц) отримані плівки BZT ($0,2 \geq x \geq 0,5$), в залежності від хімічного складу, демонстрували діелектричну проникність в межах $\epsilon = 200-500$, порівняно низькі діелектричні втрати ($\text{tg } \delta \sim 10^{-1}$) та нелінійність 5-10 %. Такі результати вказують на перспективність подальшої оптимізації плівкових структур на основі BZT з метою їх застосування в мікрохвильовому діапазоні.

Синтез біс(саліцилато)боратів: літію, натрію, калію мікрохвильовим способом

Діамант Віктор Анатолійович

Було виконано синтез біс(саліцилато)боратів літію, натрію, калію (LiBSB, NaBSB, KBSB) мікрохвильовим методом. Ці солі використовуються як проміжні продукти синтезу біс(оксалато)боратних та біс(саліцило)боратних солей відповідно з органічними катіонами. Методами термогравіметрії та рентенофазового аналізу визначено чистоту продуктів і характер домішок. Додатково підтверджено структуру сполук методами ІЧ-спектроскопії та ЯМР спектроскопії. Методом ІЧ-спектроскопії виявлено ефект комплексоутворення солей із амідними розчинниками. Вивчено розчинність синтезованих солей в неводних розчинниках, електропровідність отриманих електролітів і їх електрохімічну стійкість. На основі отриманих результатів зроблено припущення про можливість рекомендувати отримані електроліти для дослідження як компоненти електролітичних алюмінієвих конденсаторів. Запропоновані електроліти мають ряд суттєвих переваг. Літій біс(саліцилато)борат цікавий тим що може працювати не тільки з різними катодними електродними матеріалами, а й з типовим анодним матеріалом – графітом. Як показують електрохімічні дослідження ця сіль має пік окислення близько 4,3 В і складає конкуренцію зараз широко досліджуваному літій біс(оксалато)борату. Розчин біс(саліцило)борат калію в пропіленкарбонаті може бути застосований як електроліт для суперконденсатора.

ПРЯМЕ ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДИОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ТА ХЛОРИДУ КАЛЬЦІЮ

Грицай Лариса Валеріївна

В даному повідомленні представлені результати досліджень прямого електрохімічного відновлення диоксиду цирконію з розплавів потрійних систем $\text{CaO-CaCl}_2\text{-MCl}$ (де $\text{M} = \text{Na, K}$). Однією з необхідних умов реалізації даного процесу є наявність підходящої розплавленої електролітної композиції, що містить достатню кількість розчиненого оксиду кальцію (магнію) або лужного металу для забезпечення відновлення оксиду тугоплавкого металу та розряду аніонів кисню на аноді.

Методами ізотермічного насичення, термічного та рентгенофазового аналізів визначено рівноважний вміст оксиду кальцію в політермічних розрізах потрійних систем $\text{CaO-(CaCl}_2\text{-MCl)}_{\text{евт.}}$, де $\text{M} = \text{Li, Na, K}$. Показано, що рівноважний вміст оксиду кальцію в розплавах системи $\text{CaO-CaCl}_2\text{-LiCl}$ набагато вищий, ніж в аналогічних розплавах потрійних систем $\text{CaO-CaCl}_2\text{-MCl}$ ($\text{M} = \text{Na, K}$), причому при більш низьких температурах. Легкоплавкі композиції систем $\text{CaO-CaCl}_2\text{-MCl}$ (де $\text{M} = \text{Li, Na}$) можуть бути рекомендовані в якості розплавів-електролітів для відновлення диоксиду цирконію.

Вивчена поведінка диоксиду цирконію в розплавах систем $\text{CaCl}_2\text{-MCl-CaO}$ (де $\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Встановлено, що розчинність ZrO_2 тим вища, чим більша кислотна сила розплаву-розчинника. Отримані залежності можуть бути використані для контролю за вмістом диоксиду цирконію в розплавленому електроліті при електрохімічному отриманні цирконію.

Вперше в практиці прямого електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів, зокрема диоксиду цирконію, використано рідкі галієві катоди. Завдяки великій різниці температур кристалізації розплаву-електроліту (понад $550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$) та галієвого катоду ($30\text{ }^\circ\text{C}$), а також різниці питомих ваг розплаву-електроліту ($<3,0$), галію ($5,91$) та цирконію ($6,5\text{ г/см}^3$) цирконій, що відновився, легко відокремлюється від оксидно-хлоридної суміші та галію.

Визначено, що при використанні розплавів потрійної системи $\text{CaO-CaCl}_2\text{-NaCl}$ ступінь вилучення цирконію в інтервалі густин струму $0,3\text{-}1,2\text{ А/см}^2$ та температур $600\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ складає не менше 75% . Цирконій вилучається у вигляді порошку (середній розмір часток $0,01\text{-}0,03\text{ мм}$), містить не менше $99,9\text{ мас.}\%$ цирконію. Галій у вилученому цирконії не виявлено.

Провідність твердих розчинів гетеровалентного заміщення на основі фторидів свинцю (II) та стануму (II)

Погоренко Юлія Володимирівна

Композиції на основі фторидів свинцю (II) та олова (II) мають унікальні електрофізичні характеристики, що забезпечує їм перспективу практичного використання в електрохімічних пристроях різного призначення. Для створення таких пристроїв необхідна інформація про взаємозв'язок між складом та провідністю сполук, рекомендованих в якості твердих електролітів.

У даному повідомленні представлені результати досліджень транспортних властивостей твердих розчинів гетеровалентного заміщення в системах $KYF_4 - PbF_2$ та $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$.

Методом РФА встановлено, що однофазні тверді розчини в системі $KYF_4 - PbF_2$ утворюються при вмісті KYF_4 від 47 до 69 мол. %. Аніонна провідність синтезованих сполук при температурах вищих за 550 К істотно більше провідності фториду свинцю β -модифікації. Виявлено, що зі збільшенням вмісту KYF_4 в синтезованих фазах провідність в високотемпературній області ($T > 550$ К) зростає, а енергія активації зменшується. Отримані значення енергій активації і залежність від концентрації гетеровалентних катіонів-замісників (K^+ та Y^{3+}) дають підстави вважати, що переважаючим внеском у провідність синтезованих фаз є міжвузловий рух іонів фтору. На користь цього свідчать також результати ЯМР ^{19}F спектроскопії та результати оцінки чисел переносу іонів фтору.

У системі $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ тверді розчини зі структурою β - $PbSnF_4$ утворюються в інтервалі концентрацій YF_3 , мол.% $0 \div 0,17$. Встановлено, що при незначному ($x \leq 0,03$) заміщенні іонів Pb^{2+} іонами Y^{3+} електропровідність синтезованих зразків сполук $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ менша (майже на порядок величини) за провідність $PbSnF_4$. Зразок складу $Pb_{0,91}Y_{0,09}SnF_{4,09}$ має приблизно однакові із стехіометричною сполукою $PbSnF_4$ значення провідності у високотемпературній області. В міру подальшого зростання вмісту трифториду ітрію ($x \geq 0,1$) електропровідність зростає. Найбільшим значенням іонної провідності характеризується зразок складу $Pb_{0,87}Y_{0,13}SnF_{4,13}$, який у високотемпературній області має провідність на порядок величини більшу, ніж у $PbSnF_4$. Методом Хебба-Вагнера виконана оцінка чисел переносу іонів фтору. В дослідженому інтервалі температур електронна провідність синтезованих сполук на 2-2,5 порядки величини менша за йонну.

Синтез та дослідження комплексів лантанідів з алілацетоацетатом у розчинах та твердому стані

Міщенко Артем Максимович

Завдяки своїм унікальним оптичним властивостям координаційні сполуки лантанідів з β -дикарбонільними сполуками знаходять широке застосування у багатьох галузях науки і техніки. В той же час актуальною задачею є синтез та дослідження нових комплексів лантанідів з лігандами, що містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, оскільки такі комплекси є перспективними вихідними речовинами для створення однорідних за хімічним складом металополімерів.

Об'єктом даного дослідження є комплекси Pr, Nd, Sm, Ho, Er та Tm з ненасиченим β -кетоестером алілацетоацетатом (2-пропеніл-3-оксобутаноатом). Дослідження проводилось у водних розчинах та у твердому стані з використанням ряду фізико-хімічних методів: ІЧ-, електронна та люмінесцентна спектроскопія, термічний та елементний аналіз, електронна мікроскопія.

Встановлено склад та будову комплексів. Показано вплив електронної будови іону металу на стійкість комплексів, їх спектральні властивості та характер зв'язку метал-ліганд.

Електрохімічний метод керованого формування електрокаталітичних наноструктурованих сплавів W та Mo з металами тріади заліза (Fe, Co, Ni)

Бик Сергій Володимирович

Електрохімічне формування сплавів із керованим вмістом тугоплавкого металу (W та Mo) відкриває широку перспективу для отримання матеріалів із заданими різноманітними властивостями: захисними, магнітними, електрокаталітичними. Для отримання широкого спектру сплавів із різним складом та структурою було вирішено використовувати розроблений у ІЗНХ НАН України полілігандний цитратно-пірофосфатний електроліт. Введення в електроліт пірофосфатного комплексу та відновлювачів, підвищує вміст тугоплавкого металу у сплаві та зменшує кількість неметалевих включень (O, P, S, C), що також знижує тріщинуватість та покращує структурну однорідність сплаву. Висока корозійна стійкість отримуваних сплавів у лужному середовищі, а також їх електрокаталітична активність щодо реакції електроокиснення етанолу відкриває можливість розробки електрокаталізаторів для паливних елементів, які могли б стати заміною більш дорогим каталізаторам на основі благородних металів. Найкращих результатів електрокаталізу досягнуто для сплавів Ni-W, визначено оптимальні концентрації електроліту для отримання максимального ефекту електрокаталізу: 1,8-2,2 моль·л⁻¹ у 1 молярному розчині KOH. Встановлено залежності структури та властивостей покриттів від вмісту тугоплавкого металу та умов осадження. Наприклад, при вмісті W чи Mo більше 16% (мас.) сплави тріади заліза мають підвищену корозійну стійкість та електрокаталітичну активність, що пояснюється утворенням інтерметалідних сполук. Знайдено, що зниження рН у цитратно-пірофосфатних електролітах дає можливість осаджувати сплави, що містять більше 50 % (мас.) тугоплавких металів (Ni-W, Fe-Mo).

Комплексообразование в системах Re – Chal – Hal (где Chal – S, Se; Hal – Cl, Br)

Субботин Владислав Владимирович

Проведено систематическое исследование взаимодействия оксида рения(VII) с неводными средами галогенидов халькогенов.

Установлено, что при температуре синтеза 200°C в средах S₂Cl₂, S+S₂Cl₂, Se+S₂Cl₂, Se₂Cl₂, S+Se₂Cl₂, S₂Cl₂ +Se₂Cl₂, S₂Br₂, S+S₂Br₂, S+Se₂Br₂ образуются трехъядерные кластерные халькогенгалогенидные комплексы рения (V) типа Re₃Chal₇Hal₇, которые согласно данным рентгеноструктурного анализа построены из ионных пар [Re₃(m₃-Chal)(m-Chal₂)₃Hal₆]⁺ Hal⁻ (где Chal – S, Se; Hal – Cl, Br). Монохалькогенгалогенидные кластеры имеют ось симметрии третьего порядка, проходящую через центр треугольного кластера Re₃ (перпендикулярно его плоскости), а также через анион и «шапочный» лиганд m₃-Chal²⁻, находящиеся, соответственно, над и под плоскостью треугольного металлоостова. Остальные шесть атомов халькогенов образуют три перхалькогенидных мостика m-Chal₂²⁻, расположенные по одному атому халькогена с каждой стороны плоскости треугольника Re₃, другие три атома располагаются над этой плоскостью, образуя полость для анионов (Cl⁻, Br⁻), вторично связанных с ними. Шесть атомов галогенов – концевые.

Гетерохалькогенгалогенидные кластеры, в которых зафиксирована совместная координация атомов рения атомами серы и селена, из-за изоморфного замещения части атомов серы в перхалькогенидных мостиковых лигандах на селен, теряют ось симметрии. Среднее расстояние Re–Re в соединениях от 2,693 до 2,701 Å, что соответствует одинарной связи металл–металл. Координационное число для рения равно 9.

Продукты синтеза при 100°C предположительно представляют собой биядерные комплексы с галогенидными, халькогенидными, полихалькогенидными лигандами и молекулами дигалогенидов селена в качестве лигандов.

Изучены ИК- и КРС- спектроскопические свойства полученных соединений. Используя фрагментарный подход, выполнена интерпретация спектров. Для трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов спектроскопия подтверждает предполагаемую структуру, в которой присутствуют связи металл-металл (280-295 см⁻¹), металл-халькоген (180, 215, 245-270, 345-390 см⁻¹), металл-галоген (100-185, 210-220, 300-320 см⁻¹ (в хлоридах) и 115, 230 см⁻¹ (в бромидах)) S–S (460- 560 см⁻¹), Se–Se (240-260 см⁻¹).

Исследованы каталитические свойства трехъядерного тиохлорида Re₃S₇Cl₇ и некоторых его производных в реакции гидрирования *m*-нитробензойной кислоты (*m*-НБК) в *m*-аминобензойную (*m*-АБК) в водных и диметилформамидных растворах.

КАТОДНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ Ni- Co ШПИНЕЛИ ДЛЯ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА СО ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Крупенникова Оксана Сергеевна

Процесс создания эффективного и не дорогостоящего катализатора остается актуальным и востребованным. Существует множество эффективных катализаторов электрохимического восстановления кислорода в топливных элементах. Наиболее востребованные и имеющие коммерческий интерес являются катализаторы с платиной и ее группы металлами. Для удешевления стоимости идет непрерывный поиск соединений и добавочных компонентов для создания катализатора, удовлетворяющего потребности энергетической промышленности. Так особый интерес уделяется углеродным нанотрубкам и соединениям 3d металлов со структурой не стехиометричной шпинели. Ранние исследования катодов топливных элементов, изготовленных из шпинелей, обеспечивали хорошие характеристики. Для повышения электропроводимости шпинелей, при создании катодов дополнительно наносили шпинель на углеродную матрицу. Введение добавок серебра в состав катода также положительно влияло на скорость электрохимического восстановления кислорода. Синтез катализаторов проводили двумя методами на основе нитратов Co, Ni и Ag в смеси с УНТ и последующей высокотемпературной обработкой. Наличие лимонной кислоты во втором методе отличало его от первого. В процессе синтеза также были получены композиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе кобальт-никелевой шпинели, окисленных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), допированных серебром. Исследование рабочих катализаторов осуществлялось с помощью рентгенофазового анализа, растрового электронного микроскопа РЭМ-101 и электрохимически на потенциостате ПИ-50-1.1 в растворе 1М КОН на «плавающем» газодиффузионном электроде в электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при температуре 20°C. Эффективность разложения пероксида водорода синтезированными катализаторами была исследована волюметрическим анализом. Из полученных результатов следует, что группа катализаторов, синтезированных по первому методу является более активными в реакции электрохимического восстановления кислорода и в реакции диспропорционирования пероксида водорода. В реакции электрохимического восстановления кислорода наибольшую активность проявляют катализаторы $\{2\text{Co}:1\text{Ni}\}+\text{Ag}(i)$ и $\{2\text{Co}:1\text{Ni}\}$. Катализаторы с соотношением металлов $\text{Co}:\text{Ni} = 2:1$ близким для получения шпинели имеют более высокую активность по сравнению с катализаторами с соотношением $\text{Co}:\text{Ni} = 1:1$, а большее количество УНТ, превышающее 40%, приводит к сокращению количества активных центров из-за уменьшения общего содержания компонента кобальт-никелевой шпинели. Наличие серебра в составе катализатора существенно влияет на активность лишь в случае нанесения нитрата серебра на поверхность уже готового катализатора. Данные волюметрического анализа реакции разложения H_2O_2 показывают, что катализаторы, содержащие УНТ в количестве 80% и с соотношением металлов $\text{Co}:\text{Ni} = 2:1$ увеличивают скорость разложения. Также отмечено, что группа катализаторов синтезированных без добавления лимонной кислоты проявляет большую активность. Следовательно комбинирование катализаторов, которые проявляют наибольшую активность в электрохимическом восстановлении кислорода и каталитическом разложении пероксида водорода сможет способствовать созданию эффективной каталитической системы. Среди синтезированных катализаторов, полученных по первому методу, для активной массы воздушного электрода топливного элемента рекомендуется комбинирование $\{2\text{Co}:1\text{Ni}\}$ и $\{\text{УНТ}(80\%)+ (2\text{Co}:1\text{Ni}:1\text{Ag}(s))\}$ как 1:1.

Оптические композиты каприлатов металлов с нано- и гетеронаночастицами Ag и Au

Асаула Виталий Николаевич

В последнее время исследовательский интерес в области нанотехнологий сконцентрирован на разработке новых функциональных, в том числе оптических, композитов, содержащих наночастицы благородных металлов. Под действием световой волны в наночастицах золота и серебра возникает так называемый поверхностный плазмонный резонанс (ППР), который приводит к появлению разнообразных нелинейно-оптических эффектов. Оптические нанокompозиты с металлическими наночастицами перспективны как материалы для нанофотоники. Наночастицы серебра были синтезированы в мезофазе каприлата кадмия путем восстановления ионов серебра при температуре существования мезофазы (98 – 165° С). При охлаждении расплава получали жидкокристаллические стекла каприлата кадмия с наночастицами серебра. Концентрацию ионов серебра варьировали от 0,1 до 8,0 мол.%. Полученные образцы исследовали методами электронной спектроскопии и электронной просвечивающей микроскопии. Показано, что варьирование концентрации ионов серебра приводит к увеличению среднего размера наночастиц серебра от 14 нм до 20 нм, о чем свидетельствует красный сдвиг положения максимума полосы плазмонного резонанса от 410 до 450 нм. Методом электронной просвечивающей микроскопии установлено, что наночастицы серебра равномерно распределены по матрице и имеют сферическую форму. Получены темплатным методом оптические композиты на основе ионной ЖК матрицы с наночастицами золота. Для синтеза использовали бинарные ЖК системы Cd, M // C₈H₁₅O₂, где M = Li, Na, K, Mg, Zn, Cd, Pb, эквимолярного состава. Наночастицы золота получали восстановлением тетрахлороаурата (III) водорода (HAuCl₄•3H₂O) в ЖК расплаве. При охлаждении ЖК расплава, содержащего наночастицы золота, получали стекла цвета бордо, которые исследованы с помощью электронной спектроскопии. Показано, что катионный состав ЖК матрицы оказывает влияние на оптические характеристики полученных мезоморфных стекол. Так, с увеличением радиуса и заряда катиона металла второго компонента в бинарной системе на основе каприлата кадмия полоса ППР наночастиц золота смещается в длинноволновую область спектра. Синтезированы гетеронаночастицы Au-Ag в расплавах каприлата кадмия методом совместного восстановления ионов металлов. Полученные образцы исследовали методами электронной спектроскопии и просвечивающейся электронной микроскопии. Установлено, что средний размер гетеронаночастиц варьируется от 10 до 12 нм. Показано, что уменьшение концентрации наночастиц Ag при постоянной концентрации наночастиц Au приводит к длинноволновому сдвигу ППР, что может свидетельствовать о формировании наночастиц Au-Ag типа сплава.

Порівняльні дослідження анодних процесів на титанових електродах з родієвим покриттям та на титановому, родієвому і платиновому електродах в сірчаноокислих розчинах

Куций Андрій Васильович

Одержання корисних, комерційно привабливих анодних продуктів при катодному виділенні водню з води дозволить значно підвищити економічну ефективність даного методу одержання водню. Тому метою даної роботи була розробка процесу анодного синтезу персульфатів, який міг би здійснюватись з високим виходом за струмом одночасно з катодним виділенням водню. Для розробки ефективного і високорентабельного процесу одержання персульфатів анодним окисленням сульфатів необхідні недорогі і корозійно стійкі аноди, які достатньо активні в даному електродному процесі і мають достатньо високу перенапругу виділення кисню. Нами розроблені титанові електроди з родієвим покриттям і виконані порівняльні дослідження закономірностей анодних процесів в сірчаноокислих розчинах на таких і на титановому, родієвому і платиновому електродах. Морфологію поверхні підготовлених електродів дослідили за допомогою скануючого електронного мікроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope). Розміри окремих утворень на поверхні родієвого покриття, помітних при збільшенні в 10000 разів, склали 0.83-1.6 мкм, причому поверхня таких утворень також була розвиненою, що свідчить про мікро- і наноструктурованість поверхні одержаного покриття. Збільшення густини струму та тривалості осадження приводило до утворення покриттів з більш розвиненою поверхнею, але напруженіших і крихкіших. При порівнянні закономірностей анодного виділення кисню з розчину сірчаної кислоти на титанових електродах з родієвим покриттям і на платинових електродах з гладкою поверхнею з'ясували, що перенапруга виділення кисню на модифікованих титанових електродах значно більша (на 864 мВ при густині струму 100 mA/cm^2 і температурі $55 \text{ }^\circ\text{C}$), ніж на платині, що й потрібно для одержання персульфатів з високим виходом за струмом. Проведені дослідження показали, що застосування титанових електродів з електролітичним родієвим покриттям для електролізу кислого розчину сульфату амонію з добавкою роданіду амонію при температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$ дає можливість отримувати персульфат амонію з виходом за струмом 85 %.

Композиционные органо-неорганические сорбенты на основе гидратированных оксидов железа и циркония для удаления соединений мышьяка из воды

Коломиец Евгений Александрович

Обеспечение населения качественной питьевой водой делает актуальными исследования в области разработки новых, селективных по отношению к ионам мышьяка сорбентам.

В настоящей работе на основе органического анионита Dowex SBR-P и гидратированных оксидов циркония (IV) и железа (III) синтезированы композиционные органо-неорганические ионообменные материалы и изучены их сорбционные свойства по отношению к анионам мышьяка (V).

Исходную ионообменную смолу Dowex SBR-P импрегнировали растворами FeCl_3 и ZrOCl_2 в соотношении 1:1, а также их смесью, затем промывали небольшим количеством дистиллированной воды, обрабатывали раствором NH_3 и выдерживали сутки при периодическом перемешивании. Гранулы ионообменного материала отфильтровывали, отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянного веса.

Найдено, что введение в органическую матрицу гидратированных оксидов циркония (IV) и железа (III) дает возможность композиционным сорбентам эффективно извлекать ионы мышьяка (V) не только из щелочных и нейтральных, но и из области кислых растворов.

Обнаружено, что композиционные сорбенты обладают вдвое большей сорбционной емкостью по сравнению с исходной ионообменной смолой.

Показано, что регенерацию сорбентов можно проводить растворами гидроксида натрия и хлорида натрия, при этом происходит восстановление до 100% емкости, что позволяет их использовать в многоцикловых режимах эксплуатации.

Проведенное исследование показало возможность значительного улучшения сорбционных свойств анионита SBR-P по отношению к ионам As (V) за счет введения в полимерную матрицу неорганических сорбционно-активных компонентов – гидратированных оксидов циркония и железа.

Полученные данные показывают перспективность использования композиционных сорбентов для процессов удаления мышьяка из природных вод.

Разнолигандные и гетерометаллические комплексы на основе бисфосфонатов палладия(II)

Куценко Ирина Петровна

Важной задачей координационной химии является установление условий образования, состава, строения, физико-химическая характеристика новых гетерометаллических и разнолигандных комплексов палладия(II) с бисфосфоновыми кислотами. Координационные возможности анионов бисфосфоновых кислот обуславливают возможность образования гетерометаллических комплексов при сочетании в одном комплексном соединении биологически активного лиганда с ионами палладия и других металлов. Также представляло интерес исследование образование разнолигандных комплексов Pd(II) с бисфосфоновыми кислотами, отличающимися по химической природе и образующими с Pd(II) комплексы различного строения, и аминокислотами глицином (Gly) и аспарагином (Asn) при физиологической концентрации (0,15 моль/л) анионов хлора. Синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, в том числе PCA, гетерометаллические комплексы Pd(II)/Ca(II), Pd(II)/Sr(II) и Pd(II)/Ba(II) с ОЭДФ. Полученные комплексы имеют близкое строение: три координационные центра палладия(II) объединены в трехядерный каркас тремя молекулами ОЭДФ. Атомы палладия(II) образуют почти правильный треугольник с расстояниями Pd...Pd 3,698 Å, близкими к аналогичным расстояниям в карбоксилатных комплексах палладия(II). Атомы палладия(II) имеют искривленное плоско-квадратное координационное окружение, сформированное атомами кислорода фосфоновых групп двух молекул ОЭДФ с замыканием двух шестичленных (Pd-O-P-C-P-O) металлоциклов. Полиэдры CaO₈, SrO₈, BaO₈ сформированы восемью атомами кислорода, из которых - два O(P) фосфоновых групп двух разных молекул ОЭДФ и шесть O(w) молекул воды. Два атома кальция связаны друг с другом двумя мостиковыми молекулами воды при образовании биметаллического четырехчленного (Ca-O(w)-Ca-O(w)) кольца (Ca...Ca 4,152 Å). В кристаллической структуре катионы [(4H₂O)Ca(2H₂O)Ca(4H₂O)]⁴⁺ объединяют анионы [Pd₃{O₃PC(OH)(CH₃)PO₃}₃]⁶⁻ в стопки, которые формируют каркасную 3d структуру. Исследовано взаимодействие в системах Pd(II)-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) - (Gly), Pd(II)-аминоэтилидендифосфоновая кислота (АЭДФ) - (Gly), Pd(II)-1-гидрокси-2(1H-имидазол-1-ил)этилиден]дифосфоновая кислота (золедроновая, Zol) - (Gly) и Pd(II) - (ОЭДФ) - (Asn) в 0,15 моль/л KCl. На основании данных рН-потенциометрии, электронной (ЭСП) и спектроскопии ЯМР систем Pd(II)-ОЭДФ-Gly=1:1:1, Pd(II)-АЭДФ-Gly=1:1:1 и Pd(II)-Zol-Gly=1:1:1 установлено образование разнолигандных комплексов. В полученных разнолигандных комплексах Gly координирован к палладию(II) бидентатно атомами азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы; ОЭДФ - бидентатно двумя атомами кислорода фосфоновых групп; АЭДФ – бидентатно атомами азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы; Zol – монодентатно атомом азота имидазольного кольца. По данным рН-потенциометрии, ЭСП и спектроскопии ЯМР системы Pd(II)-ОЭДФ-Asn=1:1:1 доказано образование разнолигандных комплексов с различным способом координированным Asn. В зависимости от рН в разнолигандных комплексах выявлена координация Asn к палладию(II) атомами азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы или двумя атомами азота амино- и амидогрупп.

Новий селективний Li-промотований синтез комплексоутворюючих лігандів на основі 2,5-піридингідроксамових кислот

Вакаров Сергій Васильович

Саф'янова Інна Сергіївна

Гідроксамові кислоти завдяки хелатоутворюючим властивостям, здатності до утворення різних типів хелатних, поліядерних та супрамолекулярних комплексів, їх важливій ролі в транспортуванні та накопиченні заліза в біологічних системах (ферохроми, сидерофори) набули важливого значення в аналітичній хімії, в технології збагачення руд, та в останні роки стали популярними об'єктами дослідження біонеорганічної та супрамолекулярної хімії, в якості біологічно активних речовин, біоміметиків та лігандів для створення супрамолекулярних поліядерних систем, насамперед, металокраунів. Для синтезу нових металокраунів та проведення досліджень їх біологічної активності нам необхідно було синтезувати 5-заміщенні 2-піридингідроксамові кислоти, 2,5-піридиндігідроксамову кислоту та ізомерні моногідроксамові кислоти. Однак реакція діетилового ефіру 2,5-піридингідроксамової кислоти з гідроксиламіном, незважаючи на різну реакційну здатність карбонільних груп, не призводить до піридинмоногідроксамових кислот та продуктів їх гідролізу. Тому перед нами постала задача селективної активації карбонільних груп. Як відомо, катіонами металів, враховуючи наявність хелатоутворюючого вузла, утвореного атомом Нітрогену піридинового кільця та карбоксилатними атомами Оксигену в 2 положенні, тому ми припустили можливість селективної активації карбонільних груп при координації "жорсткими" йонами металів (Li^+ , Zn^{2+}). Дійсно, при реакції естеру 2,5-піридиндикарбонової кислоти з сіллю цинку в неводному середовищі досить швидко з високим виходом утворюється цинковий комплекс. В присутності сильної основи в середовищі піридину швидко та з високими виходами утворюється цільова моногідроксамова кислота. Реакція завершується за 15-20 хвилин, що свідчить про надзвичайно високу ефективність даної системи. Таку ефективність можна пояснити утворенням супернуклеофільного координованого гідроксиламініат-аніону в реакційній суміші. Слід відмітити, що наявність координуючої групи в орто-положенні прискорює реакцію, але навіть при відсутності додаткових координуючих груп утворення гідроксамових кислот проходить ефективніше, ніж при використанні стандартних реагентів (розчину гідроксиламіну в спирті або в присутності гідроксидів натрію чи калію). Таким чином, нами було розроблено надзвичайно ефективний реагент для гідроксиламінування естерів.

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА ДЛЯ СОРБЦИИ ЛИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Чабан Мария Александровна

В настоящей работе исследована избирательность к ионам лития композиционных оксидных неорганических материалов, полученных с применением метода направленного термического синтеза. Для этого на стадии синтеза в диоксид титана вводили диоксид марганца (высокоселективный компонент), насыщали ионами лития, после чего следовала направленная термическая обработка. В результате такой термообработки неорганические оксидные матрицы приобретают ион-ситовые свойства в результате направленного структурирования за счет конденсационных процессов. Удаление ионов лития из таких материалов замещением протонами приводит к возникновению у неорганического ионита селективности к вводимому при синтезе иону. Полученные результаты показывают, что иониты на основе TiO_2 - MnO_2 , синтезированные методом термического апплицирования при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и $600\text{ }^\circ\text{C}$, проявляют высокую селективность при поглощении ионов лития на фоне других катионов. Данный метод синтеза позволяет получать мезопористые материалы, которые характеризуются высокими коэффициентами распределения лития как при индивидуальной сорбции, так и при сорбции из морской воды. Сорбция ионов лития и натрия данными образцами в области малых концентраций описывается изотермой Ленгмюра, что позволяет вычислить константы, описывающие энергию взаимодействия ионита и катиона, и оценить селективность материалов по этому параметру. Избирательный характер сорбции синтезированных ионитов подтверждает образование шпинельной структуры с полостями, доступными только для ионов лития.

ОСОБЛИВОСТІ КООРДИНАЦІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИХ ГІДРАЗОНІВ ТА ТІОСЕЧОВИН В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Репіч Гліб Геннадійович

Модифікація гідразонів та тіосечовин шляхом введення функціональних груп відкриває нові можливості при розробці стратегії синтезу комплексів прогнозованої будови, перспективних для застосування в різних галузях науки та техніки. Зацікавленість до їх синтезу обумовлена можливістю їх застосування як каталізаторів, аналітичних реагентів, пестицидів та компонентів лікарських засобів. Геометрія розташування функціональних груп (C=O), (C=S), (C=N), (OH), (CH=CH₂), (Py) в цих сполуках сприяє формуванню моно-, бі- та поліядерних металохелатів з різним способом координації лігандів, що обумовлює різноманітні фізико-хімічні властивості комплексів. Нами вивчені особливості координації гетарилгідразонів та алілтіосечовин в комплексах з іонами та перехідних (Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Ag⁺) металів методами РСА, ІЧ, ЕСП, РФС та ЯМР 1H (13C) спектроскопії. Розроблено методики синтезу моно- та біядерних комплексів, координаційних 1D і 3D полімерів та π-комплексів. Показано, що введення додаткових донорних функціональних груп в молекули тіосечовин та гідразонів збільшує дентатність ліганду, пришвидшує перехід його в іншу таутомерну форму та зумовлює утворення поліядерних або поліморфних структур. Натомість, «збіднені» функціональними групами тіосечовини, що містять алільний фрагмент, здатні утворювати π-комплекси. Розроблено методики синтезу моноядерних комплексів Ni(II) з октаедричною та плоскочватратною формою координаційного вузла. Встановлено, що перехід похідних тіосечовин в тіольну таутомерну форму сприяє утворенню плоскочватратного координаційного вузла іоном Ni²⁺, а тіольна таутомерна форма забезпечує формування октаедричних комплексів Ni(II).