

**Конференція молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України,  
з нагоди 80-річного ювілею академіка НАН України**

**С.В. Волкова**

**17 листопада 2015 р.**

початок о 10<sup>00</sup>

*Неорганічна хімія*

Головуючий: член-кор. НАН України Пехньо В.И.

1. **Іваха** Надія Борисівна (Отдел № 5) Нові  $\beta$ -дикарбонільні комплекси і металополімери Nd(III) та Er(III), які випромінюють в ІЧ-області
2. **Субботин** Владислав Владимирович (Отдел № 4) Синтез и каталитическая активность новых халькогенгалогенидов рения
3. **Репіч** Гліб Генадієвич (Отдел № 2)  $\pi$ -Координаційні сполуки Pd(II), Pt(II) як потенційні замітники цисплатину та його аналогів
4. **Суслов** Олександр Миколайович (Отдел № 6) Об'ємні та плівкові матеріали на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$
5. **Довбій** Ян Михайлович (Отдел № 4) Синтез бета-дикарбонільних сполук з ненасиченим хромофорним ланцюгом та їх комплекси з фталоціаніном цирконію
6. **Ліньова** Божена Олександрівна (Отдел № 6) Синтез літійпровідних товстих плівок зі структуру NASICON і дефектного перовськіту і дослідження їх електрофізичних властивостей
7. **Штоквиш** Ольгерд Олександрович (Отдел № 2) Синтез та дослідження комплексів кобальту (II) з естерами ацетооцтової кислоти і первинних, вторинних та третинних спиртів
8. **Шлапа** Юлія Юріївна (Отдел № 6) Вплив особливостей синтезу наночастинок ферромагнітних матеріалів  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0 - 0.1$ ) на їх фізико-хімічні властивості
9. **Галагуз** Вадим Анатольевич (Отдел № 1) Синтез в солевых расплавах и функциональные свойства нанокристаллов  $\text{LiFePO}_4$
10. **Вакаров** Сергей Васильевич (Отдел № 4) Синтез, спектральные свойства и биологическая активность клатрохелатов Fe(II), содержащих изомерные карбоксиарилсульфидные группы в реберных фрагментах

**Перерва: 13<sup>00</sup> - 14<sup>00</sup>**

**початок о 14<sup>00</sup>**

*Електрохімія та фізична хімія*

Головуючий: член-кор. НАН України Омельчук А.О.

- 1. Грицай** Лариса Валеріївна (Отдел № 3) Отримання цирконію електрохімічним відновленням його діоксиду в хлоридно-оксидних розплавах
- 2. Коломиєц** Евгений Александрович (Отдел № 9) Некоторые особенности органо-неорганических композиционных сорбентов на основе анионита DOWEX SBR-P и гидратированных Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>
- 3. Панчишин** Тарас Миколайович Отдел № 8 Формування наноструктурних Pt/C каталізаторів для низькотемпературних паливних елементів.
- 4. Фоманюк** Сергей Станиславович (Отдел № 7) Газохромный эффект на пленках гидроксида никеля в атмосфере хлора и CO.
- 5. Ходыкина** Мария Олеговна (Отдел № 12) Природа иммобилизации ферментного препарата RAPHANUS SATIVUS L.VAR.NIGER на водонерастворимых неорганических подложках
- 6. Куделко** Екатерина Олеговна (Отдел № 9) Фрактальные частицы в ионообменных полимерах
- 7. Крупенникова** Оксана Сергеевна (Отдел № 8) Электродокаталитизаторы восстановления кислорода на основе кремнезем-содержащих нанокмпозиционных материалов с УНТ
- 8. Діамант** Віктор Анатолійович (Отдел № 12) Фізико-хімічні властивості тетраметиламоній біс(саліцило) бората
- 9. Баранець** Святослав Олександрович (Отдел № 4) Формування наукового світогляду та мотивації до наукової роботи в учнів та молоді шляхом науково-популяризаційних заходів вченими ІЗНХ НАН України

**Тривалість доповіді – 15 хв.**

**Демонстраційна техніка – мультимедійний проектор**

## *Стендовая сесія*

1. **Куцый** Андрей Васильевич (Отдел № 8) Электродные процессы, альтернативные анодному выделению кислорода при получении водорода электролизом водных растворов
2. **Асаула** Виталий Николаевич (Отдел № 4) Получение оптических композитов на основе каприлатов Cd и Co с наночастицами золота и серебра
3. **Тупчіснко** Олександр Сергійович (Отдел № 8) Вплив прекурсорів на природу активних центрів в каталізаторах на основі ХС-72 меламіну та кобальту
4. **Панчишин** Тарас Миколайович (Отдел № 8) Лабораторний воднево-кисневий паливний елемент з полімерною протон провідною мембраною
5. **Слободянюк** Иван Александрович (Отдел № 7) Сульфидные катоды на основе меди и кобальта для регенеративной фотоэлектрохимической системы
6. **Посох** Валерий Олегович (Отдел № 10) Коррозионное и электрохимическое поведение сталей в рабочих растворах теплообменников второго контура АЭС.
7. **Шпак** Ілля Анатолійович (Отдел № 7) Фотоелектрохімічні властивості гібридних систем на основі пористих плівок оксидів Ti та Nb.

## Тезиси устних докладов

### Синтез літійпровідних товстих плівок зі структуру NASICON і дефектного перовськіту і дослідження їх електрофізичних властивостей

Ліньова Боженa Олександрівна

Дослідження, пов'язані з використанням твердих електролітів при створенні мініатюрних довговічних джерел струму, інтеграторів з дискретним розрахунком інформації, конденсаторів надвисокого об'єму, є досить актуальним. Важливим завданням є мінімізувати розміри цих пристроїв, надати їм гнучкості під час проектування та підвищити їх використання, наприклад, у медицині через безпечність. Саме тому нині розвивається синтез літійпровідних матеріалів у вигляді плівок, які можна буде використовувати як твердий електроліт для твердотільних акумуляторів.

Одним з високопровідних матеріалів є фосфат титану-алюмфнію-літію  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), що кристалізується в структуру NASICON, та титанат лантан-літію  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) зі структурою дефектного перовськіту. Вони характеризуються провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ( $\sigma \sim 10^{-3}$ - $10^{-4}$  См/см). Ці матеріали широко досліджується у вигляді об'ємних зразків, але практично відсутні дані про синтез та дослідження електрофізичних властивостей LATP у вигляді плівок. Тому метою даної роботи була розробка методики одержання товстих плівок літійпровідних матеріалів LATP та LLTO за допомогою методу "type casting" на основі попередньо синтезованих золь-гель методом наночасток.

Визначено оптимальний режим термообробки плівок. Встановлено, що для отримання щільних плівок необхідно використовувати двостадійний режим термообробки (термоудар – при  $600^\circ\text{C}$  та подальший нагрів до температури спікання зі швидкістю  $1^\circ\text{C}/\text{хв}$ ). Показано залежність пористості та товщини плівки в залежності від температури спікання. Встановлено, що для товстих плівок LLTO при збільшенні температури від  $1100$  до  $1300^\circ\text{C}$  товщина плівки зменшується від  $35$  до  $20$  мкм, а пористість знижується від  $50$  до  $10\%$ . У плівках LATP, спечених при  $1100^\circ\text{C}$  пористість практично не спостерігається завдяки наявності значної кількості літійпровідної склофази. Встановлено, що провідність товстих ( $20$ - $40$  нм) плівок LATP співмірна з провідністю об'ємних матеріалів і становить  $6 \times 10^{-5}$  См/см. У випадку товстих плівок LLTiO провідність плівки становить  $10^{-7}$  См/см, у той час як провідність кераміки аналогічного складу становить  $10^{-3}$  См/см.

# ПРИРОДА ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА *RAPHANUS SATIVUS L. VAR. NIGER* НА ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Ходыкина Мария Олеговна

Со стремительным развитием биотехнологии широкое распространение приобретают ферменты и ферментные системы. Ферменты - вещества белковой природы и поэтому неустойчивы при хранении. С целью решения данной проблемы используют различные неорганические материалы, которые стабилизируют ферменты в водных средах, но и повышают их активность в широком температурном диапазоне.

Цель настоящего исследования – анализ влияния природы иммобилизации на физико-химические свойства ферментного препарата оксидоредуктаз на основе неорганических носителей различной структуры.

Для определения влияния природы неорганического носителя на механизм связывания природных оксидоредуктаз проведен сравнительный анализ адсорбции ферментных препаратов на четырех различных структурах силикатов и алюмосиликатов (бентонит, модифицированный фосфат - ионами бентонит, аэросил, каолин). Объектом исследования являлся нативный и иммобилизованный на водонерастворимых неорганических подложках ферментный препарат *Raphanus sativus L. Var. niger*. Методом атомно-абсорбционного анализа исследован компонентный состав нативного ферментного препарата *Raphanus sativus L. Var. Niger*. В исследуемом образце обнаружено наличие четырех основных ионов металлов (железо, медь, никель и цинк), входящих в его состав. Анализ литературных источников показал, что обсуждается наличие только одного иона – железа (III), являющегося координационным атомом белковой молекулы. Для подтверждения полученных результатов проведены исследования электронных спектров 20% раствора ферментного препарата. На электронных спектрах обнаружен пик  $29920\text{ см}^{-1}$ , который соответствует иону  $\text{Fe}^{3+}$  с конфигурацией  $d^5$  и координационным числом 6; группа симметрии  $O_h$ , что соответствует низкоспиновому октаэдру с расщеплением  $2\text{ T}_2g \rightarrow 2\text{ A}_2g, 2\text{ T}_1g$ . Это подтверждается триплетом в области  $30960\text{ см}^{-1}$ . Также обнаружена полоса  $\text{Cu}^{2+}$  с максимумом  $13459\text{ см}^{-1}$ , соответствует искаженной гексагональной бипирамиде с координационным числом 5, с симметрией  $D_{3h}$  и расщеплением  $\text{A}_1g \rightarrow \text{T}_1g$ . Наличие четырех основных металлов в ферментном препарате свидетельствует о формировании различных каталитических и адсорбционных центров белковой молекулы. Анализ необратимого связывания по ионам металлов, входящих в состав ферментного препарата *Raphanus sativus L. Var. Niger* установил следующую зависимость для ионов железа и никеля: аэросил > каолин >> модифицированный фосфат-ионами бентонит = бентонит, для меди и цинка: аэросил > каолин > модифицированный фосфат-ионами бентонит > бентонит. Показано, что природный бентонит селективно связывает ионы меди, модифицированный фосфат-ионами бентонит – ионы меди, железа, цинка, а аэросил и каолин – все четыре иона металла (железо, медь, никель и цинк). Данная зависимость находится в соответствии со структурой неорганической подложки и комплекса, образуемого данным ионом в исходном ферменте.

## Вплив особливостей синтезу наночасток феромагнітних матеріалів $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $x = 0 - 0.1$ ) на їх фізико-хімічні властивості

Шлапа Юлія Юріївна

На сьогоднішній день феромагнітні матеріали вже знаходять широке практичне застосування в техніці та медицині. В той же час значний науковий інтерес до цих матеріалів пов'язаний з тим, що при переході до нано розмірів в феромагнітних матеріалах можуть проявлятися фізико-хімічних властивості, які не характерні для об'ємних матеріалів. Як відомо, для практичного використання таких наночасток в медицині (наприклад, для гіпертермії) вони повинні задовольняти ряду вимог, зокрема, бути слабо агломеровані та ефективно нагріватися під дією змінного магнітного поля. Останнім часом значна увага приділяється гетерозаміщеним манганітам лантану-стронцію  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Перевагою даних матеріалів перед відомими наночастками магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  є залежність температури Кюрі від хімічного складу і можливість контролювати її в діапазоні, необхідному для їх використання як індукторів гіпертермії (42 - 45 °C). В той же час відомо, що наночастки магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  окиснюються і, як правило, є неоднорідними, а це негативно впливає на їх властивості. Важливим є дослідження фазового складу наночасток  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , пошук шляхів керування температурою Кюрі і дослідження магнітних властивостей.

Тому метою даної роботи були синтез та дослідження властивостей наночасток манганіту в системі  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0 - 0.1$ ) при частковому заміщенні іонів  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  (до 10%).

В результаті проведених досліджень було встановлено, що структурні параметри гетерозаміщених манганітів  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  залежать від методу синтезу та від розмірів наночасток. Так, для наночасток, синтезованих золь-гель методом, параметри елементарної комірки зростають зі збільшенням вмісту заліза, а для зразків, отриманих твердофазним методом спостерігається зворотна залежність, що, зокрема, пов'язано з можливістю заміщення йонами заліза  $\text{Fe}^{3+}$  іонів марганцю в різних ступенях окиснення +3 та +4. Проведені мессбауерівські дослідження показали, що магнітна структура синтезованих наночасток є однорідною, а йони заліза в кристалічній структурі знаходяться саме в ступені окиснення +3 в усьому дослідженому концентраційному діапазоні  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0 - 0.1$ ), а також ці наночастки є однофазними. Дослідження магнітних властивостей та величини питомої потужності втрат (SLP) показали, що при кімнатній температурі зразки із вмістом заліза до 4% ( $x = 0.04$ ) є феромагнітними і ефективно нагріваються в змінному магнітному полі та можуть бути використані як індуктори гіпертермії.

# ФИЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАМЕТИЛАМОНІЙ БІС(САЛІЦИЛО)БОРАТА

Діамант Віктор Анатолійович

Методом обмінних реакцій в лужному середовищі отримано тетраметиламмоній бис(саліцило)борат. Чистота зразків та їх структура охарактеризовані методами термогравіметричного аналізу і ЯМР. Визначені електрохімічна стабільність і електропровідність розчинів тетраметиламмоній бис(саліцило)бората в ацетонітрилі і пропіленкарбонаті методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електрохімічного імпеданса. Запропонований механізм провідності електроліта. Сукупність відмінностей отриманого електроліта і його розчинності в досліджуваних розчинниках підтвердило перспективність використання тетраметиламмоній бис(саліцило)бората в апротонних розчинниках для суперконденсаторів.

## Об'ємні та плівкові матеріали на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Суслов Олександр Миколайович

Тверді розчини ніобатів-танталатів аргентуму  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  (ANT) поєднують в собі унікальні сегнетоелектричні, п'єзоелектричні та нелінійні діелектричні властивості, які можуть бути використані при створенні багатофункціональних матеріалів сучасної електроніки. Зокрема, в сегнетоелектричному та параелектричному станах для ANT характерні високі значення діелектричної проникності ( $\epsilon$  200–500), низькі діелектричні втрати ( $\text{tg } \delta$   $10^{-3}$ – $10^{-4}$ ) та відносно високі значення коефіцієнту нелінійності в широкому частотному діапазоні. Завдяки цьому ANT можуть знайти використання при розробці радіотехнічних компонентів для високочастотного діапазону. Проте, успішному впровадженню твердих розчинів ANT перешкоджає їх термічний розклад, який спостерігається при температурах нижчих за температуру спікання кераміки та супроводжується утворенням додаткової фази металічного срібла. В той же час використання матеріалів на основі даних твердих розчинів в плівковому вигляді дозволяє мініюаризувати кінцеві виробі, знизити керуючі напруги в електрокерованих елементах на їх основі.

В роботі запропоновано спосіб отримання об'ємних кераміки та тонких плівок на основі твердих розчинів ANT золь-гель методом. Використано систему розчинів ацетонітрил-ацетилацетон, в якості вихідних компонентів взято етилати ніобію, танталу та нітрату аргентуму. Досліджено хімічні процеси, що протікають при формуванні золь-гель розчинів. Даний метод дозволив синтезувати тверді розчини ANT при відносно низьких температурах (700–800 °C) та значно знизити температуру спікання кераміки (на 100–200 °C) порівняно з методом твердофазних реакцій. Отримана кераміка при цьому є однофазною, не містить додаткової фази металічного срібла. Отримано тонкі та товсті плівки на основі ANT. Показано, що як товсті так і тонкі плівки на відміну від кераміки характеризуються наявністю додаткових фаз:  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$  та  $\text{Ag}_4(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{22}$ , що може свідчити про випаровування срібла під час термообробки плівок. Вміст цих фаз вдалося зменшити шляхом зменшення тривалості термообробки плівок та введення надлишок нітрату аргентуму в склад твердого розчину ANT.



## Нові $\beta$ -дикарбонільні комплекси і металополімери Nd(III) та Er(III), які випромінюють в ІЧ-області

Іваха Надія Борисівна

Пошук нових типів сполук, які мають люмінесцентні властивості, вивчення їх фізико-хімічних характеристик та будови є однією з найважливіших задач сучасної хімії. Одними з найперспективніших з цієї точки зору є комплекси лантанідів з  $\beta$ -дикарбонільними сполуками, що спричинено специфікою механізму їх люмінесценції. Електронні спектри лантанідів обумовлені f-f переходами 4f рівня, екранованого від впливу зовнішніх полів 5s і 5d оболонками, що забезпечує звуження лінії випромінювання до 10нм. Слід відмітити, що діапазон випромінювання сучасних комерційних OLED-пристроїв лежить у видимій області спектру. При цьому залишається важливим створення пристроїв, які б працювали в ІЧ-діапазоні, що може бути використано при створенні оптоелектронних телекомунікаційних систем, приладах нічного бачення, планарних оптичних підсилювачах, медичних приладах, тощо. Використання низькомолекулярних комплексів для створення органічних електролюмінесцентних матеріалів дещо обмежено, що пов'язано з низькою інтенсивністю люмінесценції, яка, в свою чергу, обумовлена агрегацією чи кристалізацією плівок. У зв'язку з цим постає питання необхідності синтезу макромолекулярних металокомплексів, в яких би усі функціональні групи були зв'язані з іонами металу. У зв'язку з цим синтез, полімеризація, дослідження будови та властивостей комплексів Nd(III) та Er(III) з 2-метил-5-феніл-пентен-1-діоном-3,5 (метакроїлацетофенон, mphpd) та аліл-3-оксобутаноатом (алілацетоацетат, alacas) є актуальним науковим питанням. Синтез комплексів Nd(III) та Er(III) з -дикарбонілами проводили у водно-спиртовому розчині при pH = 8–9. Полімеризацію одержаних комплексів проводили при 800С в розчині ДМФА з ініціатором 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрилом (Скомпл.=0,05М, САІБН=1% від маси мономеру). Дилатометричним методом досліджено кінетику полімеризації синтезованих сполук. Кополімери зі стиролом та вінілкарбазолом одержували термостатуванням суміші комплекс:мономер=5:95 при 800С у розчині ДМФА протягом 24 годин. Синтезовані сполуки було досліджено елементним аналізом, ІЧ-спектроскопією, ДТА, ЕСП, СДВ, електронною мікроскопією, методом динамічного розсіяння світла, люмінесцентною спектроскопією. Результати елементного аналізу та ДТА свідчать про наявність в складі комплексів 2 координованих молекул води і комплекс 2H<sub>2</sub>O. Форма смуг в ІЧ-спектрах та їх положення відповідає складу LnL<sub>3</sub> свідчать про бідентатно-циклічну координацію  $\beta$ -дикарбонільних лігандів (не залежно від їх природи). В ЕСП та СДВ комплексів спостерігається набір смуг, які відповідають f-f переходам з основного стану 4I<sub>9/2</sub> (Nd<sup>3+</sup>) та 4I<sub>15/2</sub> (Er<sup>3+</sup>). Базуючись на спектральному розщепленні ліній можна припустити, що координаційним поліедром для всіх синтезованих комплексів є квадратна антипризма. Електронні спектри поглинання металополімерів аналогічні до ЕСП моно комплексів, однак основні максимуми смуг поглинання зазнають довгохвильового зміщення на 10 – 110 см<sup>-1</sup>, що свідчить про ослаблення зв'язку металу з лігандом в полімері. Проте форма спектрів та спектральне розщеплення ліній залишається незмінним, що дозволяє зробити висновок про однакове координаційне оточення іонів лантанідів як в мономерних, так і в полімерних комплексах. Результати досліджень розміру часток синтезованих комплексів в розчині диметилформаміду та хлороформу показали, що в розчинах переважають частинки з розміром 12-70 нм та 10-50нм відповідно. SEM- та TEM-мікрофотографії полімерних зразків підтверджують нанорозмірність даних систем, що є свідченням однорідності металополімерів. Ослаблення зв'язку лантаніду з лігандом порівняно з акваіоном, та полімерного комплексу у порівнянні з мономерним впливає на ефективність люмінесценції.

## **Синтез бета-дикарбонільних сполук з ненасиченим хромофорним ланцюгом та їх комплекси з фталоціаніном цирконію**

**Довбій Ян Михайлович**

Пошук лігандних систем, що володіють додатковими функціональними та спектральними властивостями, на основі яких можна створювати нові, поліпшені матеріали для фотоніки та мікроелектроніки є важливою задачею. Метою даної роботи був синтез сполук з ненасиченим ланцюгом, які здатні до комплексоутворення з фталоціаніном цирконію.

Для досягнення поставленої мети використовували ненасичені системи на основі похідних дегідрасетової кислоти, які було отримано шляхом її взаємодії з альдегідами. При цьому одночасно з введенням хромофорного ненасиченого ланцюга зберігається хелатуючий фрагмент у гетероциклічній частині молекули. Нами встановлено, що ці похідні координуються до центрального атому металу фталоціаніну цирконію з утворенням відповідних макроциклічних комплексів.

В електронних спектрах поглинання одержаних сполук нами зафіксовані характерні для фталоціанінових металокомплексів смуги поглинання в області 350 (Соре) і 690 (Q-) нм. Проте, якщо положення Q-смуги є типовим для фталоціанінових систем, зокрема, для комплексів цирконію та гафнію, морфологія смуги Соре дещо відрізняється. Спостерігається її уширення та батохромний зсув. Наявність плеча в області 415 нм свідчить про координацію до макроциклічної системи додаткового позаплощинного хромофору.

Це спостереження підтверджується даними ПМР спектроскопії. В спектрах отриманих сполук, окрім сигналів фталоціанінового макроциклу у слабкому полі, спостерігаються сигнали протонів двох позаплощинних лігандів. Вони мають складну морфологію та знаходяться у більш сильному полі відносно сигналів некоординованих лігандів. Це свідчить про приєднання двох лігандів в цис- положення до площини макроциклу.

Таким чином, були отримані фталоціанінові комплекси цирконію з ненасиченим хромофорним ланцюгом, який міститься у позаплощинних лігандах. У цих системах два хромофори об'єднані в одну макроциклічну молекулу через атом металу.

## **Газохромный эффект на пленках гидроксида никеля в атмосфере хлора и СО.**

**Фоманюк Сергей Станиславович**

Методом катодного осаждения получены пористые пленки гидроксида никеля. Исследование кинетики оптических преобразований в таких пленках при воздействии хлора или СО показали, что изменение их окраски происходит за счет окислительно-восстановительных реакций с  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  или  $\text{NiOOH}$  при взаимодействии с этими газами. Установлено, что полученные пленки  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  наиболее перспективны для использования в качестве газохромных оптических материалов при определении небольших концентраций (0,2-1 об.%) СО и  $\text{Cl}_2$  в воздухе.

## Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе кремнезем-содержащих наноконпозиционных материалов с УНТ

Крупенникова Оксана Сергеевна

Разработка новых, доступных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов является актуальной задачей для ученых всего мира в области альтернативных источников энергии. Катализаторы, синтезированные на основе окисленных УНТ с металлами Co и Pd по своим характеристикам могут приближаться к катализаторам на основе платины. Целью исследования было синтезировать катализаторы электровосстановления кислорода методом золь-гель технологии с добавлением окисленных углеродных нанотрубок, металлов Co, Pd и совместно Pd и Co. Исследовать влияние способа приготовления катализатора как в виде пленок, нанесенных на поверхность электрода из гидрофобизированной сажи, так и в виде порошков с аналогичным составом полученных с помощью высокотемпературного синтеза в атмосфере Ag и Ag-H<sub>2</sub>. Физико-химические свойства катализаторов изучали с помощью от 10 до 60 градусов.θдифрактометра ДРОН 3М в диапазоне 2 Электрокаталитические зависимости снимали на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М КОН на «плавающем» газодиффузионном электроде. Наибольший ток обмена наблюдали для пленочных катализаторов с палладием, полученных при 300°С в атмосфере аргона и водорода. Ток обмена j<sub>0</sub> составлял 6,46·10<sup>-3</sup> А/г. При получении порошковых катализаторов до 600°С, каталитическая активность в реакции восстановления кислорода растет с температурой его получения. Наибольший ток обмена наблюдали у катализатора PdCo/SiO<sub>2</sub>/УНТ, который был получен в аргоне при 600° С и составляет 7,08·10<sup>-3</sup> А/г. В зависимости от атмосферы и температуры получения, порошковый катализатор PdCo/SiO<sub>2</sub>/УНТ имеет большую активность, причем как при температуре синтеза 300° С, так и при 600° С, по сравнению с активностью катализаторов полученных в смеси аргона и водорода. Для монометаллических катализаторов типа Co/УНТ/SiO<sub>2</sub> и Pd/SiO<sub>2</sub>/УНТ большая активность наблюдается в условиях термической обработки в среде водорода и аргона, независимо от температуры. Установлено, что введение кобальта в кремний-углеродную наноструктуру катализатора значительно повышает каталитическую активность. Механизм восстановления кислорода на кремнийсодержащих наноконпозициях протекает на палладий-кобальтсодержащих активных центрах за счет изменения зарядов кобальта и палладия.

## **Формування наноструктурних Pt/C каталізаторів для низькотемпературних паливних елементів**

**Панчишин Тарас Миколайович**

Воднево-кисневі паливні елементи (ПЕ) є перспективними джерелами енергії, як для стаціонарних установок, так і для електромобілів та портативних пристроїв. Такі ПЕ мають підвищену питому потужність, великий термін служби, безшумні, екологічно чисті та компактні. Метою роботи було розробити методику синтезу композитних електрокаталізаторів на основі ХС-72 з нанодисперсної платини для водневокисневих паливних елементів різного функціонального призначення та дослідити їх електрохімічні характеристики. Нами було розроблено методики синтезу Pt/C каталізаторів. Для синтезу електрокаталізаторів використовувались різні середовища (етиленгліколь, диметилсульфоксид), різні відновники (боргідрид натрію, формальдегід) та різні умови перебігу реакції (витримання на водяній бані, мікрохвильова обробка). З отриманих електрокаталізаторів знімали потенціостатичні криві для визначення їх каталітичної активності. Кращі характеристики показують електрокаталізатори, якщо відновником платини був боргідрид натрію, а середовищем синтезу - етиленгліколь. Рентгенофазовий аналіз показав, що отримані зразки містять нанодисперсну платину. Термогравіметричний аналіз зразка показав, що отриманий каталізатор містить розраховану кількість платини. Морфологію поверхні каталізатора вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F. На отриманих мікрофотографіях видно, що розміри частинок не перевищують 100 нм. Таким чином, нами був розроблений спосіб синтезу високоактивного Pt/C каталізатора та отримані його електрохімічні характеристики. Одержані електрохімічні дані показали перспективність використання даного способу для отримання високоефективних наноструктурних композитних Pt/C каталізаторів для воднево-кисневих паливних елементів.

# СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(II) З ЕСТЕРАМИ АЦЕТООЦТОВОЇ КИСЛОТИ І ПЕРВИННИХ, ВТОРИННИХ ТА ТРЕТИННИХ СПИРТІВ

Штоквиш Ольгерд Олександрович

$\beta$ -дикарбонільні комплекси Кобальту(II) та їх структурні аналоги – сполуки естерів ацетооцтової кислоти, знайшли застосування у процессах MOCVD, у фармацевтиці та для каталізу різноманітних органічних реакцій. Постійний підвищений інтерес до синтезу і вивчення зазначених комплексів Кобальту(II), зумовлений їх здатністю впливати на процеси окиснення органічних субстратів, що широко вивчається і знаходить застосування у промислових процесах. При цьому, комплекси з  $\beta$ -кетоестерами досліджувались значно менше, ніж з  $\beta$ -дикетонами. Так, описано менше 10 внутрішньокмплесних сполук Кобальту(II) з естерами ацетооцтової кислоти і лише 1 з них охарактеризовано структурно. В даній роботі зосереджено увагу на розробці методик синтезу та дослідженні комплексів Кобальту з етил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- та *трет*-бутилацетоацетатом з метою вивчення впливу довжини та розгалуженості спиртових залишків пролігандів на властивості комплексів.

Сполуки синтезувались 2 способами. 1-й спосіб полягав у повільному прикапуванні розчину  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  до розчину стехіометричної кількості кетоестеру та триетиламіну. 2-й спосіб полягав у повільній самочинній дифузії парів триетиламіну у розчин зі стехіометричними кількостями  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та кетоестеру через газову фазу. В останньому випадку, для запобігання окиснення, повітря було витіснене азотом. У всіх випадках розчинником був етанол. Комплекси, синтезовані за 1-м способом, виділені у вигляді порошків, та згідно аналізу, є гідратами. Комплекси, синтезовані за 2-м способом, містять координований етанол та виділяються у компактному стані: у вигляді досить великих монокристалів, чи зростків. Одержані сполуки, досліджені методами ІЧ спектроскопії, хімічного елементного аналізу, електронної спектроскопії поглинання, спектроскопії дифузійного відбиття, будова похідного циклогексилацетоацетату встановлена методом РСА.

Молекули даного комплексу біядерні, формули  $\text{Co}_2\text{L}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Атоми Кобальту перебувають у викривлено-октаедричному оточенні 6 атомів Оксигену. Дві молекули лігандів, в оточенні кожного з атомів Со нерівноцінні: енольний атом Оксигену одного з них - містковий. 2 попарно симетрично-еквівалентних атоми Со та місткових атоми Оксигену утворюють чотирикутник Со-О-Со-О в центрі якого розташований центр інверсії молекули. В хелатних циклах довжина зв'язків Со-О з енольними атомами Оксигену дещо коротша, ніж з Оксигенами складноестерних груп, а з Оксигеном етанолу ще довша, що відповідає порядку зменшення донорних властивостей, перелічених атомів.

## Синтез в солевых расплавах и функциональные свойства нанокристаллов LiFePO<sub>4</sub>

Галагуз Вадим Анатольевич

Двумя главными недостатками литийжелезофосфата (LiFePO<sub>4</sub>) являются низкие скорость диффузии Li<sup>+</sup> в структуре LiFePO<sub>4</sub> (малые D<sub>Li</sub>) и электронная проводимость G. Эти параметры можно улучшить при формировании кристаллической структуры LiFePO<sub>4</sub> (структура оливина) в стадии длительного высокотемпературного отжига синтезированных аморфных порошков LiFePO<sub>4</sub>. Этот традиционный подход в получении нанокристаллических порошков в плане увеличения D<sub>Li</sub> и G себя исчерпал. Кроме того в стадии отжига происходит частичное окисление Fe<sup>2+</sup> в LiFePO<sub>4</sub>. Это побудило нас предложить низкотемпературный метод синтеза в солевых расплавах, который позволяет получить нанокристаллы LiFePO<sub>4</sub> в одну стадию. В качестве жидкофазной среды синтеза были испытаны хлориды, нитраты, ацетаты щелочных металлов. В качестве прекурсоров Li, Fe и P использовались нитраты, ацетаты, фосфаты, оксалаты. Выполнено около 60 вариантов синтезов, в которых варьировали состав расплава (реакционной среды) и тип прекурсоров Li, Fe, P. Осадки с минимальным содержанием примесей получены с двумя прекурсорами: NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> и комплексной солью фосфата железа с производными этиленгликоля. В первом случае протекает обменная реакция NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> с катионами прекурсора лития (напр. LiAc). Вторая схема синтеза LiFePO<sub>4</sub> с комплексной солью уточняется. Оптимальными для синтеза LiFePO<sub>4</sub> и минимизации процесса окисления Fe<sup>2+</sup> оказались расплавы ацетатов и нитратов (200, 300 °C). Полученные осадки LiFePO<sub>4</sub> агломерированы (SEM), состоят из кристаллов со структурой оливина размером 20-50 нм (XRD), в качестве примесей присутствуют фосфаты Fe и Li (XRD, EDX-анализ). Электроды на основе синтезированных порошков LiFePO<sub>4</sub> протестированы методом ЦВА и заряд/разрядных характеристик. Результаты тестирования характеризуют процесс внедрения Li<sup>+</sup> в LiFePO<sub>4</sub> как обратимый, с хорошей величиной зарядной емкости (130 мАч/г). Это означает, что по своим функциональным свойствам синтезированный нами катодный материал не уступает материалам известным из публикаций в международных журналах типа «Journal of Power Sources».

# ОТРИМАННЯ ЦИРКОНІЮ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ДІОКСИДУ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ

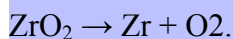
Грицай Лариса Валеріївна

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

Тому метою роботи є встановлення оптимальних умов електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в оксидно-хлоридних розплавах.

Для електролітичного вилучення цирконію використовували розплавлені суміші  $\text{CaO}(10-20)-\text{CaCl}_2(80-90 \text{ мол.}\%)$  з  $t_{\text{пл}} = 1023 \text{ K}$  та  $\text{CaCl}_2(48,0)-\text{NaCl}(47,0)-\text{CaO}(5,0)$  ( $t_{\text{пл}} 773 \text{ K}$ ),  $\{\text{CaCl}_2(48,0)-\text{LiCl}(47,0)\}(95,0)-\text{CaO}(5,0)$  ( $t_{\text{пл}} 768 \text{ K}$ )

В загальному вигляді комплекс електрохімічних перетворень, що відбувається при електролізі в даній системі, можна представити наступною схемою:



Діоксид цирконію в дисперсному стані (розмір часток 0,2-0,3 мм) відновлювали на галієвому катоді при густині струму 0,3-1,2  $\text{A}/\text{cm}^2$  в оксидно-хлоридному розплаві.

Аналіз результатів вольтамперометричних досліджень показав, що відновлення кальцію з досліджених розплавів як на молібденовому, так і на галієвому електроді, відбувається необоротно, але в останньому випадку супроводжується значною деполяризацією внаслідок утворення інтерметалідних сполук кальцію та галію ( $\text{CaGa}_4$ ). Виконані нами дослідження показали, що деполяризація розряду іонів кальцію на галієвому електроді по відношенню до молібденового за одних і тих же умов складає 380 мВ. Це дозволяє мінімізувати питомі витрати електроенергії, за рахунок зменшення напруги розкладу  $\text{ZrO}_2$ .

Продуктом відновлення є високодисперсний цирконієвий порошок з розміром часток 0,01-0,03 мм та площею поверхні 20,84  $\text{m}^2/\text{г}$ . Домішок кисню та галію у отриманому цирконії не виявлено. Величина питомої поверхні зразків якого, отриманих за вказаних умов електролізу, змінюється в залежності від густини струму.



## СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДОВ РЕНИЯ

Субботин Владислав Владимирович

Проведено исследование взаимодействия оксида рения(VII) с неводными средами галогенидов халькогенов. В растворе серы в ее монохлориде получен тиохлорид  $\text{ReSCl}_3$ . Соединение представляет собой полимер. Полимерное строение реализуется за счет мостиковых атомов серы и хлора. В смеси монохлоридов серы и селена образуется катион-анионный комплексный селенохлорид состава  $\text{Se}_4\text{ReCl}_6$ , в котором присутствует анион  $\text{ReCl}_6^{2-}$  октаэдрического строения и катион  $\text{Se}_4^{2+}$ , кольцевого строения. В среде смеси монобромидов серы и селена, а также в растворе селена в монобромиде серы, образуется катион-анионный комплексный тиоселенобромид состава  $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$ . Он представляет собой, трехъядерный комплексный катион  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{SeBr}_2)_3\text{Br}_6]^+$  с треугольником из атомов рения в основе, координированный тремя бидентатными атомами серы и одним тридентатным, и анион  $\text{Br}^-$ . Кроме того каждый атом рения координирован двумя бромидными лигандами и молекулой-лигандом  $\text{SeBr}_2$ . В растворе селена в монобромиде серы и смеси монобромидов серы и селена при  $200^\circ\text{C}$  получен новый тиоселенобромид рения  $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ , представляющий собой четырехъядерный кластерный молекулярный комплекс. Четыре атома рения образуют тетраэдр, каждая грань которого координирована атомами  $\mu_3\text{-S}$ . В координационном окружении каждого из атомов рения имеется также по одной молекуле дибромиды селена и по два атома брома. Исследована каталитическая активность полученных соединений в реакции гидрировании м-нитробензойной кислоты (м-НБК) в м-аминобензойную кислоту (м-АБК) в водном растворе. Максимальный выход м-АБК составляет 93% за 3 часа при использовании в качестве катализатора тиоселенобромида  $\text{Re}_3\text{Se}_3\text{S}_4\text{Br}_{13}$  в среде 5% раствора  $\text{HBr}$ . Так же каталитические свойства этого же тиоселенобромида были исследованы в реакциях гидрирования п-нитробензойной кислоты (п-НБК) и ее производного этилового эфира п-НБК. Соответственно выход продуктов равен 68% для п-АБК и 76% для этилового эфира п-АБК, который в свою очередь используется в качестве местного анестетика под названием «анестезин».

## **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА DOWEX SBR-P И ГИДРАТИРОВАННЫХ $Fe_3O_4$ , $ZrO_2$ , $SnO_2$**

**Коломиец Евгений Александрович**

Актуальной задачей водоочистки и водоподготовки является создание новых высокоэффективных сорбционных материалов с заданными свойствами для селективного извлечения токсичных примесей из воды и водных растворов. Для решения этой задачи (на примере поглощения арсенат-ионов) предлагаются композиционные органо-неорганические сорбционные материалы.

На сегодня возможно синтезировать композиционные органо-неорганические сорбционные материалы с заданными свойствами. Однако это требует знания закономерностей влияния свойств как органического, так и неорганического компонента на свойства композита в целом. Такие закономерности были получены при исследовании композиционных органо-неорганических сорбционных материалов, где в качестве органической полимерной матрицы выступает ионообменная смола Dowex SBR-P, а в качестве неорганического компонента – гидратированные оксиды железа, циркония и олова.

Были изучены физико-химические и сорбционные свойства синтезированных по золь-гель технологии образцов композиционных органо-неорганических сорбционных материалов. В частности, детально изучены зависимости насыпного веса, набухаемости, содержания неорганического компонента в зависимости от количества циклов введения неорганического компонента (до 6 включительно). Также исследована сорбционная ёмкость синтезированных композиционных органо-неорганических материалов по отношению к арсенат-ионам, а также кинетические характеристики и способность к регенерации. Получены и проанализированы изотермы сорбции арсенат-ионов как для модельных растворов, так и для растворов, содержащих фоновые примеси. Изучены зависимости сорбционных свойств от кислотности среды и от начальной концентрации арсенат-ионов. Также проведены дериватографические исследования синтезированных материалов.

Данные композиционные органо-неорганические сорбционные материалы селективно поглощают арсенат-ионы, а также способны к регенерации NaCl (как и ионообменные смолы), однако имеют большую степень регенерации от арсенат-ионов (до 100%) по сравнению с исходным анионитом Dowex SBR-P (около 55%).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о возможности создания композиционных сорбционных материалов с заданными параметрами и свойствами.

## Фрактальные частицы в ионообменных полимерах

Куделко Екатерина Олеговна

Цель работы заключается в выяснении закономерностей осаждения в ионообменных полимерах неорганического ионита (гидрофосфата циркония) и влияния последнего на функциональные свойства композитов. Крупные фрактальные частицы, размер которых составляет несколько микронов, формируются в дефектах структуры полимера и представляют собой агломераты наночастиц. С применением метода трансмиссионной электронной микроскопии определена фрактальная размерность таких образований, на основании полученных результатов предложен механизм осаждения, заключающийся в одновременной ассоциации более мелких частиц. При изучении ионообменного извлечения  $Ni^{2+}$  из комбинированных растворов, содержащих ионы жесткости, получена математическая модель, варьируемыми параметрами которой являются концентрация извлекаемых ионов, а также соотношение максимального объема раствора, при котором достигается емкость до проскока, и ионита. Получены корреляционные уравнения, позволяющие определять емкость ионитов до проскока без предварительного определения коэффициентов селективности и диффузии сорбированных ионов, а также режима обмена (внешне-, внутридиффузионного либо смешанного). Это является преимуществом модели, поскольку для определения режима процесса, а также указанных характеристик ионитов, необходим большой массив экспериментальных данных, которые не всегда могут быть адекватно интерпретированы, особенно при извлечении ионов из многокомпонентного раствора. Коэффициенты корреляционных уравнений позволяют сравнивать различные иониты. Так, например, для ионита, модифицированного ГФЦ, коэффициент, отражающий концентрирование ионов  $Ni^{2+}$  при извлечении из комбинированного раствора, выше в 2 раза, чем для немодифицированного. Найдена взаимосвязь между этим коэффициентом и фрактальной размерностью инкорпорированных частиц. Модель предполагает также варьирование геометрических параметров слоя ионита и скорости раствора.

## рі-координаційні сполуки Pd(II), Pt(II) як потенційні замітники цисплатину та його аналогів

Репіч Гліб Геннадієвич

На сьогоднішній час цисплатин та його аналоги є одними з найуспішніших протипухлинних препаратів. Однак суттєві побічні ефекти, а також опірність деяких типів пухлин до дії сполук платини обмежують їх використання. Вважається, що один зі шляхів опірності клітини до дії цисплатину є підвищений вміст в цитоплазмі тіол-вмісних сполук, таких як трипептид глутатіон та металотіонеїни, тому що "м'який" йон платини ефективно зв'язується переважно з "м'яким" атомом сульфуру з утворенням хімічно-інертних сполук, що призводить до детоксикації. Але ще Пірсон в 1973 році помітив наявність так званого "антисимбіозу" в транс-ефекті, згідно якого два "м'які" ліганди у взаємному транс положенні будуть мати дестабілізуючий вплив один на одного. Наше дослідження полягає в використанні такого ефекту. В якості "несучих" лігандів використано N-алілтіосечовини, тіоуратна група та подвійний (C=C) зв'язок яких відносять до м'яких донорних груп з сильним транс-ефектом, що може зменшити спорідненість Pd(II) і Pt(II) до сульфуру і попередити зв'язування активних комплексів з тіолвмісними сполуками в цитоплазмі, що дозволить їм досягти ДНК - їх головної фармакологічної мішені.

Цитотоксичний/цитостатичний та проапоптичний вплив синтезованих сполук встановлено "in vitro" на культурі клітин HeLa за допомогою МТТ-тесту та проточної цитофлуориметрії, вплив синтезованих координаційних сполук на ДНК плазмиду pUC19 досліджено методом електрофорезу в агарозному гелі.

Синтезовано чотири комплексні сполуки складу  $[M(HL1-2)Cl_2]$ ,  $M = Pd^{2+}, Pt^{2+}$ . Всі синтезовані сполуки проявили цитотоксичний ефект з  $IC_{50} = 10^{-6}-10^{-4}$  М, ( $IC_{50}$  цисплатину для клітин HeLa =  $1.3 \cdot 10^{-5}$  М) а також виражений проапоптичний, цитостатичний та антисинтетичний вплив. Всі комплексні сполуки показали високу спорідненість до ДНК, що корелює з отриманими значеннями цитостатичного та проапоптичного ефектів та опосередковано вказує на механізм їхньої дії шляхом пошкодження генетичного апарату клітин. Показано, що природа замісника в молекулах лігандів впливає на біологічну активність утворених сполук.

Всі синтезовані сполуки проявили цитотоксичний ефект порівняний з цисплатином, а також високий цитостатичний та проапоптичний вплив, що робить перспективним подальше дослідження: вдосконалення існуючих і пошук нових активних сполук. Дослідження особливостей та механізмів їх біологічної дії, особливо на цисплатин-резистентних об'єктах, створює можливості співпраці в галузях хімічних, біологічних та медичних наук.