

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 84
вересень
2018

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., ЛАВРИК Р.В., ПЕХНЬО В.І. Комплексоутворення дихлор(етилендіамін)паладію (II) з метилендифосфоною кислотою . 3
- БАРАНЕЦЬ С.О., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., СУБОТІН В.В. Комплексоутворення у системах Os—Chal—Hal (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br) 10
- ПАВЛІКОВ В.М., КАРПЕЦЬ М.В., ПЛЕСКАЧ І.В., ЛЕЩЕНКО О.В., КРИЧИНСЬКА В.О. Органонітратний синтез нанодисперсних оксидних порошків для отримання мультифероїків складу $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$, $x = 0.1-0.4$ 21

Фізична хімія

- ПЕРШИНА К.Д., ХОДИКІНА М.О., БИСТРИК О.В., КАЗДОБІН К.О. Поверхневі гетероструктури нативний фермент/неорганічний носій та їх окислювальна і електрохімічна активність 32
- КОЧКОДАН О.Д., АНТРАПЦЕВА Н.М., МАКСІН В.І. Міцелоутворення і адсорбція у водних розчинах бінарних сумішей тритону X-100 з додецилпіридиній бромідом та додецилсульфатом натрію 40
- КІРО С.А., ОПРЯ М.В. Хімічний склад частинок, що утворюються при зварюванні металів у захисному газі 47

Інформація. Хроніка

- XX Українська конференція з неорганічної хімії 57

Содержание

Неорганическая химия

- КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., ЛАВРИК Р.В., ПЕХНЬО В.И. Комплексообразование дихлор(этилендиамин)палладия (II) с метилендифосфоновой кислотой 3
- БАРАНЕЦ С.А., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., СУББОТИН В.В. Комплексообразование в системах Os—Chal—Hal (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br) 10
- ПАВЛИКОВ В.Н., КАРПЕЦ М.В., ПЛЕСКАЧ И.В., ЛЕЩЕНКО О.В., КРИЧИНСКАЯ В.А. Органонитратный синтез нанодисперсных оксидных порошков для получения мультиферроиков состава $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$, $x = 0.1-0.4$ 21

Физическая химия

ПЕРШИНА Е.Д., ХОДЫКИНА Н.А., БЫСТРИК А.В., КАЗДОБИН К.А. Поверхностные гетероструктуры нативный фермент/неорганический носитель и их окислительная и электрохимическая активность	32
КОЧКОДАН О.Д., АНТРАПЦЕВА Н.М., МАКСИН В.И. Мицеллообразование и адсорбция в водных растворах бинарной смеси тритона X-100 с додецилпиридиний бромидом и додецилсульфатом натрия	40
КИРО С.А., ОПРЯ М.В. Химический состав частиц, образующихся при сварке металлов в защитном газе	47

Информация. Хроника

XX Украинская конференция по неорганической химии	57
---	----

Contents

Inorganic Chemistry

KOZACHKOVA O.N., TSARYK N.V., TRACHEVSKYI V.V., LAVRYK R.V., PEKHNIO V.I. Complexation of dichloro(ethylenediamine)palladium(II) with methylenediphosphonic acid	3
BARANETS S.A., YANKO O.G., KHARKOVA L.B., SUBBOTIN V.V. Complex formation in Os–Chal–Hal systems (Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br)	10
PAVLIKOV V.N., KARPETS M.V., PLESKACH I.V., LESHCHENKO O.V., KRICHINSKA V.A. Organic-nitrate synthesis of nanodisperse oxide powders for x PFT–(1– x)PZT, $x = 0.1–0.4$ multiferroics obtaining	21

Physical Chemistry

PERSHINA K.D., KHODYKINA M.O., BYSTRYK O.V., KAZDOBIN K.A. Surface heterostructures of native enzyme/inorganic carrier and their oxidative and electrochemical activity	32
KOCHKODAN O.D., ANTRAPTSEVA N.M., MAKSYN V.I. Micelle formation and adsorption in aqueous solutions of binary mixtures triton X-100 dodecylpyridinium bromide and sodium dodecylsulfate	40
KIRO S.A., OPRYA M.V. Chemical composition of the particles formed in gas metal arc welding	47

Information. News Items

XXth Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry	57
--	----

УДК 661.898+543.48+543.429.23

А.Н.Козачкова¹, Н.В.Царик^{1*}, В.В.Трачевский², Р.В.Лаврик³, В.И.Пехньо¹**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДИХЛОР(ЭТИЛЕНДИАМИН)ПАЛЛАДИЯ (II)
С МЕТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*² *Технический центр НАН Украины, ул. Покровская, 13, Киев, 04070, Украина*³ *Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,
ул. Героев Оборон, 15, Киев, 03041, Украина** e-mail: complex@ionc.kiev.ua

Приведены результаты исследования комплексообразования в системе $[\text{Pd}(\text{enCl}_2)]\text{--MDP}$ (MDP — метилендифосфовая кислота, H_4L) в растворах с концентрацией 0.15 и 0.004 моль/л, что соответствует концентрациям хлорид-ионов в межклеточной и внутриклеточной жидкостях. Методами рН-потенциометрии, электронной и ЯМР-спектроскопии установлено образование комплексов состава $[\text{Pd}(\text{en})\text{HL}]^-$, $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$ и $\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$, для которых рассчитаны константы образования и построены диаграммы распределения их равновесных концентраций от рН. В комплексах $[\text{Pd}(\text{en})\text{HL}]^-$ и $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$ плоско-квадратную координационную сферу палладия составляют два атома азота этилендиамина и два атома кислорода фосфоновых групп координированной MDP. В биядерном комплексе MDP координирована к каждому из двух атомов палладия двумя атомами кислорода фосфоновых групп. Координационную сферу каждого атома палладия дополняют два атома азота этилендиамина.

К л ю ч е в ы е с л о в а: дифосфоновые кислоты, комплексы палладия, строение, константы образования комплексов.

ВВЕДЕНИЕ. Дифосфоновые кислоты и их соединения со щелочными металлами — бисфосфонаты — широко используются в медицине для лечения костных заболеваний, связанных с нарушением кальциевого баланса, и в комплексной терапии онкологии для лечения костных метастазов [1–3]. Биологическое действие дифосфоновых кислот — аналогов пиродифосфорной кислоты, обусловлено наличием Р–С–Р-фрагмента, обеспечивающего их активное связывание с костным матриксом, а также боковых цепей, определяющих их антирезорбционную активность. Комплексы дифосфоновых кислот с металлами платиновой группы могут оказываться эффективными препаратами, проявляющими противоопухолевую, антиметастатическую и антирезорбционную активность. Для улучшения терапевтических характеристик противоопухолевых препаратов перспективным явля-

ется введение в их состав палладия, ряд соединений которого характеризуется достаточно высокой цитотоксической активностью при значительно меньшей токсичности в сравнении с цис-платином [4–6]. В качестве лигандного окружения палладия выбрана метилендифосфовая кислота, на основе которой создан первый отечественный противоопухолевый препарат — Мебифон [7].

Ранее изучено комплексообразование тетрахлоропалладата калия $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ с метилендифосфоновой кислотой [8]. На основании данных рН-потенциометрии, электронной и ЯМР ^{31}P -спектроскопии показано, что при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ с MDP в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов образуются комплексы эквимольного состава, в которых MDP координирована к палладию (II) двумя атомами кислорода двух фосфоновых

групп с замыканием шестичленного [О, О]-цикла. Оставшиеся места в координационной сфере палладия занимают хлорид-ионы. Результаты исследования биологической активности показали, что растворы комплексов палладия (II) с MDP проявляют более низкую, чем цис-платин, цитотоксическую активность, но при этом более чем в 6 раз меньшую токсичность [9]. Синтезирован полиядерный комплекс палладия (II) с MDP [10]. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что при координации MDP к палладию (II) формируется трехядерная анионная комплексная частица, в которой полностью депротонированная MDP выступает в роли мостикового лиганда. Все три атома палладия имеют искаженное плоско-квадратное окружение, сформированное четырьмя атомами кислорода двух молекул лиганда.

Поскольку основными противоопухолевыми препаратами являются аминные комплексы платины, то целью данной работы было изучение реакции взаимодействия $[Pd(en)Cl_2]$ с MDP в водных растворах с концентрациями KCl 0.15 и 0.004 моль/л, соответствующих концентрациям хлорид-ионов в межклеточной и внутриклеточной жидкостях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе использовали MDP “Aldrich”, исходный $[Pd(en)Cl_2]$ синтезировали по методике [11]. Комплексообразование $[Pd(en)Cl_2]$ с MDP изучали методами рН-потенциометрии, электронной и ЯМР ^{31}P -спектроскопии для серии растворов с концентрацией хлорид-ионов 0.004 и 0.15 моль/л, содержащих $[Pd(en)Cl_2]$ и H_4L в соотношении 1:1 и 2:1 при добавлении от 0 до 4 экв КОН по отношению к концентрации лиганда.

рН растворов измеряли на рН-метре 827 рН lab фирмы Metrohm при 20.0 ± 0.1 °С. Калибровку рН-метра проводили с использованием стандартных буферных растворов с рН 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18 с учетом зависимости их рН от температуры.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете ($l = 1$ см), спектры ЯМР ^{31}P для серии растворов — на спектрометре AVANCE 400 фирмы Bruker. Значения хими-

ческих сдвигов сигналов ^{31}P (м.д.) были определены относительно 85 % H_3PO_4 .

Для установления равновесия все необходимые измерения выполняли через сутки после приготовления серии растворов.

Константы образования комплексов палладия (II) и их равновесные концентрации рассчитывали по программе PSEQUAD [12] с использованием данных рН-потенциометрии и электронной спектроскопии по формуле:

$$\beta = [M_x L_y H_z Cl_q] / [M]^x [L]^y [H]^z [Cl]^q, \quad (1)$$

где $M = [Pd(en)]^{2+}$, $L = MDP$.

В расчетах использовали константы образования этилендиаминных хлоро-аква-, хлоро-гидроксо-, гидроксо- и гидроксомостиковых комплексных частиц Pd(II) [11, 13]: $\lg\beta[Pd(en)Cl_2] = 5.24$; $\lg\beta[Pd(en)(H_2O)Cl]^+ = 3.18$; $\lg\beta\{[Pd(en)]_2(OH)_2\}^{2+} = -7.758$; $\lg\beta[Pd(en)(H_2O)(OH)]^+ = -6.68$; $\lg\beta[Pd(en)Cl(OH)] = -3.75$; $\lg\beta[Pd(en)(OH)_2] = -14.523$ [13] и константы образования протонированных форм MDP в растворах с $C_{KCl} = 0.004$ и 0.15 моль/л: $\lg\beta[H_3L]^- = 20.14$ и 19.37; $\lg\beta[H_2L]^{2-} = 17.09$ и 16.21; $\lg\beta[HL]^{3-} = 10.04$ и 9.36 соответственно [8].

Состав внутренней координационной сферы (хромофора) комплексов палладия (II) определяли на основании сопоставления положения максимума полосы поглощения в ЭСП ($\nu_{\text{эсп}}$) с положением максимума, рассчитанным по формуле:

$$\nu_{\text{расч}} = n_1 \nu(Cl) + n_2 \nu(OH_2O) + n_3 \nu(N_{\text{амин}}) + n_4 \nu(O_{\text{фосфон}}), \quad (2)$$

где n_i — количество донорных атомов каждого типа; ν — величина инкремента для донорного атома каждого типа, см^{-1} : $\nu(Cl) = 5170$, $\nu(OH_2O) = 6580$, $\nu(N_{\text{амин}}) = 8460$ и $\nu(O_{\text{фосфон}}) = 6831$ [14, 15].

Синтез биядерного комплекса $\{[Pd(en)]_2L\} \cdot H_2O$ состоял из двух этапов. На первом этапе получали раствор $[Pd(en)(H_2O)_2]^{2+}$. Для этого к суспензии $[Pd(en)Cl_2]$ (0.2 ммоль, 0.0474 г) в воде добавляли $AgNO_3$ (0.0004 моль, 0.0679 г) и реакционную смесь выдерживали при 60 °С с перемешиванием около 30 мин без доступа дневного света. Полученную суспензию охлаждали, образовавшийся осадок AgCl отфильтровывали. На втором этапе к фильтрату добавляли не-

посредственно MDP (0.1 ммоль, 0.0176 г) и 0.1 моль/л КОН до pH ~ 7. Полученный светло-желтый раствор после нагревания при 60 °С около 20 мин оставляли упариваться при комнатной температуре без доступа дневного света. Через несколько недель образовывался желтый кристаллический осадок.

Данные элементного анализа синтезированного соединения свидетельствовали об образовании комплекса с мольным соотношением Pd(II) : en : MDP = 2:2:1. Выход комплекса $\{[Pd(en)]_2L\} \cdot H_2O$ составил 86 %. Для $Pd_2C_5H_{20}N_4O_7P_2Pd_2$ найдено, %: Pd — 40.8; P — 11.8; H — 3.6; C — 11.5; N — 10.9; рассчитано, %: Pd — 41.9; P — 12.3; H — 3.9; C — 11.9; N — 11.1.

В спектре ЯМР ^{31}P водного раствора синтезированного соединения наблюдается сигнал с δ_P 35.2 м.д.

При растворении $[Pd(en)Cl_2]$ в результате реакций акватации и гидролиза образуются этилендиаминные хлоро-аква-, хлоро-гидроксо-, гидроксо- и гидроксомостиковые комплексы Pd(II), равновесные концентрации которых зависят от концентрации $[Pd(en)Cl_2]$, хлорид-ионов и pH. Анализ построенных диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов палладия (II), образующихся в растворах $[Pd(en)Cl_2]$ с концентрациями хлорид-ионов 0.15 и 0.004 моль/л, позволил установить различие состава и концентрации частиц, сосуществующих при различных pH. В растворах с концентрацией хлорид-ионов 0.15 моль/л в области pH 3–7 доминирует комплекс $[Pd(en)Cl_2]$ (~95 %), при повышении pH от 7 до 8 образуется комплекс $[Pd(en)Cl(OH)]$ и при pH > 8 — $[Pd(en)(OH)_2]$. В растворах с концентрацией хлорид-ионов 0.004 моль/л в области pH 3–5 в равновесии находятся комплексы $[Pd(en)(H_2O)Cl]^+$ (~60 %), $[Pd(en)(H_2O)_2]^{2+}$ (~30 %) и $[Pd(en)Cl_2]$ (~10 %), в области физиологических значений pH (6–8) доминирует биядерный комплекс $\{[Pd(en)]_2(OH)_2\}^{2+}$ (максимум 44 %). Полученные результаты использованы для объяснения изменений в ЭСП при комплексообразовании в системе $[Pd(en)Cl_2]$ —MDP и выбора частиц для исходной матрицы состава при расчете констант образования.

В ЭСП системы $[Pd(en)Cl_2] : MDP = 1:1$ в

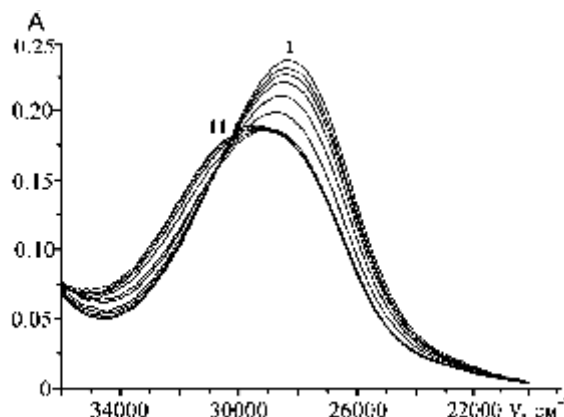


Рис. 1. ЭСП системы $[Pd(en)Cl_2] : MDP = 1:1$ в 0.004 моль/л KCl ($C_{Pd(II)} = C_{H_4L} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). pH: 1 — 2.79; 2 — 2.92; 3 — 3.08; 4 — 3.26; 5 — 3.52; 6 — 3.92; 7 — 4.83; 8 — 6.15; 9 — 6.56; 10 — 6.79; 11 — 6.86.

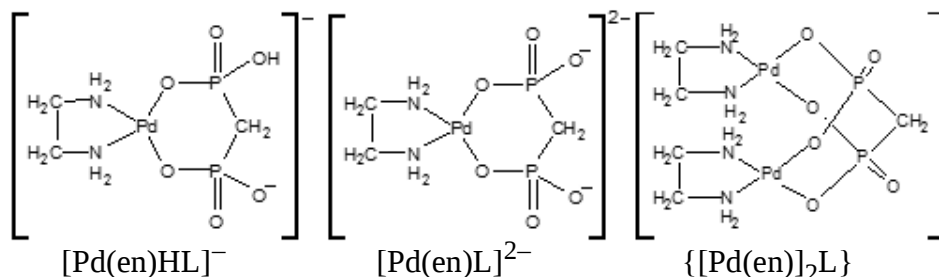
Константы образования комплексов $Pd(en)Cl_2$ с MDP

C_{KCl} , моль/л	$[Pd(en)HL]^-$	$[Pd(en)L]^{2-}$	$\{[Pd(en)]_2L\}$
	lgβ		
0.004	16.14 (4)	9.93 (5)	15.91 (5)
0.150	16.17 (8)	9.97 (6)	16.24 (3)

водном растворе 0.004 моль/л KCl в области pH 2.79–6.86 наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения от 28300 до 29600 cm^{-1} , что свидетельствовало об образовании комплекса с MDP (рис. 1). Аналогичные изменения в ЭСП наблюдались и в системе $[Pd(en)Cl_2] : MDP = 2:1$ (в области pH 3.05–7.07). По данным электронной спектроскопии и pH-потенциометрии систем рассчитаны константы образования комплексов состава 1:1 и 2:1 (таблица).

В этих комплексах координационная сфера палладия (II) сформирована двумя атомами азота этилендиамина и двумя атомами кислорода фосфоновых групп MDP. Такой состав внутренней координационной сферы комплексов установлен на основании сопоставления экспериментально наблюдаемого максимума в ЭСП ($\nu_{ЭСП} = 29600 \text{ см}^{-1}$) и рассчитанного на основе инкрементов для комплексов с хромофором $[Pd; 2N_{амин}; 2O_{фосфон}]$ ($\nu_{расч} = 30500 \text{ см}^{-1}$).

При комплексообразовании $[Pd(en)Cl_2]$ с MDP в 0.15 моль/л KCl при соотношении M:L



начинается при $\text{pH} > 2$, тогда как в растворах с концентрацией хлорид-ионов 0.15 моль/л — при $\text{pH} > 4$, что обусловлено более высокой термодинамической устойчивостью $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$ в сравнении с $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$. При физиологических значениях $\text{pH} \sim 7$ в системе $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{MDP} = 1:1$ при 0.004 и 0.15 моль/л KCl доминирующим является комплекс $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$.

Предложенное строение комплексов палладия с MDP подтверждено методом ЯМР-спектроскопии. В спектре ЯМР ^{31}P раствора системы $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{MDP} = 1:1$ при $\text{pH} 5.73$ наблю-

дается

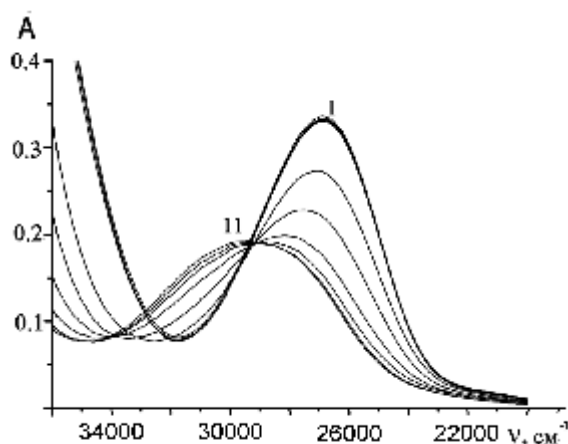


Рис. 2. ЭСП системы $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{MDP} = 1:1$ в 0.15 моль/л KCl ($C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{MDP}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). pH : 1 — 2.90; 2 — 3.04; 3 — 3.25; 4 — 3.55; 5 — 4.73; 6 — 5.76; 7 — 6.16; 8 — 6.63; 9 — 7.06; 10 — 7.37; 11 — 7.54.

$= 1:1$ ($\text{pH} 2.90\text{--}7.54$) и $2:1$ ($\text{pH} 3.20\text{--}7.35$) в ЭСП наблюдается коротковолновый сдвиг полосы поглощения с максимумом 26900 см^{-1} , соответствующей исходному комплексу $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$, к 29600 см^{-1} , что свидетельствует об образовании комплексов с аналогичным составом хромофора (рис. 2).

По данным спектрофотометрии и pH -потенциометрии систем $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{MDP} 1:1$ и $2:1$ в 0.15 моль/л KCl рассчитаны константы образования соответствующих комплексов (таблица), значения которых близки к значениям констант, определенным в растворах с концентрацией KCl 0.004 моль/л.

С использованием рассчитанных констант образования построены диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов различного состава, образующихся в системе $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{MDP} = 1:1$ при $C_{\text{KCl}} 0.004$ и 0.15 моль/л в зависимости от pH (рис. 3). Из рисунка видно, что процесс комплексообразования в системе с концентрацией хлорид-ионов 0.004 моль/л

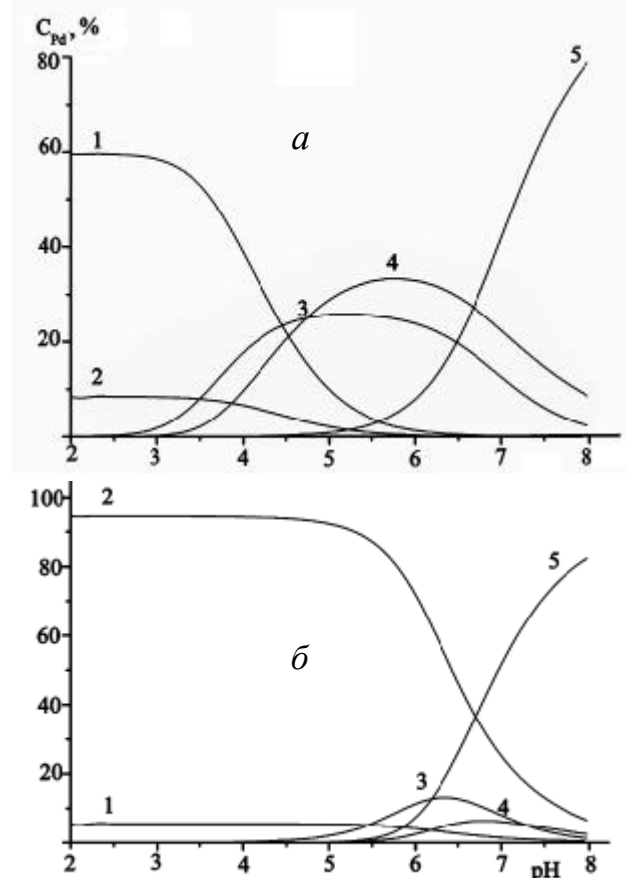


Рис. 3. Диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$ с MDP в зависимости от pH при концентрации хлорид-ионов 0.004 (а) и 0.15 моль/л (б): 1 — $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$; 2 — $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$; 3 — $[\text{Pd}(\text{en})\text{HL}]^-$; 4 — $\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$; 5 — $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$.

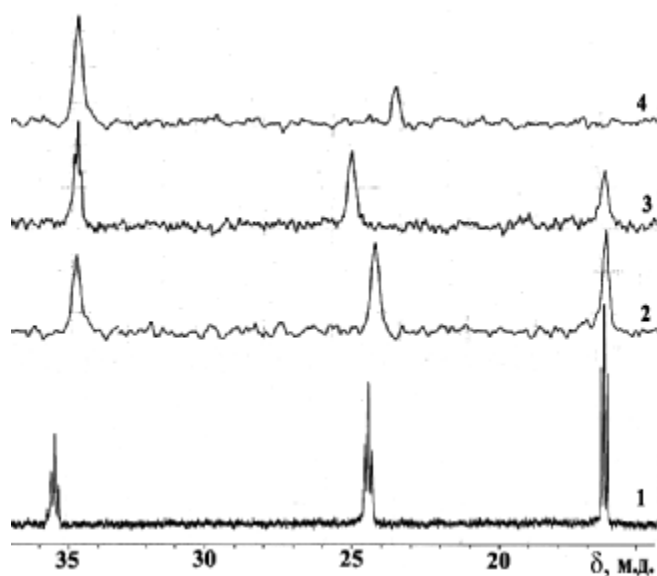


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{31}P растворов системы $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{MDP} = 1:1$ (рН: 1 — 5.73) и 2: 1 (рН: 2 — 3.98; 3 — 5.54; 4 — 7.99). $C_{\text{Pd(II)}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

даются три сигнала с δ_{P} в области 16.5, 24.38 и 35.03 м.д. (рис. 4). Сигнал в области сильного поля соответствует ядрам атомов фосфора фосфоновых групп свободной MDP [8]. Сигналы при 24.38 и 35.03 м.д. соответствуют ядрам атомов фосфора фосфоновых групп координированной MDP в комплексах палладия состава 1:1 и 2:1 соответственно. Сигналы с близкими по величине δ_{P} наблюдались в спектрах ЯМР ^{31}P системы $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{HEDP} = 1:1$ [16].

В спектрах ЯМР ^{31}P растворов системы $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] : \text{MDP} = 2:1$ при повышении рН от 3.98 до 7.99 наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигналов ядер атомов фосфора с δ_{P} в области 16.5 и 23.8–25.3 м.д., соответствующих фосфоновым группам свободной MDP и фосфоновым группам MDP, координированной в комплексе эквимольного состава. Интегральная интенсивность сигнала в области слабого поля, соответствующего ядрам атомов фосфора фосфоновых групп координированной в составе биядерного комплекса MDP, с ростом рН возрастает, что свидетельствует об увеличении концентрации биядерного комплекса.

ВЫВОДЫ. На основании данных рН-потенциометрии, электронной и ЯМР-спектрос-

копии установлено, что при взаимодействии $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$ с MDP в растворах с концентрацией хлорид-ионов 0.004 и 0.15 моль/л в области рН 2–8 образуются комплексы состава 1:1 и 2:1, в которых координационное окружение палладия (II) сформировано двумя атомами кислорода двух фосфоновых групп MDP и двумя атомами азота этилендиамина. Сравнение ЭСП, спектров ЯМР ^{31}P , рассчитанных значений констант образования комплексов, образующихся в системе $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] - \text{MDP}$, с полученными ранее данными для систем $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] - \text{HEDP}$ свидетельствует об одинаковом составе образующихся комплексов и способе координации данных лигандов к атому палладия [16].

КОМПЛЕКСОУТВОРЕНИЯ ДИХЛОР(ЕТИЛЕНДИ-АМИН)ПАЛАДИЮ (II) З МЕТИЛЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

О.М.Қозачкова¹, Н.В.Царик^{1*}, В.В.Трачевський², Р.В.Лаврик³, В.І.Пехньо¹

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

² Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, Київ, 04070, Україна

³ Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна

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

Наведено результати дослідження комплексоутворення в системі $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2] - \text{MDP}$ (MDP — метилендифосфоновая кислота, H_4L) у розчинах з концентрацією KCl 0.15 і 0.004 моль/л, що відповідає концентрації хлорид-іонів в міжклітинній та внутрішньоклітинній рідинах. Методами рН-потенціометрії, електронної та ЯМР-спектроскопії встановлено утворення комплексів складу $[\text{Pd}(\text{en})\text{HL}]^-$, $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$ та $\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$, для яких розраховано константи утворення та побудовано діаграми розподілу їх рівноважних концентрацій від рН. У комплексах $[\text{Pd}(\text{en})\text{HL}]^-$ та $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$ плоскочислову координаційну сферу палладію складають два атоми азоту етилендіаміну та два атоми кисню фосфонових груп координованої MDP. У биядерному комплексі MDP координована до кожного з двох атомів палладію двома атомами кисню фосфонових груп. Координаційну сферу кожного атома палладію доповнюють два атоми азоту етилендіаміну.

К л ю ч о в і с л о в а: дифосфонові кислоти, комплекси паладію, будова, константи комплексоутворення.

COMPLEXATION OF DICHLORO(ETHYLENEDIAMINE)PALLADIUM(II) WITH METHYLENEDIPHOSPHONIC ACID

O.N.Kozachkova¹, N.V.Tsaryk^{1*}, V.V.Trachevskyi², R.V.Lavryk³, V.I.Pekhnyo¹

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Akademik Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Technical centre of National Academy of Sciences of Ukraine, 13 Pokrovska Str., Kyiv, 04070, Ukraine

³ National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15 Heroyev Oborony Str., Kyiv, 03041, Ukraine

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

At the present time, bisphosphonates are widely used for the treatment of bone diseases associated with calcium imbalance and in complex cancer therapy for the treatment of bone metastases. Complexes of diphosphonic acids with platinum metals can prove to be efficient anticancer drugs having anticancer, antimetastatic and antiresorptive activity. From a number of platinum metals, palladium was chosen, a number of whose compounds have a high cytotoxic activity with a much lower toxicity compared with cisplatin. Methylene diphosphonic acid was chosen as the ligand environment of palladium; based on this acid, the anticancer drug Mebifon has been created in Ukraine.

In this work, we have studied interaction reactions of $[Pd(en)Cl_2]$ with methylenediphosphonic acid (MDP, H_4L) in aqueous solutions with the concentrations KCl 0.15 and 0.004 mol/L, which correspond to the chloride ion concentrations in intercellular and intracellular fluids.

The formation of complexes of the compositions $[Pd(en)HL]^-$, $[Pd(en)L]^{2-}$ and $\{[Pd(en)]_2L\}$ has been established by pH potentiometry, electron and NMR spectroscopy, for which formation constants have been calculated, and diagrams of equilibrium concentration distribution as a function of pH have been constructed. It has been found that at physiological pH values and equimolar metal-ligand ratio, the $[Pd(en)L]^{2-}$ complex is predominant at both chloride ion concentrations. In the complexes $[Pd(en)HL]^-$ and $[Pd(en)L]^{2-}$, two nitrogen atoms of ethylenediamine and two oxygen atoms of the phosphonic groups of MDP compose the square-planar coordination sphere of palladium. In binuclear complex, the ligand is coordinated to each of the two palladium atoms by two

oxygen atoms of phosphonic groups. The coordination sphere of each palladium atom is complemented by two nitrogen atoms of ethylenediamine.

К е у w o r d s: diphosphonic acids, palladium complexes, structure, constants of complexation.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang S., Gangal G., Uludag H. "Magic bullets" for bone diseases: progress in rational design of bone-seeking medicinal agents // Chem. Soc. Rev. -2007. -**36**. -P. 507–531.
2. Reszka A.A., Rodan G.A. Nitrogen-containing bisphosphonate mechanism of action // Mini Rev. Med. Chem. -2004. -**4**. -P. 711–719.
3. Van Acker H.H., Anguille S., Willemen Y. et al. Bisphosphonates for cancer treatment: Mechanisms of action and lessons from clinical trials // Pharmacol. Ther. -2016. -**158**. -P. 24–40.
4. Molodkina A.K., Esina N.Y., Tachaev M.V., Kurasyova M.N. Mixed-ligand palladium (II) complexes with amino acids, cytosine, and adenine // Russ. J. Inorg. Chem. -2007. -**52**. -P. 1567–1569.
5. Efimenko I.A., Dobrynina N.A., Shishilov O.N. et al. Reactions of the biologically active palladium complexes $(H_2A)_2[PdCl_4]$ with glutamic acid as a model of their transformations in blood plasma // Russ. J. Coord. Chem. -2012. -**38**. -P. 233–239.
6. Kapdi A.R., Fairlamb I.J.S. Anti-cancer palladium complexes: a focus on PdX_2L_2 , palladacycles and related complexes // Chem. Soc. Rev. -2014. -**43**. -P. 4751–4777.
7. Півнюк В.М., Шарикіна Н.І., Дячмар Т.В. та ін. Мебіфон – ефективний вітчизняний препарат групи бісфосфонатів // Онкологія. -2007. -**2**. -С. 145–150.
8. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Пехньо В.И. и др. Комплексообразование палладия (II) с метилendifосфоновой кислотой // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 3. -С. 15–20.
9. Пехньо В.И., Козачкова А.Н., Царик Н.В. и др. Противоопухолевые наноразмерные фосфонаты палладия (II) – потенциальные малотоксичные лекарственные субстанции широкого спектра действия с возможностью адресной доставки // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Под ред. А.Г.Наумовца. -Киев: Академперіодика, 2014. -С. 486–492.
10. Babaryk A.A., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V. et al. Binary salt of Pd(II) complex with (phosphonomethyl)phosphonic (medronic) acid comprising "handbell"-like $[Pd(\mu)-CH_2(PO_3)_2]_3$ units // Acta Crystallograph. Section C. -2012. -**C68**. m242–m245.
11. Tercero-Moreno J.M., Matilla-Hernandez A., Gonzalez-Garcia S., Nicllys-Gutierrez J. Hydrolytic

- species of the ion cis-diaqua(ethylenediamine)palladium(II) complex and of cis-dichloro(ethylenediamine)palladium(II): fitting its equilibrium models in aqueous media with or without chloride ion // *Inorg. Chim. Acta.* -1996. -**253**. -P. 23–29.
12. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD, in: *Comput. Methods Determ. Form. Constants.* -Boston: Springer US, MA, 1985. -P. 291–353.
 13. Tercero J.M., Matilla A., Sanjuan M.A. et al. Synthesis, characterization, solution equilibria and DNA binding of some mixed-ligand palladium(II) complexes. Thermodynamic models for carboplatin drug and analogous compounds // *Inorg. Chim. Acta.* -2003. -**342**. -P. 77–87.
 14. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Kostromina N.A., Pekhnyo V.I. Cis-diaminodichloropalladium(II) and hydroxyethylidenediphosphonic acid interaction // *Ukr. Chem. J.* -2007. -**73**. -P. 15–19.
 15. Yatsimirskii K.B., Kozachkova A.N. Determination of chromophores composition of palladium(II) complexes based on spectroscopy data // *Proc. Ukr. Acad. Sci. Sect. B.* -1989. -P. 57–61.
 16. Kozachkova O.M., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I. et al. Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium(II) with 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid // *Inorg. Chim. Acta.* -2018. -**474**. -P. 96–103.
 7. Pivnyuk V.M., Sharykina N.I., Dekhtyar T.V., Khavych O.O., Komisarenko S.V., Karlova N.P., Oliynychenko G.P., Zhebrowska F.I., Chekhun V.F. MEBIFON – an effective domestic bisphosphonic drug. *Oncology.* 2007. 2: 145. [in Ukrainian].
 8. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Tolstorozhev G.B., Skorniyakov I.V. Complexation of palladium(II) with methylenediphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (3): 15. [in Russian].
 9. Pekhnyo V.I., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Kutsenko I.P., Sharikina N.I., Grigor'eva, T.I., Lukyanova N.Y., Todor I.N., Chekhun V.F. Tano-sized antitumor palladium(II) phosphonates as potential low-toxic medicinal substances with a broad spectrum of action with the possibility of targeted delivery. *Nanoscale systems and nanomaterials: studies in Ukraine.* Ed. A.G.Naumovets. (Kyiv: Akademperiodyka, 2014). [in Russian].
 10. Babaryk A.A., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. Binary salt of Pd(II) complex with (phosphonomethyl)phosphonic (medronic) acid comprising "handbell"-like $[Pd(\mu-CH_2(PO_3)_2)_3]$ units. *Acta Crystallographica Section C.* 2012. **C68**: m242.
 11. Tercero-Moreno J.M., Matilla-Hernandez A., Gonzalez-Garcia S., Nicllys-Gutierrez J. Hydrolytic species of the ion cis-diaqua(ethylenediamine)palladium(II) complex and of cis-dichloro(ethylenediamine)palladium(II): fitting its equilibrium models in aqueous media with or without chloride ion. *Inorganica Chim. Acta.* 1996. **253**: 23.
 12. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD, in: *Comput. Methods Determ. Form. Constants.* (Boston: Springer US, MA, 1985).
 13. Tercero J.M., Matilla A., Sanjuan M.A., Moreno C.F., Martin J.D., Walmsley J.A. Synthesis, characterization, solution equilibria and DNA binding of some mixed-ligand palladium(II) complexes. Thermodynamic models for carboplatin drug and analogous compounds. *Inorganica Chim. Acta.* 2003. **342**: 77.
 14. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Kostromina N.A., Pekhnyo V.I. Cis-diaminodichloropalladium(II) and hydroxyethylidenediphosphonic acid interaction. *Ukr. Chem. J.* 2007. **73**: 15. [in Russian].
 15. Yatsimirskii K.B., Kozachkova A.N. Determination of chromophores composition of palladium(II) complexes based on spectroscopy data. *Proc. Ukr. Acad. Sci. Sect. B.* 1989. **57**. [in Russian].
 16. Kozachkova O.M., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Trachevskiy V.V., Rozhenko A.B., Dyakonenko V.V. Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium(II) with 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid. *Inorganica Chimica Acta.* 2018. **474**: 96.

REFERENCES

Поступила 24.10.2018

УДК 546.94.24.23.22.14.13

С.А.Баранец, О.Г.Янко*, Л.Б.Харькова, В.В.Субботин

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Os—Chal—Hal (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br)

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

** e-mail: oleg_yanko@gmail.com*

Изучены закономерности комплексообразования в системах Os—Chal—Hal (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br) в температурном интервале 100–200 °С. Состав, строение и свойства образующихся комплексов зависят от соотношения Chal : Hal в реакционной среде и ее температуры и исследованы методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов (в ряде случаев порошков), ИК-спектроскопии. В присутствии избытка галогенов (среды SCl_2 , SeCl_4 , TeCl_4 , SeBr_4 , $\text{Se}+\text{SeBr}_4+\text{Br}_2$, TeBr_4 , $\text{Te}+\text{TeBr}_4+\text{Br}_2$) получены молекулярные комплексы общего состава $\text{OsChal}_2\text{Hal}_{12}$ (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br) с соотношением в них Chal : Hal = 1:6. Структуру этих комплексов осмия (IV) можно представить в виде укладки анионных комплексов — октаэдров $[\text{OsHal}_6]^{2-}$ и катионных комплексов — тетраэдров $[:\text{ChalHal}_3]^+$. Координация атомов халькогенов в них дополняется до деформированного октаэдра атомами галогена, входящими в состав анионных комплексов $[\text{OsHal}_6]^{2-}$. В присутствии избытка халькогенов (среды $\text{Se}+\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{S}+\text{Se}_2\text{Br}_2$) осмий (IV) формирует молекулярные ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$) или полимерные ($\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$) биядерные октаэдрические халькогенгалогенидные комплексы как со связями металл–металл ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$), так и без них ($\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$), с гораздо более низким соотношением Chal : Hal = 1:1 или 1.5:1. В их состав входят одноатомные лиганды ($\mu\text{-S}$), мостиковые фрагменты ($\mu\text{-S-Cl}$, $\mu\text{-(}>\text{S}=\text{S)}$, $\mu\text{-(}>\text{Se}=\text{S)}$), полихалькогенидные цепочки ($\mu\text{-S}_4\text{Se}$) и кольца ($\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}$), молекулы дигалогенидов селена (SeHal_2).

К л ю ч е в ы е с л о в а: осмий, сера, селен, теллур, хлор, бром, халькогенгалогениды, биядерные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ. Систематические исследования комплексообразования металлов в неводных молекулярных растворах и/или расплавах систем Chal—Hal (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br), являющихся благоприятной средой для синтеза твердых халькогенгалогенидов металлов, позволили установить закономерности изменений в них состава халькогенгалогенидных соединений, которые могут быть потенциальными лигандами в образующихся комплексах. Металл в таких превращениях, в зависимости от исходного состояния, или сохраняет исходную степень окисления, или восстанавливается ($\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}$ [1, 2]), или окисляется ($\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{\text{III}}$, $\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{\text{IV}}$, $\text{Mo(W)}^0 \rightarrow \text{Mo(W)}^{\text{V}}$ [3–7]). В свою очередь, полученные халькогенгалогенидные комплексы отличаются разнообразием стро-

ения. Они могут быть кластерами, полимерами, иметь молекулярную структуру и пр. Синтез в таких системах проходит по методу “возникающих” реагентов. Состав и свойства получаемых соединений зависят от условий синтеза и от соотношения Chal : Hal в реакционной среде. В присутствии, например, дигалогенидов халькогенов (избыток галогена) образуются ди- и тетрагалогениды (ChalHal_2 , ChalHal_4), хорошо известные как лиганды в комплексах металлов III–VIII групп Периодической системы [8, 9].

В средах моногалогенидов халькогенов (избыток халькогена) при температурах до 100 °С возможна фиксация галогенид-ионов Hal^- , халькогенид-ионов Chal^{2-} , полихалькогенид-ионов Chal_n^{2-} в качестве потенциальных ли-

гандов, а также сольватоконплексообразование с участием молекул $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$ и ChalHal_2 . При температурах порядка 200 °С наблюдается термораспад галогенидов халькогенов ($\text{Chal}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}_n^0 + \text{Chal}_n\text{Hal}_m$) и образование кластерных халькогенгалогенидов металлов, в формировании которых наиболее существенную роль играют полидентатные лиганды: одноатомные ($\mu\text{-Chal}^{2-}$, $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$), двухатомные гантели ($\mu\text{-Chal}_2^{2-}$), полимерные цепочки ($\mu\text{-Chal}_n^{2-}$). Таким образом, состав системы и формирование в ней потенциальных лигандов определяют два фактора — соотношение $\text{Chal} : \text{Hal}$ в системе и температура синтеза.

В обзоре представлены и обобщены результаты по исследованию комплексообразования осмия в неводных системах Os—Chal—Hal.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве исходных соединений осмия использовали OsCl_4 , OsBr_4 , OsO_4 , OsS_2 и различные халькогенгалогенидные системы с избытком и галогена (ChalHal_2 , ChalHal_4), и халькогена ($\text{Chal}_2\text{Hal}_2$, $\text{Chal} + \text{ChalHal}_2$). Последние выступают не только в роли исходных реагентов, но и среды прохождения реакции, поэтому количественно превышают исходное соединение металла в 20–40 раз в мольном соотношении.

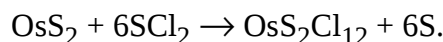
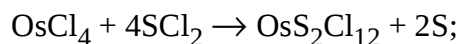
К 0.5–1 г соединения осмия в Г-образных стеклянных реакторах добавляли 5–10 мл халькогенгалогенидной среды. Реакционные смеси нагревали в нижних частях открытых, защищенных от влаги реакторов при температуре 80–90 °С в течение 120 ч для максимального удаления из сред газообразных продуктов реакций. Затем запаиваемые реакторы нагревали еще 180 ч при 100 или 200 °С при периодическом встряхивании реакционных смесей. По окончании синтезов твердые продукты отделяли от жидкой фазы декантацией, сливая жидкий маточный раствор в верхнюю часть реактора, которую замораживали в жидком азоте с целью уменьшения остаточного парциального давления газообразных веществ в реакторе и последующего более безопасного его вскрытия. Образовавшиеся твердые продукты промывали CCl_4 и сушили под вакуумом в течение 1 ч для удаления остаточного растворителя.

Элементный анализ соединений проводили

на рентгенофлуоресцентном спектрометре ElvaX Light, рентгеноструктурный анализ (РСА) для наиболее изометричных кристаллов, помещенных в тонкостенные стеклянные капилляры, — на автоматическом дифрактометре CAD-4 (излучение λMoK_α , графитовый монохроматор, метод ω -сканирования). Структуры решены методом Патерсона и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для тепловых параметров атомов. Расшифровывали и уточняли структуры по комплексу программ SDP, PCA для поликристаллических образцов — методом Ритвельда (программа Full-Prof.2k [10]), используя массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от образцов, полученных на дифрактометре STOE STADI P [11]. Для визуализации структур применяли программу DIAMOND [12].

ИК-спектры соединений в виде суспензий в нуйоле записаны на спектрометре Magna-IR 750 фирмы Nicolet.

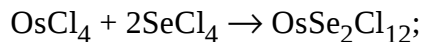
$\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$. Темно-красные гигроскопичные кристаллы комплекса $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ получали при температуре 100 °С по схемам [13]:



Найдено, %: Os — 27.75, S — 9.50, Cl — 62.20. Для $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ вычислено, %: Os — 27.90, S — 9.40, Cl — 62.60. Соотношение $\text{Chal} : \text{Hal} = 1:6$. Параметры элементарной ячейки $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$: пр. гр. $R\bar{3}m$; $a = 10.110(3)$ Å, $b = 10.110(3)$ Å, $c = 17.606(3)$ Å, $\alpha, \beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 120.0^\circ$ [14].

В ИК-спектре комплекса $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ имеются полосы поглощения, соответствующие внутримолекулярным колебаниям молекулы SCl_4 , в значительной степени ионизированной по схеме $\text{SCl}_4 \rightarrow \text{SCl}_3^+ + \text{Cl}^-$: $\nu_s(\text{S-Cl}) - 481 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{S-Cl}) - 506 \text{ см}^{-1}$, $\delta_s(\text{Cl-S-Cl}) - 268 \text{ см}^{-1}$ и $\delta_{as}(\text{Cl-S-Cl}) - 204 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения при 318 см^{-1} относятся к $\nu_{as}(\text{Os-Cl})$, 174 см^{-1} — к $\delta(\text{Cl-Os-Cl})$ в октаэдрическом анионе $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ [13].

$\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$. Черные гигроскопичные кристаллы комплекса $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ получали при температуре 100 °С в соответствии с реакциями [15]:

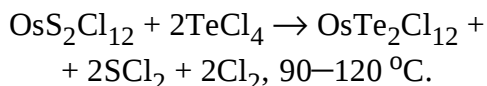
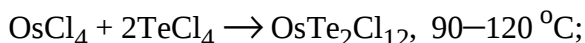




Найдено, %: Os — 24.5, Se — 20.4, Cl — 55.0. Для $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ вычислено, %: Os — 24.2, Se — 20.8, Cl — 54.7. Соотношение $\text{Chal} : \text{Hal} = 1:6$. Параметры элементарной ячейки $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$: пр.гр. $Fdd2$; $a = 12.602(4) \text{ \AA}$, $b = 11.482(4) \text{ \AA}$, $c = 21.370(5) \text{ \AA}$, $\alpha, \beta, \gamma = 90.0^\circ$ [14].

В ИК-спектре комплекса $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ к внутримолекулярным колебаниям молекулы SeCl_4 отнесены полосы поглощения: $\nu_s(\text{Se-Cl}) - 370 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{Se-Cl}) - 352 \text{ см}^{-1}$, $\delta_s(\text{Cl-Se-Cl}) - 167 \text{ см}^{-1}$ и $\delta_{as}(\text{Cl-Se-Cl}) - 188, 194 \text{ см}^{-1}$. Октаэдрический анион $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ проявился в ИК-спектре полосами поглощения $\nu_{as}(\text{Os-Cl})$ при 338 см^{-1} , $\nu_s(\text{Os-Cl}) - 295 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{Cl-Os-Cl}) - 176, 161, 133 \text{ см}^{-1}$ [15].

$\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$. Черные гигроскопичные кристаллы комплекса $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ получали при температуре 100°C по схемам [15]:



Найдено, %: Os — 21.7, Te — 28.9, Cl — 48.4. Для $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ вычислено, %: Os — 21.8, Te — 29.3, Cl — 48.9. Соотношение $\text{Chal} : \text{Hal} = 1:6$. Параметры элементарной ячейки $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$: пр.гр. $P1$; $a = 6.525(2) \text{ \AA}$, $b = 6.951(2) \text{ \AA}$, $c = 10.590(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 70.69(2)^\circ$, $\beta = 104.40(2)^\circ$, $\gamma = 114.75(2)^\circ$ [14].

В ИК-спектре комплекса $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ к внутримолекулярным колебаниям молекулы TeCl_4 отнесены полосы поглощения: $\nu_s(\text{Te-Cl}) - 368 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{Te-Cl}) - 350 \text{ см}^{-1}$, $\delta_s(\text{Cl-Te-Cl}) - 142 \text{ см}^{-1}$ и $\delta_{as}(\text{Cl-Te-Cl}) - 190 \text{ см}^{-1}$. Октаэдрический анион $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ проявился в ИК-спектре полосами поглощения $\nu_{as}(\text{Os-Cl})$ при 342 см^{-1} , $\nu_s(\text{Os-Cl}) - 294 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{Cl-Os-Cl}) - 172, 160, 132 \text{ см}^{-1}$ [15].

Несмотря на похожий состав, соединения $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ и $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ по данным РСА (рис. 1) не изоструктурны и кристаллизуются в разных пространственных группах. В этих комплексах атомы осмия (IV) располагаются в частных положениях: в тиохлориде — в центре симметрии на оси третьего порядка (рис. 1, а), в селенохлориде — на оси второго поряд-

ка (в), в теллурахлориде — в центре симметрии (г) и окружены атомами хлора по вершинам октаэдра OsCl_6^{2-} . В тиохлоридном соединении каждый атом серы связан с тремя атомами хлора (Cl_2), образуя группировки SCl_3 пирамидального строения. С учетом наличия контактов серы с атомами хлора (Cl_1) из окружения атома осмия ($\text{S-Cl}_1 3.053 \text{ \AA}$) координационный узел атома серы может быть рассмотрен как искаженный октаэдр; дополнительным треугольным основанием полиэдра атома серы является одна из граней полиэдра атома осмия (а).

Структура селенохлорида осмия (рис. 1, в) отличается от строения тиохлоридного аналога. Дополнительное треугольное основание атома селена состоит из мостиковых атомов хлора двух полиэдров атомов осмия. С первым полиэдром селен связан через атомы Cl_1 и Cl_2 , тогда как со вторым — через атом Cl_3 , образуя 3D-периодичную структуру, типичную для интерметаллидов. В целом в соединении присутствуют шесть кристаллохимически независимых позиций хлора. Первые три, как указано выше, входят в координационное окружение осмия, остальные три (Cl_4 , Cl_5 , Cl_6) формируют пирамидальное окружение атома селена.

В структуре теллурахлорида осмия октаэдрическое окружение атомов теллура дополняется уже не одним, как в тиохлориде, и не двумя, как в селенохлориде, а тремя полиэдрами OsCl_6^{2-} через атомы Cl_1 , Cl_2 и Cl_3 (рис. 1, г). Каждый полиэдр OsCl_6^{2-} окружен шестью искаженными октаэдрами TeCl_6^{2-} , также образуя периодическую структуру. Все рассматриваемые структуры объединяет факт несколько более длинных мостиковых связей Chal-Cl_M по сравнению с аналогичными связями Chal-Cl_K в пирамиде ChalCl_3 . Можно утверждать, что в селен- и теллуросодержащем комплексе осмия (IV) атомы халькогенов формируют свой периферийный координационный узел в виде сильно искаженного октаэдра. Зафиксированные контакты атомов серы с атомами хлора в окружении осмия S-Cl_M более чем на 50 % превышают длины ковалентных связей S-Cl_K в группировке SCl_3 . Таким образом, тетрахлорид серы в комплексе выполняет роль внешнесферного катиона. Данные РСА осмиевых комп-

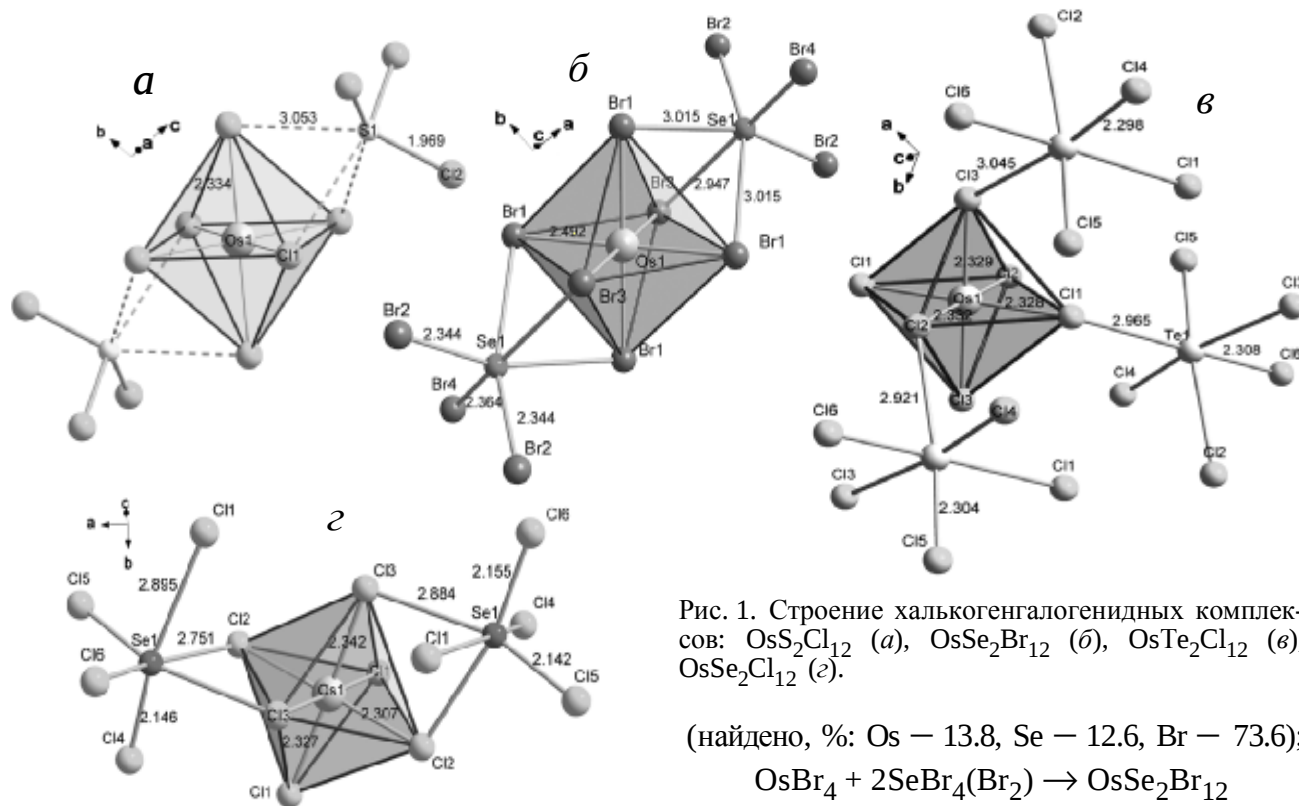
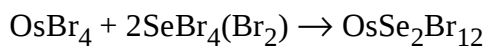
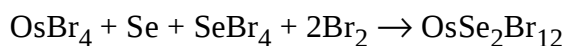


Рис. 1. Строение халькогенгалогенидных комплексов: $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ (а), $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ (б), $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ (в), $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ (г).

(найдено, %: Os — 13.8, Se — 12.6, Br — 73.6);



(найдено, %: Os — 14.4, Se — 12.2, Br — 73.4);



(найдено, %: Os — 15.1, Se — 11.8, Br — 73.1).

Составы продуктов реакций в виде черных кристаллов идентичны и близки к расчетному для $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$, %: Os — 14.56, Se — 12.08, Br — 73.36. Соотношение Chal : Hal = 1:6.

Дифрактограммы образцов селенобромид осмия (IV) свидетельствуют об индивидуальности полученного соединения, не изоструктурного хлоридному аналогу $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$. Параметры элементарной ячейки $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$: пр.гр. $C12/m1$ (№ 12) — $j^2i^3a/mS30$; $a = 14.0464$ (2) Å, $b = 11.05398$ (14) Å, $c = 6.5034$ (9) Å, $\beta = 112.2645$ (11)° [17].

Рентгеноструктурный анализ по методу порошка позволяет представить структуру $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ в виде укладки анионных комплексов — почти правильных октаэдров $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ и катионных комплексов — дефектных тетраэдров $[:\text{SeBr}_3]^+$, в которых “отсутствующую” вершину тетраэдра занимает неподеленная электронная пара центрального атома селена (так

лексов позволяют констатировать понижение симметрии координационного узла металла в кристалле, а анализ соотношений расстояний $\text{Chal}-\text{Cl}_M$ и $\text{Chal}-\text{Cl}_K$ свидетельствует, что в ряду тиохлорид—селенохлорид—теллурахлорид для $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ характерна наиболее сильная ковалентность связи $\text{Chal}-\text{Cl}_K$ и максимальная ионность связи $\text{Chal}\cdots\text{Cl}_M$. При этом, как и следовало ожидать, понижение симметрии частиц OsCl_6 и ChalCl_3 также минимально для тиохлоридного комплекса. Эти данные согласуются со спектроскопическими исследованиями и позволяют представить $\text{OsCl}_4(\text{SCl}_4)_2$ как ионный комплекс $(\text{SCl}_3)^+_2\text{OsCl}_6^{2-}$, а селен- и теллуросодержащие соединения осмия (IV) $\text{OsCl}_4(\text{Chal}-\text{Cl}_4)_2$ — как гетероядерные комплексы [14, 16].

$\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ получали взаимодействием OsBr_4 с элементарным селеном, тетрабромидом селена и смесью элементарного селена с его тетрабромидом в среде жидкого брома при температуре 100 °C в соответствии с уравнениями [17]:

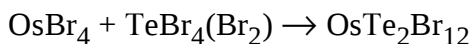


называемый ψ -тетраэдр) (рис. 1, б) [18]. Координация атомов селена в этих комплексах дополняется до деформированного октаэдра атомами брома, входящими в состав анионных комплексов $[\text{OsBr}_6]^{2-}$, причем расстояния Se—Br в этих дополнительных связях существенно длиннее 2.947(6)—3.015(5) Å, чем связи атомов селена и брома, образующих катион $[\text{SeBr}_3]^+$ 2.344(5)—3.364(7) Å. То есть дополнительным треугольным основанием полиэдра атома селена в $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ является грань одного октаэдра атома осмия (IV), в то время как в структуре $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ это основание состоит из атомов хлора двух полиэдров атома осмия (е). По способу соединения координационных полиэдров атомов осмия и селена структура $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ аналогична тиохлориду осмия (IV) $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$, в котором также соединяются два катионных комплекса $[\text{SCl}_3]^+$ с одним октаэдром $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (а). Следовательно, вывод об увеличении количества полиэдров атома осмия, с которыми связан атом халькогена, с увеличением ковалентного радиуса халькогена в ряду $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ — $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ — $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$, можно дополнить бромидным аналогом. Существенное влияние на количество полиэдров атомов осмия, связанных с атомами халькогена, оказывает и ковалентный радиус галогена (Cl 0.99, Br 1.14 Å). Можно предположить, что в гипотетической структуре предполагаемого соединения $\text{OsS}_2\text{Br}_{12}$ атом серы также будет связан с одним полиэдром атомов осмия (а) [18].

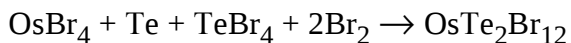
$\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ получали взаимодействием OsBr_4 с элементарным теллуром, тетрабромидом теллура и смесью элементарного теллура с его тетрабромидом в среде жидкого брома при температуре 100 °С согласно реакциям [17]:



(найденно, %: Os — 12.9, Te — 18.7, Br — 68.4);



(найденно, %: Os — 13.7, Te — 18.0, Br — 68.3);



(найденно, %: Os — 13.5, Te — 18.4, Br — 68.1).

Составы продуктов реакций в виде черных кристаллов идентичны и близки к расчет-

ному для $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$, %: Os — 13.55, Te — 18.17, Br — 68.28. Соотношение Chal : Hal = 1:6.

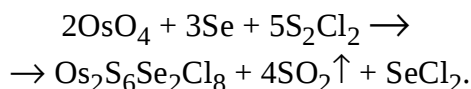
Дифрактограммы образцов теллуробромид осмия (IV) свидетельствуют об индивидуальности полученного соединения, но, как и в случае с селенобромидом, не изоструктурного своему хлоридному аналогу $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$. Параметры элементарной ячейки $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$: пр.гр. $P2/m$; $a = 26.396(3)$ Å, $b = 14.278(4)$ Å, $c = 11.682(2)$ Å, $\beta = 93.5(1)^\circ$ [17].

ИК-спектры $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ указывают на высокую симметрию координационных полиэдров, а способ их соединения — на менее симметричную моноклинную сингонию структуры соединений [17]. Область 260—200 см^{-1} характеризует валентные колебания связей Os—Br, Se—Br, Te—Br, а более низкочастотная — деформационные колебания. Во всех спектрах имеется по две полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям связи Os—Br: 217, 222 см^{-1} в $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и 205, 218 см^{-1} — в $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$. Такое расщепление частот валентных колебаний ν_{as} Os—Br в ИК-спектрах для шестикоординационного узла $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ может быть результатом снижения симметрии вследствие двух факторов — влияния упаковки кристаллической решетки и/или неравноценности связей Os—Br.

Анализ валентных внутрилигандных колебаний Chal—Br проведен в рамках модели катиона ChalBr_3^+ симметрии C_{3v} . К этим колебаниям в спектрах бромидных комплексов относятся частоты 255 и 232 см^{-1} в $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ и $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ соответственно, также мало изменившиеся по сравнению с 265 и 240 см^{-1} в $[\text{SeBr}_4]_4$ и $[\text{TeBr}_4]_4$. Постоянство частот валентных колебаний Chal—Br при координации тетрабромидов подтверждает наличие слабой связи $\text{Br}_3\text{Chal}^{\delta+} \dots \text{Br}^{\delta-}$, что, в свою очередь, вызывает снижение октаэдрической симметрии центрального координационного узла $[\text{OsBr}_6]^{2-}$. В области деформационных колебаний структура и положение частот в обоих комплексах сходная — 136, 116, 100, 70 см^{-1} для селенового и 130, 118, 108, 87 см^{-1} для теллурического комплексов [17]. Можно предположить, что в структуре соединения $\text{OsTe}_2\text{Br}_{12}$ (РСА выполнить не удалось) следует ожидать связи атомов теллу-

ра с двумя полиэдрами атомов осмия (IV), по аналогии со структурой $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ (рис. 1, з) [18].

$\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$. При 100 °С тетраоксид осмия реагирует с 22 %-м раствором Se в S_2Cl_2 с образованием темно-коричневого мелкокристаллического диамагнитного порошка тиоселенохлорида осмия (IV) по схеме [19]:



Найдено, %: Os — 36.86, S — 20.21, Se — 16.70, Cl — 26.23. Для $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ вычислено, %: Os — 37.50, S — 18.97; Se — 15.57; Cl — 27.96. Соотношение Chal : Hal = 1:1. Параметры элементарной ячейки $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$: пр.гр. $P2_1$; $a = 9.0384(5)$ Å, $b = 8.7687(4)$ Å, $c = 11.7597(6)$ Å, $\alpha = 105.725(4)^\circ$ [19].

Структуру $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (рис. 2) можно представить в виде укладки изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов состава $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (с полихалькогенидными и халькогенгалогенидными группами) и строения $\text{Cl}_3\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-S})(\text{SSeSS})\text{OsCl}_2\text{SeCl}_2$ [19]. Атомы осмия (IV) связаны мостиковыми фрагментами $\mu\text{-S}$ и $\mu\text{-SCl}$, лежащими в экваториальной плоскости, там же расположены и четыре иона хлора. Шестикоординационное окружение атомов осмия (IV) дополняют находящиеся в аксиальном положении ион хлора, нейтральный лиганд SeCl_2 и своеобразное “кормысло” — пятичленная цепочка $\mu\text{-S}_4\text{Se}$. Для атомов осмия характерно координационное число 6 и координационные многогранники в виде деформированных октаэдров $\text{Os1}[\text{S}_3\text{Cl}_3]$ и $\text{Os2}[\text{S}_3\text{Cl}_2\text{Se}]$. Расстояние $\text{Os}^{\text{IV}}\text{—Os}^{\text{IV}}$ 2.750 Å свидетельствует о несколько удлиненной связи металл—металл. Атомы селена имеют координационные числа 2 и 3 и неколлинеарное двухатомное окружение $\text{Se1}[\text{S}_2]$ или некопланарный треугольник $\text{Se2}[\text{Cl}_2\text{Os}]$ соответственно. У одного из “мостиковых” атомов серы также наблюдается некопланарный треугольник $\text{S5}[\text{ClOs}_2]$, в то время как остальные атомы серы имеют неколлинеарное двухатомное окружение. Все атомы хлора концевые.

В ИК-спектре многоатомного несимметричного соединения $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ имеется набор частот: $\nu_s(\text{Se—Cl}) = 407 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{Se—Cl})$

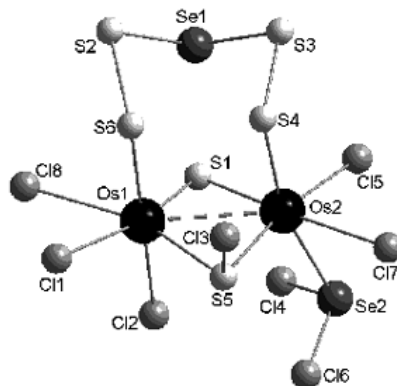
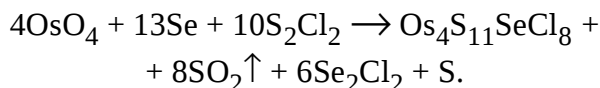


Рис. 2. Строение биядерного кластерного молекулярного тиоселенохлоридного комплекса $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$.

— 389 см^{-1} , $\delta(\text{Cl—Se—Cl}) = 147 \text{ см}^{-1}$, характерный для координированного лиганда SeCl_2 . Частоты 465, 438 см^{-1} отнесены нами к мостиковому фрагменту $\mu\text{-S}^{2-}$, слабые частоты 358, 345 см^{-1} — к колебаниям S—Se в фрагменте $\mu\text{-S}_4\text{Se}$. Частота 321 см^{-1} характерна для валентных колебаний Os—Cl в комплексах осмия (IV), а 227 см^{-1} — для валентных колебаний Os—Se [20].

$\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$. При нагревании тетраоксида осмия в 22 %-м растворе Se в S_2Cl_2 до 200 °С образуется черный диамагнитный порошок тиоселенохлорида осмия (IV) [21]:



Найдено, %: Os — 50.74, S — 23.90, Se — 5.30, Cl — 20.06. Для $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ вычислено, %: Os — 51.55, S — 23.89, Se — 5.35, Cl — 19.21. Соотношение Chal : Hal = 1.5:1. Параметры элементарной ячейки $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$: пр.гр. $Pbcn$ (№ 60) — $d^6/OP48$; $a = 8.8845(2)$ Å, $b = 11.8108(3)$ Å, $c = 10.9621(3)$ Å [21].

$\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ — линейный полимер (рис. 3) $[\text{Os}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S}(\text{S},\text{Se}))_2]_n$, состоящий из биядерных кластерных молекул $\text{Cl}_2\text{Os}\{\text{S}_2\}\text{-}\{\text{S}(\text{S},\text{Se})\}_2\text{OsCl}_2$, в которых атомы осмия (IV) связаны посредством двух мостиков $\mu\text{-}(>\text{S}(\text{Se})=\text{S})$ в экваториальной плоскости и фрагментом $\mu\text{-}(\text{—S—S—})$, находящемся в аксиальном положении. Шестикоординационное окружение атома осмия (IV) дополняется двумя ионами хлора (Os—Cl 2.385 и 2.469 Å). За счет связи с третьим ионом хлора из соседней молеку-

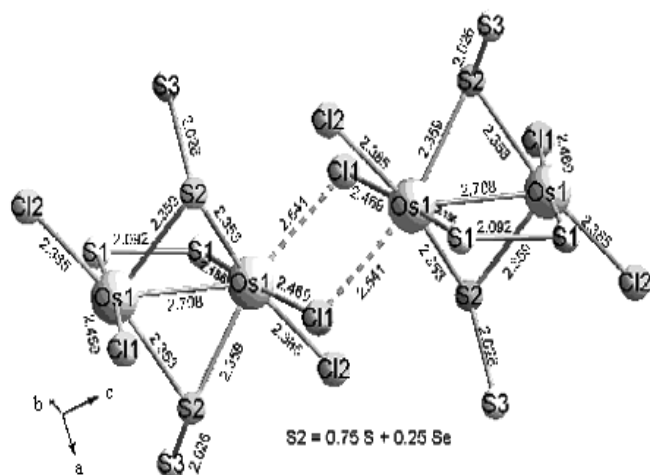
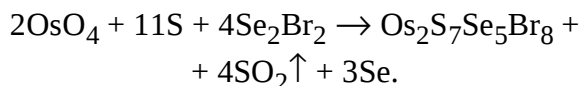


Рис. 3. Строение кластерного тиоселенохлоридного полимера $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ или $[\text{Os}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S}(\text{S},\text{Se}))_2]_n$

лы ($\text{Os}-\text{Cl}$ 2.541 Å) формируется полимерная структура комплекса $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$. Расстояние $\text{Os}^{\text{IV}}-\text{Os}^{\text{IV}}$ 2.708 Å свидетельствует о наличии одинарной связи металл–металл [21].

Сходная с комплексом $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ структура остова комплекса $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ позволяет сравнивать спектры этих соединений и облегчает отнесение колебаний. Так, полосы поглощения 547 и 583 см^{-1} , отсутствующие в ИК-спектре $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ и близкие по значению к колебаниям $\text{S}-\text{S}$ в дисульфидном анионе $\mu\text{-S}_2^{2-}$, можно отнести к фрагментам $\mu\text{-}(\text{S}-\text{S})$ и $\mu\text{-}(\text{S}=\text{S})$, что подтверждается отсутствием в спектре набора частот для фрагмента SeCl_2 . Полосы 400 и 380 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связи $\text{Os}-\text{S}$; 327, 275 см^{-1} — к валентным колебаниям связи $\text{Os}-\text{Cl}$ [20].

$\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ получали взаимодействием OsO_4 с раствором серы в Se_2Br_2 (~15 %) при 100 °C [22]:



Образующийся твердый продукт — мелкокристаллический коричневатого-черный порошок, имеющий состав, %: Os — 10.1, S — 32.0, Se — 25.9, Br — 32.0. Для $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ вычислено, %: Os — 9.09, S — 31.82; Se — 22.73; Br — 36.36. Соотношение $\text{Chal} : \text{Hal} = 1.5:1$.

Соединение $\text{Os}_2\text{Se}_2\text{Br}_8(\text{S}_{10-x}\text{Se}_x)$ ($x = 3$) кри-

сталлизуется в собственном структурном типе: пр.гр. $P2_1/n-e^{11}$, $a = 10.2007(3)$ Å, $b = 15.2464(5)$ Å, $c = 7.9709(2)$ Å, $\beta = 105.691(3)^\circ$. Структуру тиоселенобромида осмия (IV) можно представить в виде укладки изолированных би-ядерных молекулярных комплексов усредненного состава $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})\text{-}(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$ [22] (рис. 4). В традиционном для осмия (IV) октаэдрическом координационном окружении (многогранники в виде деформированных октаэдров $\text{Os}[\text{Ch}_3\text{-SeBr}_2]$) находятся известные лиганды — по два иона Br^- на расстояниях ~2.550 Å возле каждого атома металла и по одной молекуле дибромида селена SeBr_2 (2.449 Å). Связь металл–металл в тиоселенобромиде $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ отсутствует. 10-атомный цикл, соединяющий атомы осмия (IV), состоит из статистической смеси атомов S и Se. Уточнение коэффициентов заполнения позиций атомами серы и селена привело практически к целочисленным значениям. Поскольку в структуре присутствуют изолированные молекулы, они были зафиксированы как 0.75Se + 0.25S для Ch1 (3 атома селена и 1 атом серы на элементарную ячейку), 0.5Se + 0.5S для Ch2 и 0.25Se + 0.75S для Ch3 (рис. 4). Смеси атомов Ch2 (S, Se) на расстояниях 2.239 Å, Ch1 — 2.338 Å и Ch3 — 2.358 Å формируют две грани двух октаэдров, через которые и происходит соединение посредством 10-атомного кольца $\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}$. Расстояния Ch—Ch в этом кольце находятся в интервале 2.010–2.244 Å, при этом меньшие по значениям расстояния соответствуют ковалентным связям Ch—S, а большие — связям Ch—Ch. Для статистиче-

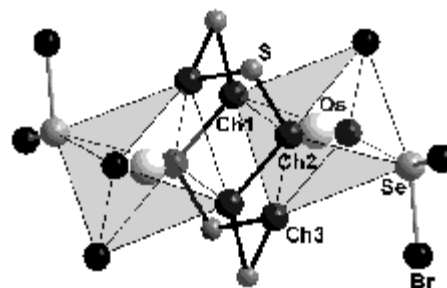


Рис. 4. Строение тиоселенобромида $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$ или $(\text{Br}_2\text{Se})(\text{Br}_2\text{Os})\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}_{\text{цикл}}(\text{OsBr}_2)(\text{SeBr}_2)$ (10-атомное кольцо $\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}$ выделено утолщенными линиями).

ско й смеси атомов (S, Se) характерно координационное число 3 и некомпланарные треугольники Ch1[SCh2Os], Ch2[SOsCh1] и Ch3[S₂Os], а для атомов серы координационное число равно двум. Все атомы брома в структуре являются концевыми (рис. 4) [22].

В ИК-спектре комплекса Os₂S₇Se₅Br₈ накладываются частоты валентных Os—Br, Se—Br и деформационных колебаний. В низкочастотной области спектра имеются частоты 290 и 250 см^{−1} координированной молекулы SeBr₂ симметрии C_{2v}, что подтверждает наличие в комплексе лиганда SeBr₂. К частотам колебаний Os—Br относятся полосы 220 и 214 см^{−1}. Средние и слабые полосы в спектре в области 300—500 см^{−1} отнесены нами к внутрициклическим колебаниям связей S—S, S—Se, Se—Se центрального фрагмента {μ-S_{10−x}Se_x}_{цикл} непостоянного состава, связанного с атомами осмия (IV) координационными связями [22].

ВЫВОДЫ. Исследования комплексообразования осмия в неводных молекулярных растворах и/или расплавах систем Chal—Hal (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br) подтвердили закономерности образования халькогенгалогенидных комплексов, присущие и другим металлам.

Сам осмий в таких превращениях, в зависимости от исходного состояния, сохраняет исходную степень окисления (в случае OsCl₄, OsBr₄, OsS₂,) или восстанавливается (Os^{VIII} → Os^{IV} для OsO₄). Состав и свойства получаемых соединений зависят от соотношения Chal : Hal в реакционной среде и ее температуры. Образующиеся халькогенгалогенидные соединения отличаются разнообразием строения: молекулярные комплексы, биядерные кластеры, полимеры.

В присутствии избытка галогенов в халькогенгалогенидных реакционных средах при температуре 100 °С осмий (IV) образует 5 молекулярных комплексов общего состава OsChal₂Hal₁₂ (Chal — S, Se, Te; Hal — Cl, Br), кроме OsS₂Br₁₂, с высоким соотношением в них Chal : Hal = 1:6. Согласно спектроскопическим и рентгеноструктурным данным, структуру этих халькогенгалогенидных комплексов осмия (IV) можно представить в виде укладки анионных комплексов — октаэдров [OsHal₆]^{2−} и катионных

комплексов — тетраэдров [:ChalHal₃]⁺, в которых “отсутствующую” вершину тетраэдра занимает неподеленная электронная пара центрального атома халькогена. Координация атомов халькогенов в этих комплексах дополняется до деформированного октаэдра атомами галогена, входящими в состав анионных комплексов [OsHal₆]^{2−}. Причем расстояния Chal—Hal в этих дополнительных связях существенно длиннее, чем связи Chal—Hal, образующие катион [:ChalHal₃]⁺. Дополнительными треугольными основаниями двух катионных полиэдров атомов халькогенов комплексов OsS₂Cl₁₂ и OsSe₂Br₁₂ являются грани одного и того же октаэдра атома осмия [OsHal₆]^{2−} и поэтому эти соединения можно представить как катион-анионные комплексы [ChalHal₃]⁺₂·OsHal₆^{2−}. Дополнительное треугольное основание атома селена в катионном полиэдре [:SeCl₃]⁺ в комплексе OsSe₂Cl₁₂ состоит из мостиковых атомов хлора двух полиэдров атомов осмия [OsCl₆]^{2−}. Структуру теллуробромида осмия OsTe₂Br₁₂ методом PCA нам расшифровать не удалось, но, по всей видимости, она должна быть такой же, как и OsSe₂Cl₁₂. И наконец, мостиковые атомы хлора трех полиэдров атомов осмия [OsCl₆]^{2−} являются дополнительным треугольным основанием атома теллура в катионном полиэдре [:TeCl₃]⁺ комплекса OsTe₂Cl₁₂. В двух последних случаях имеем дело с гетероядерными комплексами — OsHal₄(ChalHal₄)₂. Таким образом, количество полиэдров атомов осмия, с которыми связан атом халькогена, в комплексах OsChal₂Hal₁₂ возрастает с увеличением ковалентного радиуса халькогена. Существенное влияние на количество полиэдров атомов осмия, связанных с атомами халькогена, оказывает и ковалентный радиус галогена. Атомы халькогенов в этих комплексах осмия находятся только в степени окисления +4.

В присутствии избытка халькогенов в халькогенгалогенидных реакционных средах осмий образует молекулярные (Os₂S₆Se₂Cl₈, Os₂S₇Se₅Br₈) или полимерные (Os₄S₁₁SeCl₈) биядерные октаэдрические халькогенгалогенидные комплексы как со связями металл—металл (Os₂S₆Se₂Cl₈, Os₄S₁₁SeCl₈), так и без

них ($\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$), с гораздо более низким соотношением $\text{Chal}:\text{Hal} = 1:1$ или $1.5:1$. Комплексные соединения, полученные при 100°C ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$), отличаются большим разнообразием лигандов, чем полученные при 200°C ($\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$). В их состав входят возникающие в среде синтеза не только одноатомные халькогенидные лиганды ($\mu\text{-S}$), мостиковые халькогенгалогенидные фрагменты ($\mu\text{-S-Cl}$), но и полихалькогенидные цепочки ($\mu\text{-S}_4\text{Se}$) и кольца ($\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}$), молекулы дигалогенидов селена (SeHal_2). Последние, не существующие в свободном состоянии, стабилизируются за счет комплексообразования, но только при 100°C . При этом халькогены, которые находятся в этих комплексах осмия в степени окисления +2 и ниже, претерпевают следующие процессы: окисления — $\text{Chal}^{+1}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}^{+4}\text{O}_2$, $\text{Se}^0 + \text{Hal}_2 \rightarrow \text{Se}^{+2}\text{Hal}_2$, восстановления — $\text{Chal}^{+1}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}^{2-}$, $\text{Chal}^{+1}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}^0$ и полимеризации — $\text{S}^{2-} + \text{S}(\text{Se}) \rightarrow \text{S}_n(\text{Se})^{2-}$. Повышение температуры синтеза до 200°C способствует увеличению содержания халькогенов, отщеплению молекул-лигандов — дигалогенидов селена, разрушению полихалькогенидных цепочек и превращению их в более простые дисульфидные $\mu\text{-(S=S)}$ или тиоселенидные $\mu\text{-(Se=S)}$. При этом биядерный кластерный остов сохраняется.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Os–Chal–Hal (Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br)

С.О.Баранець, О.Г.Янко*, Л.Б.Харькова, В.В.Субботин

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

* e-mail: oleg_yanko@gmail.com

Вивчено закономірності комплексообразування у системах Os–Chal–Hal (Chal – S, Se, Te, Hal – Cl, Br) у температурному інтервалі $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Склад, будова і властивості комплексів, які утворюються, залежать від співвідношення $\text{Chal}:\text{Hal}$ у реакційному середовищі та його температури і досліджені методами рентгеноструктурного аналізу монокристалів (у ряду випадків порошків), ІЧ-спектроскопії. У присутності надлишку галогенів (середовища SCl_2 , SeCl_4 , TeCl_4 , SeBr_4 , Se+SeBr_4 , +Br_2 , TeBr_4 , Te+TeBr_4 , +Br_2) отримано молекуляр-

ні комплекси загального складу $\text{OsChal}_2\text{Hal}_{12}$ (Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br) із співвідношенням $\text{Chal}:\text{Hal} = 1:6$. Структуру цих комплексів осмію (IV) можна представити у вигляді укладки аніонних комплексів — октаедрів $[\text{OsHal}_6]^{2-}$ та катіонних комплексів — тетраедрів $[:\text{ChalHal}_3]^+$. Координація атомів халькогенів у них доповнюється до деформованого октаедра атомами галогенів, що входять до складу аніонних комплексів $[\text{OsHal}_6]^{2-}$. У присутності надлишку халькогенів (середовища $\text{Se+S}_2\text{Cl}_2$, $\text{S+Se}_2\text{Br}_2$) осмію (IV) формують молекулярні ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$) або полімерні ($\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$) биядерні октаедричні халькогенгалогенидні комплекси як із зв'язками метал–метал ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$), так і без них ($\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$), з більш низьким співвідношенням $\text{Chal}:\text{Hal} = 1:1$ або $1.5:1$. До їх складу входять одноатомні ліганди ($\mu\text{-S}$), місткові фрагменти ($\mu\text{-S-Cl}$, $\mu\text{-(S=S)}$, $\mu\text{-(Se=S)}$), поліхалькогенидні ланцюжки ($\mu\text{-S}_4\text{Se}$) та кільця ($\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}$), молекули дигалогенидів селену (SeHal_2).

К л ю ч о в і с л о в а: осмій, сірка, селен, телур, хлор, бром, халькогенгалогениди, биядерні комплекси.

COMPLEX FORMATION IN Os–Chal–Hal SYSTEMS (Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br)

S.A.Baranets, O.G.Yanko*, L.B.Kharkova, V.V.Subotin

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

* e-mail: oleg_yanko@gmail.com

Laws governing complex formation in Os–Chal–Hal systems (Chal = S, Se, Te, Hal = Cl, Br) in the temperature range of $100\text{--}200^\circ\text{C}$ have been studied. Depending on the initial state, osmium in these transformations either retains the initial oxidation state (in the case of OsCl_4 , OsBr_4 , OsS_2) or is reduced ($\text{Os}^{\text{VIII}}\text{--Os}^{\text{IV}}$ in the case of OsO_4). The chalcogen halide compounds that are formed are notable for the diversity of structure: molecular complexes, binuclear clusters, polymers. The composition and properties of formed complexes depend on the $\text{Chal}:\text{Hal}$ ratio in the reaction medium and its temperature. In the presence of excess halogens, molecular complexes of the overall composition $\text{OsChal}_2\text{Hal}_{12}$ (where Chal = S, Se, Te; Hal = Cl, Br) with the ratio $\text{Chal}:\text{Hal} = 1:6$ in them are formed. The structure of these osmium (IV) complexes can be represented as a pile of anionic complexes ($[\text{OsHal}_6]^{2-}$ octahedra) and cationic complexes ($[:\text{ChalHal}_3]^+$ tetrahedral), in

which the “missing” vertex of the tetrahedron is occupied by an unshared electron pair of the central chalcogen atom. The coordination of chalcogen atoms in these complexes is complemented to a deformed octahedron by halogen atoms being part of anionic $[(\text{OsHal}_6)]^{2-}$ complexes. Thus, the number of the polyhedral of osmium atoms, to which a chalcogen atom is bonded, in $\text{OsChal}_2\text{Hal}_{12}$ complexes increases with the covalent radius of chalcogen. The number of the polyhedral of osmium atoms bonded to chalcogen atoms is also greatly affected by the covalent radius of halogen. The chalcogen atoms in these osmium complexes are only the +4 oxidation state. In the presence of excess chalcogens, osmium (IV) forms molecular ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$) or polymeric ($\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$) binuclear octahedral chalcogen halide complexes both with metal–metal bonds ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$) and without them ($\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$) with the much lower ratio Chal : Hal = 1:1 or 1.5:1. The complex compounds obtained at 100 °C ($\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, $\text{Os}_2\text{S}_7\text{Se}_5\text{Br}_8$) contain not only monatomic chalcogenide ligands ($\mu\text{-S}$), bridging chalcogen halide fragments ($\mu\text{-S-Cl}$) but also polychalcogenide chains ($\mu\text{-S}_4\text{Se}$) and rings ($\{\mu\text{-S}_7\text{Se}_3\}$), selenium dihalide molecules (SeHal_2), which are formed in the synthesis medium. The chalcogens in these osmium complexes are in the oxidation state +2 and lower. Increasing the synthesis temperature to 200 °C contributes to: an increase in the percentage of chalcogens, detachment of molecules–ligands (selenium dihalides), destruction of polychalcogenide chains and their transformation into simpler disulfide $\mu\text{-(S=S)}$ or thioselenide $\mu\text{-(Se=S)}$ chains. In this case, the binuclear cluster core is retained.

Key words: osmium, sulfur, selenium, tellurium, chlorine, bromine, chalcogen halides, binuclear complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асланов Л.А., Волков С.В., Колесниченко В.Л. и др. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 7. -С. 675–677.
2. Рыбаков В.Б., Янко О.Г., Асланов Л.А. и др. // Координац. химия. -2000. -26, № 7. -С. 516–520.
3. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -36, № 10. -С. 2534–2535.
4. Рыбаков В.Б., Волков С.В., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 1. -С. 12–16.
5. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -8, № 1. -P. 27–45.
6. Fedin V.P., Kalinina I.V., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. -1999. -38, № 9. -P. 1956–1965.
7. Tulsy E.G., Long J.R. // Inorg. Chem. -2001. -40, № 27. -P. 6990–7002.

REFERENCES

8. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -36, № 10. -С. 2541–2548.
9. Троянов С.И., Рыбаков В.Б., Фокина З.А. // Там же. -1994. -39, № 3. -С. 370–373.
10. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -26. -P. 12–19.
11. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), 2010.
12. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Crystal Impact, Bonn (Germany), 2011.
13. Волков С.В., Фокина З.А., Тимошенко Н.И., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 2. -С. 213–215.
14. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1989. -15, № 5. -С. 700–703.
15. Волков С.В., Пехньо В.И., Фокина З.А. // Укр. хим. журн. -1981. -47, № 10. -С. 1020–1023.
16. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -19, № 6. -С. 457–468.
17. Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 15–18.
18. Волков С.В., Демченко П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -56, № 3. -С. 428–432.
19. Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. -2012. -38, № 3. -С. 179–184.
20. Янко О.Г. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 6. -С. 79–84.
21. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -3. -P. 191–196.
22. Волков С.В., Баранец С.А., Демченко П.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2014. -80, № 5. -С. 24–28.

- V.I., Timoschenko N.I., Fokina Z.A. X-ray diffraction study of chlorochalcogenide complexes of platinum. *Ukr. Chem. J.* 1992. **58**: 12. [in Russian].
5. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. Synthesis, structure and reactivity of binuclear metal-metal bonded molybdenum (V) and tungsten (V) thioselenohalides: Molecular structure of $\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_2$ and $\text{W}_2(\mu\text{-S}_2)_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_2$. *J. Cluster Science*. 1997. **8**: 27.
6. Fedin V.P., Kalinina I.V., Samsonenko D.G., Mironov Yu.V., Sokolov M.N., Tkachev S.V., Virovets A.V. Synthesis, Structure, and Properties of Molybdenum and Tungsten Cyano Complexes with Cuboidal $\text{M}_4(\mu_3\text{-E})_4$ (M = Mo, W; E = S, Se, Te) Cores. *Inorg. Chem.* 1999. **38**: 1956.
7. Tulsy E.G., Long J.R. Heterometal Substitution in the Dimensional Reduction of Cluster Frameworks: Synthesis of Soluble $[\text{Re}_6\text{-}n\text{Os}_n\text{Se}_8\text{Cl}_6]^{(4-n)-}$ ($n = 1\text{--}3$) Cluster-Containing Solids. *Inorg. Chem.* 2001. **40**: 6990.
8. Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoschenko N.I. X-ray diffraction study of halogen chalcogenide complexes of iron (III). *J. Inorg. Chem.* 1991. **36**: 2541. [in Russian].
9. Troyanov S.I., Rybakov V.B., Fokina Z.A. Synthesis and X-ray diffraction study of bis[trichlorotellurium (IV)]-hexachlorozirconate (IV) (hafnate (IV)) $(\text{TeCl}_3)_2(\text{MCl}_6)$ (M = Zr, Hf). *J. Inorg. Chem.* 1994. **39**: 370. [in Russian].
10. Rodriguez-Carvajal J. Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*. -2001. **26**: 12.
11. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany). -2010.
12. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. Crystal Impact, Bonn (Germany). 2011.
13. Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoschenko N.I., Pekhnyo V.I. A study of the structure of osmium(IV) thiochloride complexes. *Ukr. Chem. J.* 1980. **46**: 213. [in Russian].
14. Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V., Pekhnyo V.I. A study of the crystal structures of the products of interaction between osmium tetrachloride and sulfur, selenium and tellurium tetrachlorides. *Coord. Chem.* 1989. **15**: 700. [in Russian].
15. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Fokina Z.A. Structure of new chalcogen chloride complexes of osmium (IV) with SeCl_4 and TeCl_4 . *Ukr. Chem. J.* 1981. **47**: 1020. [in Russian].
16. Volkov S.V., Pekhnyo V.I. Chalcogen chloride complexes of platinum metals. *Coord. Chem.* 1993. **19**: 457. [in Russian].
17. Volkov S.V., Fokina Z.A., Pekhnyo V.I., Yanko O.G., Kharkova L.B., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.Ye. Synthesis and structure of new osmium chalcogen bromides. *Ukr. Chem. J.* 2009. **75**: 15. [in Russian].
18. Volkov S.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.Ye., Pekhnyo V.I., Fokina Z.A., Yanko O.G., Kharkova L.B. Crystal structure of osmium selenobromide $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$. *J. Inorg. Chem.* 2011. **56**: 428. [in Russian].
19. Volkov S.V., Gladyshevskii R.Ye., Mironov Yu.V., Demchenko P.Yu., Yanko O.G., Smolentsev A.I., Fokina Z.A., Kharkova L.B., Baranets S.A. Osmium Thioselenochloride $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$: Synthesis, Cluster Isolation, and Structure. *Rus. J. Coord. Chem.* 2012. **38**: 167.
20. Yanko O.G. Chemical transformations in the system $\text{OsO}_4\text{--S}_2\text{Cl}_2\text{--Se--KCN--4--CNPy}$. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79**: 79. [in Russian].
21. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu., Yanko O.G., Akselrud L.G., Kharkova L.B., Fokina Z.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$. *Chem. Met. Alloys*. 2010. **3**: 191.
22. Volkov S.V., Baranets S.A., Demchenko P.Yu., Yanko O.G., Fokina Z.A., Kharkova L.B., Gladyshevskii R.Ye. Synthesis and structure of the first osmium thioselenobromide $\text{Os}_2\text{Se}_5\text{S}_7\text{Br}_8$. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80**: 24. [in Russian].

Поступила 12.10.2018

УДК 536.42; 536.46; 546.81'82'83'175

В.Н.Павликов*, М.В.Карпец, И.В.Плескач, О.В.Лещенко, В.А.Кричинская

**ОРГАНО-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ СОСТАВА $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$, $x = 0.1-0.4$**

*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина*

* e-mail: pavlikov@i.ua

Изучены процессы термоллиза крахмала и поливинилового спирта (ПВС) на воздухе и их реакции с нитратами свинца, железа, цирконила и аммония. Окислительно-восстановительные реакции проходят спонтанно с большим газовыделением и разогревом до 800 °С и выше. Полнота прохождения окислительно-восстановительных реакций определяется молярными соотношениями NO_2 и крахмала, NO_2 и ПВС, равными 1:4 и 1:2 соответственно. В смесях нитратов свинца, железа, цирконила, аммония с гидроксидом титана и Ta_2O_5 (система $x\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3-(1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$, $x = 0.1-0.4$) при взаимодействии с ПВС и крахмалом получены нанодисперсные оксидные порошки различного фазового состава с размером кристаллитов 25–40 нм. Порошки ПВС-синтеза при термообработке в течение 10 ч при 800 °С образуют однофазную структуру перовскита. Температуры спекания керамических материалов до высокой плотности на основе этих порошков лежат в пределах 1000–1100 °С, в зависимости от содержания PFT.

К л ю ч е в ы е с л о в а: мультиферроики PFT–PZT, окислительно-восстановительные реакции, синтез, нанопорошки, перовскитная фаза, низкотемпературное спекание.

ВВЕДЕНИЕ. Керамические материалы со структурой перовскита типа $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT), $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT), $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$ и другие являются мультиферроиками — материалами с уникальным сочетанием магнитных, электрических, электро-механических свойств, которыми можно управлять с помощью соответствующих внешних полей при температурах вблизи комнатной [1–7]. В сочетании с низкой электропроводностью эти материалы перспективны для замены BiFeO_3 в элементах памяти, магнитных туннельных переключателей, сенсорах и др. При этом необходимый уровень функциональных свойств достигается только у однофазных материалов с перовскитной структурой. Присутствие до 3 % и более “паразитных” примесных соединений со структурой пироклора ($\text{Pb}_2\text{Me}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{FeMeO}_7$, где $\text{Me} = \text{Ta}, \text{Nb}$) заметно снижает показатели свойств керамических материалов вплоть до полной их деградации.

Для получения однофазных мультифер-

роиков (PFN, PFT) перовскитного типа обычно используют модифицированный метод твердофазного синтеза, включающий две стадии. На первой (“колумбитный” или “вольфрамистый” метод) — из смеси оксидов железа и тантала синтезируют FeMeO_4 ($\text{Me} = \text{Ta}, \text{Nb}$). На второй стадии — смеси порошков ферритов Ta или Nb компактируют с PbO , другими оксидами и обжигают для получения высокоплотной керамики перовскитного типа без примесей пироклорной фазы, либо с минимальным ее содержанием [8–14].

При прямом синтезе оксиды, взятые в стехиометрическом соотношении либо с избытком от 2 до 10 % PbO , подвергают тонкому помолу в спирте или ацетоне, сухие смеси компактируют и предварительно обжигают при 950–1000 °С в течение 8–10 ч. Синтезированные спеки размалывают, прессуют и повторно обжигают при более высоких температурах. Варьируя режимами обжига, добиваются полного превращения пироклоров в перовскиты [2, 15–18].

© В.Н.Павликов, М.В.Карпец, И.В.Плескач, О.В.Лещенко, В.А.Кричинская, 2018

Вначале образуется соединение со структурой пирохлора $Pb_3Me_4O_{13}$ и $Pb_2Me_2O_7$ ($Me = Ta, Nb$). В зависимости от дисперсности и гомогенности смесей начало их образования лежит в пределах от 500–600 [17, 18] до 650–700 °C [19–21]. Большая часть пирохлорной фазы превращается в перовскитную в температурном интервале 700–800 °C и выше. В случае, если процесс перехода не завершен, после обжига при более высоких температурах (1200–1250 °C) пирохлорная фаза может сохраняться.

Оба способа являются несовершенными из-за длительного двукратного измельчения и обжига материалов с неконтролируемой потерей оксида свинца при синтезе и спекании.

С повышением степени дисперсности и гомогенности порошков создаются более благоприятные предпосылки для получения керамики на основе однофазных перовскитных мультиферроиков за счет снижения температур спекания. Перовскитная фаза $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ синтезирована напрямую золь–гель методом при температурах выше 500 °C [22] и в тонких пленках с 50 %-м избытком PbO при 680–730 °C [23]. Авторами работы [24] нанодисперсные порошки оксидов меди, никеля были получены пиролизом смесей соответствующих нитратов с поливиниловым спиртом или глицином. Глицин-нитратным методом синтезированы мелкодисперсные порошки соединений более сложного состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ [25] и $GdFeO_3$ [26].

Цель настоящей работы — изучение условий синтеза и спекания порошков системы $xPbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3-(1-x)PbZr_{0.53}T_{0.47}O_3$ ($x = 0.1-0.4$), получаемых при взаимодействии смесей нитратов свинца, железа (III), цирконила, гидроксида титана и пентаоксида тантала с крахмалом и поливиниловым спиртом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных материалов были использованы PbO (х.ч.), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), Ta_2O_5 (99.9 %), TiO_2 (99.9 %), HNO_3 (ч.д.а.), NH_4OH (ч.д.а.), $Ti_2(SO_4)_3$ (15 %-й водный раствор, ч.), крахмал кукурузный пищевой, поливиниловый спирт (ПВС) (ГОСТ 10779-78).

Гидроксид титана (III) получали осажде-

нием из 15 %-го водного раствора титан (III) сульфата карбонатом аммония. Осадок гидроксида титана (III) темного цвета многократно промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием для удаления сульфата аммония. В процессе получения и непродолжительного хранения гидроксида $Ti(III)$ окисляется кислородом воздуха до $Ti(IV)$.

Органо-нитратные смеси готовили по следующим схемам. Согласно первой, навеску PbO растворяли в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавляли в заданной стехиометрической пропорции $Fe(NO_3)_3$, $ZrO(NO_3)_2$, гель $Ti(OH)_4 \cdot nH_2O$ (7.46 % мас. TiO_2), растворы крахмала или ПВС, а также порошок Ta_2O_5 с размером частиц ≤ 1 мкм. По второй схеме, из растворенных в воде солей $Pb(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $ZrO(NO_3)_2$, в присутствии геля $Ti(OH)_4$ и Ta_2O_5 , взятых в заданной пропорции, осаждали водным аммиаком при $pH \geq 12$ гидроксиды свинца, железа и циркония. Органическую добавку вводили в виде водного раствора в соответствии с количеством образовавшегося нитрата аммония. После упаривания воды смеси сушили при 70 °C в течение 8–12 ч. Полученную массу переносили в корундовый тигель, закрывали крышкой и нагревали на электроплитке до начала реакции. После завершения газовой выделения твердый остаток обжигали при 650 °C 6 ч для удаления летучих компонентов и завершения реакций окисления.

Полученные таким способом порошки дополнительно измельчали и гомогенизировали в планетарной мельнице в барабанах из полиэтилена, мелющими телами из ZrO_2 в среде этанола. Порошки сушили при 60 °C, добавляли 5 %-й раствор ПВС и прессовали брикеты, которые разрушали и перетирали через сито 100 мкм. Из полученного гранулированного порошка прессовали при удельном давлении 100 МПа диски диаметром 13 мм, высотой 1.5–2 мм. Термообработку образцов проводили в интервале температур 750–1150 °C в закрытых корундовых тиглях в засыпке $PbZrO_3$.

Для определения фазового состава смесей на разных стадиях синтеза, размеров кристаллитов образовавшихся фаз, параметров решеток использовали метод рентгенофазового

анализа (РФА). Рентгенографические исследования были проведены в монохроматическом CuK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Монохроматором служил монокристалл графита, установленный на дифрагированном луче. Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования в интервале углов $20\text{--}90\ 2\theta$ с шагом сканирования $0.05\ 2\theta$, время экспозиции $3\text{--}7\ \text{с}$. Данные дифрактографического эксперимента обрабатывали с помощью программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров смеси поликристаллических фаз Powder Cell 2.4¹. Анализ дифракционных профилей и определение истинного физического расширения пиков производили методом аппроксимации. Разделение эффектов расширения дифракционных максимумов, связанных с размерами областей когерентного рассеивания (ОКР) и напряжениями II рода, осуществляли методом Холла–Вильямса.

Фазовые превращения при нагревании смесей нитратов с крахмалом и ПВС изучали в интервале $20\text{--}700\ ^\circ\text{C}$ на модифицированном дериватографе Q-1500 (Paulik Erdei) в режиме линейного нагрева навески $0.1\ \text{г}$ в платиновом тигле со скоростью $10\ ^\circ\text{C}/\text{мин}$. Пористость керамических образцов определяли по методу Архимеда. Микроструктурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе. Удельную поверхность измеряли на приборе Micronsizer.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Крахмал и ПВС при нагревании на воздухе подвергаются термолитису в 2 этапа: первый — термодеструкция с образованием и окислением летучих продуктов, с последующим коксованием, второй — окисление образовавшегося углерода (рис. 1).

Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ разлагается с образованием менее сложных полисахаридов (декстринов), их последующей деструкцией по типу

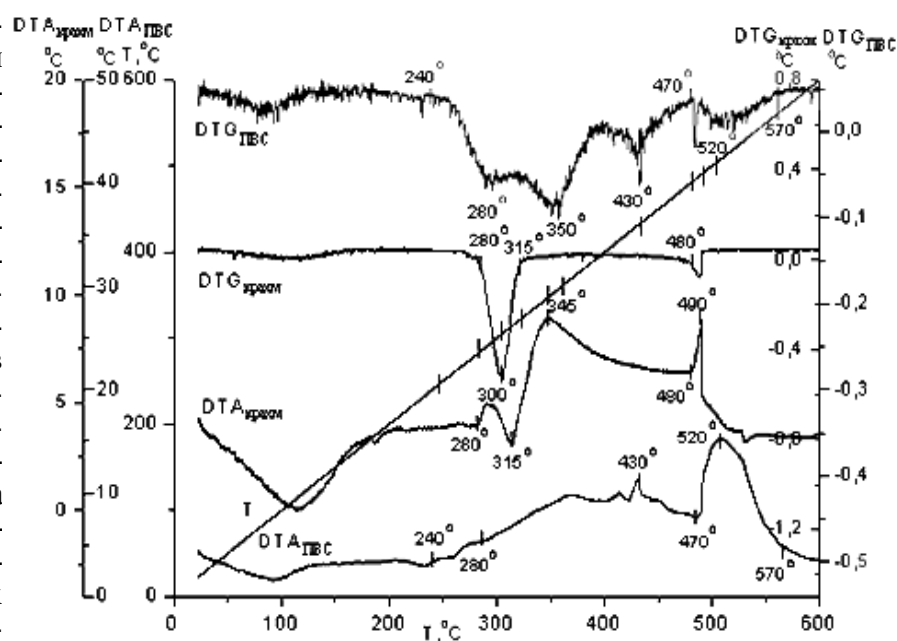


Рис. 1. Дериватограммы крахмала и поливинилового спирта на воздухе.

длинноцепочечного расщепления и горения со свечением [27], переходящего в пламенное горение $490\text{--}500\ ^\circ\text{C}$. Поливиниловый спирт $(\text{CH}_3\text{CON})_n$ при нагреве в среде инертных газов (азот, аргон) разлагается с выделением летучих карбонильных групп, оксида углерода, формальдегида и др. Этим фазовым переходам соответствуют три минимума на кривой DTG ($270, 350$ и $440\ ^\circ\text{C}$) [28], совпадающие с нашими данными, полученными при нагреве в среде воздуха (рис. 1).

При сопоставлении результатов термоанализа крахмала и ПВС заметны различия на кривых DTA: у крахмала максимум тепловыделения при $345\ ^\circ\text{C}$ (окисление газообразных продуктов деструкции) и $490\ ^\circ\text{C}$ — пламенное горение углерода. У ПВС при термическом разложении образуется более плотный коксовый остаток, который окисляется с большим тепловыделением при $470\text{--}570\ ^\circ\text{C}$.

Нитраты свинца (II), железа (III) и циркония являются сильными окислителями, так как разлагаются при повышенных температурах с образованием NO_2 и кислорода (табл. 1).

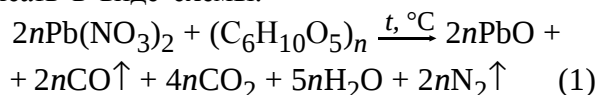
Наногидрат железа (III) $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ плавится при $47\ ^\circ\text{C}$ с выделением паров HNO_3 , кипит при $120\ ^\circ\text{C}$ и далее диспропорциониру-

Таблица 1

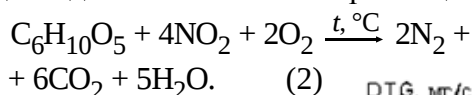
Температурные интервалы разложения нитратов Pb, Fe, цирконила и аммония при нагреве и в смесях с крахмалом и ПВС (по данным DTA)

Соединение	Органическая добавка		t, °C
	Крахмал	ПВС	
Pb(NO ₃) ₂	—	—	360–550
	+	—	240
	—	+	250
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	—	—	40–180
	+	—	140
	—	+	180
ZrO(NO ₃) ₂	—	—	70–350
	+	—	110
	—	+	160
NH ₄ NO ₃	—	—	230–280
	+	—	190
	—	+	230

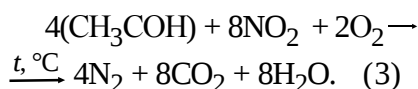
ет с образованием NO₂ в качестве окислителя. Взаимодействие нитратов с углеводородами, на примере смеси Pb(NO₃)₂ и крахмала, можно записать в виде схемы:



или для одного звена полимерной цепи:



Отсюда можно заключить, что для полноты реакции на 4 г/моль NO₂ необходимо взять 1 г/моль крахмала (в весовом соотношении 1:0.88). Соответственно, поливиниловый спирт может окисляться диоксидом азота по уравнению реакции:



Таким образом, для прохождения реакции (3) необходимое молярное соотношение диоксида азота и ПВС составляет 2:1.

При оптимальном соотношении нитрата свинца и ПВС (или крахмала) взаимодействие происходит спонтанно с большим выделением тепла при температуре 250 °C. Подобным образом взаимодействуют нитраты железа, аммония, азотнокислого цирконила с крахмалом и ПВС при температурах, приведенных в табл. 1. Там же для сравнения указаны температурные интервалы разложения индивидуальных соединений, по данным термографических определений, выполненных в настоящей работе.

Используя полученные соотношения (реакции (2),(3)), рассчитывали оптимальные весовые добавки ПВС и крахмала, исходя из известного количества нитратов в смесях.

На рис. 2 представлена дериватограмма оксидно-солевой смеси (нитраты Pb, Fe, цирконила с оксидами Ta и Ti), соответствующая составу 0.4PFN–0.6PZT. Видно, что в температурном интервале 150–500 °C происходит ряд фазовых превращений с поглощением тепла (дегидратация, многостадийное термическое разложение нитратов). Экзотермический максимум при температуре 680 °C, по-видимому, обусловлен переходом из аморфного состояния в кристаллическое одного из компонентов либо образованием новой фазы.

При добавлении рассчитанных по приведенным выше соотношениям крахмала и ПВС

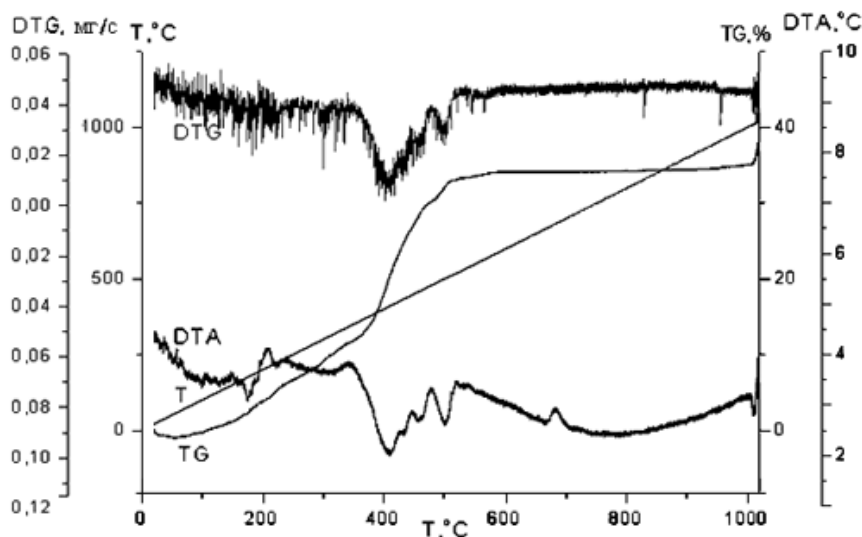


Рис 2. Дериватограмма смеси нитратов Pb, Fe, цирконила с оксидами Ta и Ti (состав 0.4PFT–0.6PZT).

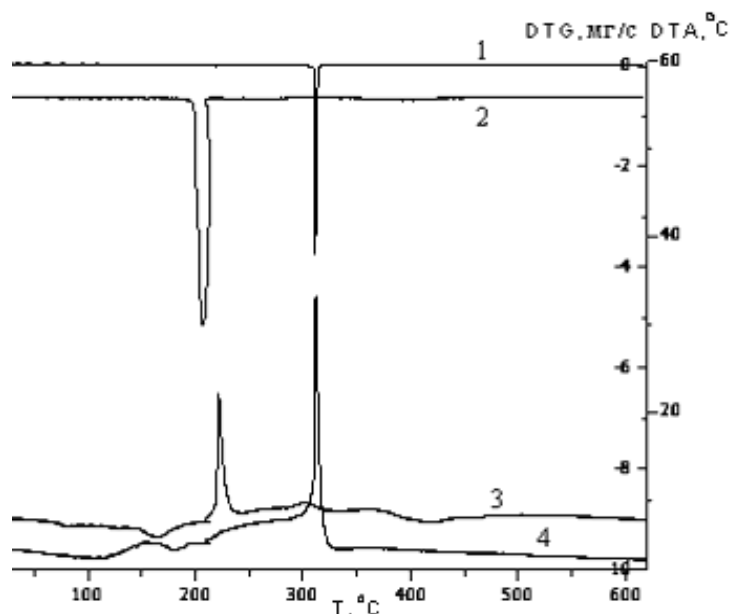


Рис. 3. Дериватограммы смесей нитратов Pb, Fe, Zr, оксидов Ta и Ti (состав 0.1PFT–0.9PZT) с ПВС (1 – DTG, 4 – DTA) и крахмалом (2 – DTG, 3 – DTA).

Т а б л и ц а 2

Влияние содержания ПВС на фазовый состав порошков системы $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$ ($x = 0.1-0.4$), полученных органо-нитратным синтезом

Номинальный состав исходной смеси	Фазовый состав порошков, %				Размеры кристаллитов, нм
	PZT	$\text{Pb}_3\text{Ta, FeO}_7$	ZrO_2	PbO	
0.1PFT – 0.9PZT + 0.5М ПВС *	51	9	40	1	PZT – 15 ZrO_2 – 16 $\text{Pb}_3\text{Ta, FeO}_7$ – 31
0.1PFT – 0.9PZT + 1.0М ПВС	52	8	39	1	PZT – 22 ZrO_2 – 18 $\text{Pb}_3\text{Ta, FeO}_7$ – 36
0.1PFT – 0.9PZT + 2.0М ПВС	48	12	40	—	PZT – 22 $\text{Pb}_3\text{Ta, FeO}_7$ – 28 ZrO_2 – 20
0.1PFT – 0.9PZT + 3.0М ПВС	43	20	37	—	PZT – 25 $\text{Pb}_3\text{Ta, FeO}_7$ – 33 ZrO_2 – 18
0.4PFT – 0.6PZT + 3.0М ПВС *	41	13	33	14	PZT–PFT – 25 $\text{Pb}_3\text{Ta, FeO}_7$ – 35 ZrO_2 – 15
0.1PFT – 0.9PZT + 3.0М ПВС *	64	20	12	4	PZT – 19 $\text{Pb}_3\text{Ta, FeO}_7$ – 38 ZrO_2 – 18

* Смесь гидроксидов Pb(II), Fe(III), Zr(IV), Ti(IV) с оксидом Ta и NH_4NO_3 .

к смеси нитратов Pb, Fe, циркониила, отвечающей составу 0.1PFT–0.9PZT, происходят спонтанные окислительно-восстановительные реакции при температурах 230 и 300 °C соответственно (рис. 3). Реакции сопровождаются мгновенным нагревом смеси до температуры красного каления (~800 °C), потерей до 60 % массы от веса исходной навески. При соотношениях 0.2–1.2М крахмала : 4М NO_2 продукты реакции практически не содержат примесей углерода и не меняют цвет при последующем обжиге. Порошки ПВС-синтеза имеют темный цвет, интенсивность которого увеличивается с ростом концентрации спирта. После обжига при 600 °C темное окрашивание исчезает, в составе порошков идентифицируется наличие свободного PbO (табл. 2).

В табл. 2 приведены данные по изменению фазового состава порошков в зависимости от соотношения ПВС и нитратов в реакционных смесях. В порош-

ках, полученных из смесей с ПВС, присутствуют по два новообразования ($\text{Pb}_3\text{Ta FeO}_7$, PZT), а также несвязанные ZrO_2 и PbO. Увеличение мольной доли ПВС в большей степени влияет на образование пирохлорной фазы в смесях с нитратами металлов. В композициях на основе гидроксидов с NH_4NO_3 и ПВС суммарное содержание перовскитных фаз увеличивается с 60 до 84 %. При этом размеры кристаллитов во всех случаях находятся в пределах от 15 до 38 нм.

Наблюдаемые вариации фазового состава можно объяснить спецификой прохождения окислительно-восстановительной реакции нитратов металлов с крахмалом и ПВС, которая обусловлена различием механизмов термолитиза этих веществ при нагреве в среде

воздуха. Углеродный остаток, образующийся при термодеструкции крахмала, имеет рыхлую структуру потому, что его плавление при 280 °С (рис. 1) сопровождается интенсивным газовыделением и вспениванием вязкого расплава. После завершения удаления летучих веществ (310–320 °С) формируется высокопористый углеродный остаток, легко и полностью сгорающий в присутствии окислителей — кислорода воздуха и NO_2 . Поливиниловый спирт плавится при более низкой температуре (240 °С) и постепенно разлагается с потерей летучих веществ до 470 °С. Поэтому образующийся коксовый остаток менее поризован и медленнее окисляется. Это следует из сравнения термограмм, представленных на рис. 3, — температура начала окислительно-восстановительной реакции с ПВС на 100 °С выше в сравнении с крахмалом. При содержании ПВС больше оптимального на завершающей стадии создается восстановительная среда за счет остаточного углерода. Вероятно, оксид свинца вследствие частичного восстановления не реагирует с другими оксидами смеси (табл. 2).

На фазовый состав порошков также влияют более высокие (до 1000 °С) температуры разогрева оксидов в реакциях нитратов с ПВС. Пироклорная фаза является первичной, она преобладает в данных системах в области температур до 800 °С. Перовскитные фазы образуются как при разложении пироклорных соединений выше 850 °С, так и путем прямого синтеза при более низких температурах. Повидимому, совокупность указанных выше факторов обуславливает различия фазового состава и свойства нанопорошков ПВС-синтеза и синтеза с крахмалом.

Средние размеры кристаллитов перовскитных фаз системы $\text{xPFT}-(1-x)$ ПВС-синтеза после обжига в течение 6 ч при 650 °С варьируются в пределах 20–40 нм. Порошки слабо агрегированы и после 6 ч мокрого помола имеют удельную поверхность от 12 до 15 м²/г. На рис. 4 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение сростков наночас-

тиц порошков мультиферроиков в виде агрегатов анизометричной, в основном пластинчатой, формы и микроэлектроннограмма отдельного агрегата.

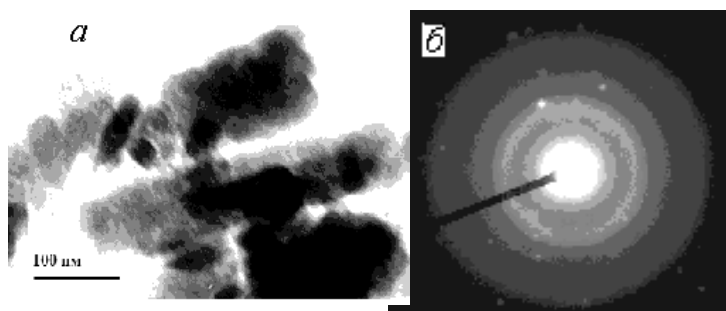


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение образца порошка ПВС-синтеза (а) и микроэлектроннограмма отдельного агрегата (б).

Влияние концентрации крахмала на фазовый состав и свойства порошков изучали в смесях, полученных осаждением гидрооксидов Pb(II) , Fe(III) , Zr(IV) аммиаком из водных растворов нитратов Pb , Fe , Zr в присутствии оксида Ta и гидроксида Ti(IV) . Навески крахмала от 0.2 до 1.2 мольных долей рассчитывали, исходя из количества образовавшегося при этом нитрата аммония. Предварительно высушенные при 80 °С смеси нагревали до начала реакции с крахмалом при 190 °С (табл. 1). Порошки после синтеза, по данным РФА, были многофазными. Содержание перовскита и пироклора изменялось в пределах 37–62 и 63–38 % соответственно, по мере увеличения содержания крахмала и ПВС в реакционных смесях. Характерно, что даже при минимальном содержании органических компонентов выделяющейся теплоты реакций достаточно для разогрева смеси и образования новых фаз.

По данным РФА, размеры кристаллитов перовскитной фазы уменьшаются от 40 до 25 нм с увеличением мольной доли крахмала от 0.2 до 0.6 М, а при добавлении 0.8–1.2 моль происходит их укрупнение до 50–60 нм. Повидимому, уменьшение размеров обусловлено увеличением объема выделяющихся газов и их разрыхляющим действием. Последующее повышение температуры нагрева смеси оксидов (при более высоких концентрациях NH_4NO_3 и кра-

хмала) приводит к увеличению размеров кристаллитов и образованию более прочных агломератов.

Для изучения спекания и изменений фазового состава образцов системы PFT—PZT из порошков, полученных различными способами, компактированные образцы обжигали в температурном интервале 800—1150 °С. Пирохлорная фаза в исходных порошках, полученных при использовании крахмала, устойчива до 1200 °С. Даже при длительном (24 ч) обжиге при 950 °С ее содержание в образцах составляло 8—10 %. Помимо характерной устойчивости пирохлорных фаз в области высоких температур, в данном случае может также негативно влиять морфология наночастиц (пластинчатая форма) порошков и свойства их агрегатов.

На рис. 5 представлены дифрактограммы порошков состава 0.4PFT—0.6PZT, синтезированных из смесей нитратов с крахмалом и ПВС (обжиг при 650 °С, 6 ч) и компактированных образцов на их основе после обжига при 800 °С в течение 10 ч. Как видно, образец из нанопорошка ПВС-синтеза после термообработки при 800 °С становится однофазным с перовскитной структурой. В образцах из порошков, полученных из смесей нитратов металлов с Ta_2O_5 и крахмалом и гидрооксидов металлов с Ta_2O_5 , NH_4NO_3 и ПВС при тех же режимах обжига остается от 4 до 12 % пирохлорной фазы (составы с $x = 0.2, 0.4$ PFT). Наблюдается также увеличение количества пирохлора, по мере роста мольной доли PFT в твердом растворе.

При повышении температуры обжига до 950 °С время синтеза однофазной керамики из порошков ПВС-синтеза уменьшается до 4 ч при максимальной концентрации ферротанталата свинца 0.3—0.4. Содержание пирохлорной фазы для остальных порошковых смесей снижается до 2—8 % и остается на уровне 2—3 % при более высоких температурах обжига вплоть до 1150—1200 °С.

Твердый раствор со структурой перовскита состава PFT—PZT образуется путем твердофазных реакций из более активных нанокристаллических новообразований и непрореагировавших оксидов PbO и ZrO_2 . При сравнении дифрактограмм двух порошков (рис. 5) видно,

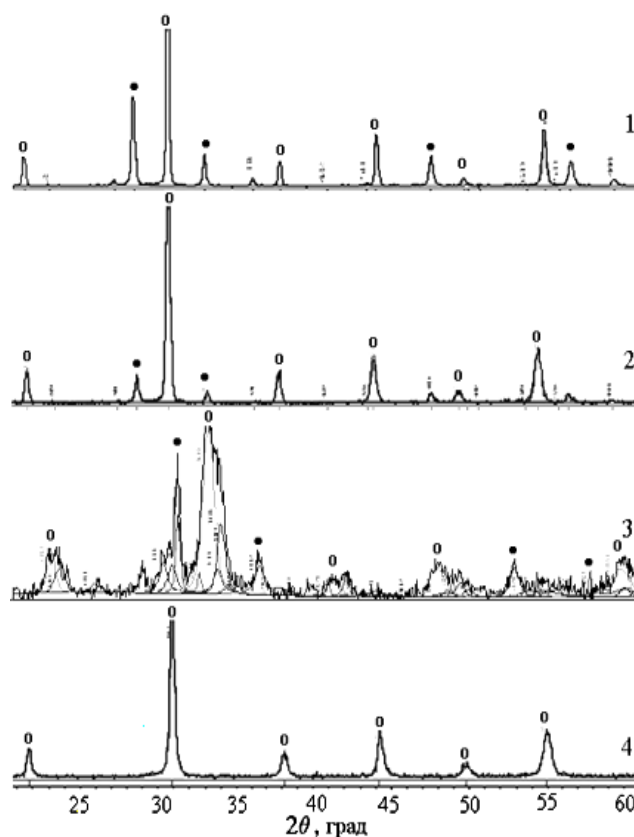


Рис. 5. Дифрактограммы порошков состава 0.4PFT—0.6PZT, синтезированных из смесей с крахмалом (1) и ПВС (3) и, соответственно, компактированных образцов (2) и (4) после обжига при 800 °С, 6 ч: o — фаза типа перовскита; • — типа пирохлора.

что спектральные линии порошка ПВС-синтеза более размыты, что является признаком более высокой дисперсности кристаллитов или их частичной аморфизации. Присутствие оксида свинца, имеющего низкую (890 °С) температуру плавления, служит дополнительным активатором процессов синтеза перовскитной фазы из пирохлора и спекания керамики.

Порошки ПВС-синтеза, при сопоставимых размерах кристаллитов с другими порошками, также более активны к спеканию. На рис. 6 представлены данные, характеризующие изменения пористости керамических образцов твердого раствора PFT—PZT в зависимости от температуры обжига и способа получения исходных порошковых смесей для двух граничных составов. Видно, что высокая степень уплот-

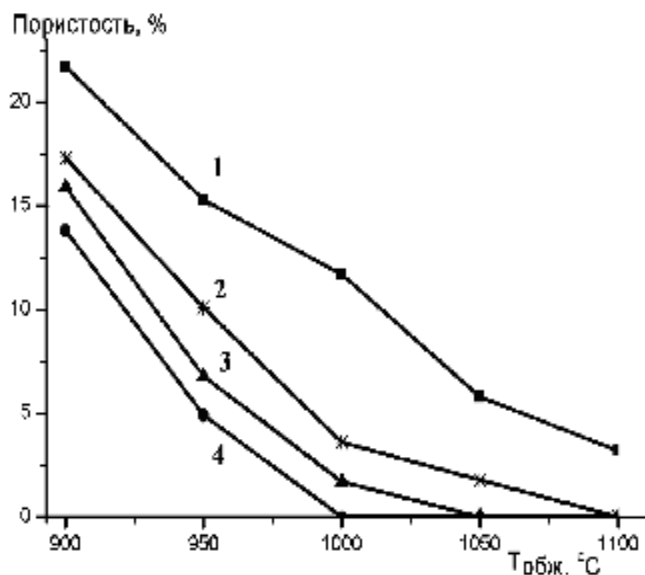


Рис. 6. Изменение пористости образцов керамики системы $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$ при обжиге: 1 — смесь оксидов, $x = 0.4$; 2 — нанопорошок (синтез с крахмалом из смеси гидроксидов Pb, Fe, Zr, Ti, Ta_2O_5 , NH_4NO_3), $x = 0.1$; 3 — нанопорошок ПВС-синтеза из смеси нитратов Pb, Fe, циркония, TiO_2 , Ta_2O_5 , $x = 0.1$; 4 — то же, $x = 0.4$.

нения (отсутствие открытой пористости при плотности $7.42\text{--}7.92\text{ г/см}^3$, в зависимости от содержания PFT) достигается уже при температурах $1000\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$. Это на $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем у образцов, полученных совместным помолом механической смеси оксидов и обжигом в тех же условиях.

ВЫВОДЫ. Методами DTA—DTG изучены процессы окисления крахмала и поливинилового спирта при нагреве на воздухе, в смесях с нитратами Pb(II), Fe(III), циркония, аммония и в органо-нитратно-окисдных смесях для получения нанодисперсных порошковых прекурсоров системы PFT—PZT. Установлено, что для полноты прохождения окислительно-восстановительных реакций нитратов с крахмалом и ПВС их необходимо брать, исходя из их мольного соотношения к суммарному количеству окислителей (NO_2 , O_2) 1:4 и 1:2 соответственно. За счет высоких скоростей и температур разогрева окисдных композиций, больших объемов образующихся газов, разрыхляющих продукты синтеза, получены порошко-

вые прекурсоры с размером кристаллитов $25\text{--}40\text{ нм}$, различающиеся по фазовому составу. Нанопорошки ПВС-синтеза вследствие карбонизации реакционной среды менее агломерированы и в большей степени аморфизированы, содержат непрореагировавшие оксиды циркония, свинца и поэтому более активны в реакциях твердофазного синтеза. Это также дает возможность проводить одностадийный процесс обжига керамических материалов мультиферроиков состава $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$, $x = 0.1\text{--}0.4$ без примесей пироклорных фаз при пониженных ($1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$) температурах. В окислительно-восстановительных реакциях с крахмалом образуются двухфазные смеси из перовскита PZT и $\text{Pb}_3\text{TaFeO}_7$ примерно в равных весовых пропорциях. Порошки активны к спеканию, но фаза со структурой пироклора присутствует в керамических образцах вплоть до $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

ОРГАНО-НИТРАТНИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДНИХ ПОРОШКІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МУЛЬТИФЕРОІКІВ СКЛАДУ $x\text{PFT}-(1-x)\text{PZT}$, $x = 0.1\text{--}0.4$

В.М.Павліков*, М.В.Карпец, І.В.Плескач, О.В.Лещенко, В.О.Кричинська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н.Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна
* e-mail: pavlikov@i.ua

Вивчено процеси термолізу крохмалю і полівінілового спирту (ПВС) на повітрі і їх реакції з нитратами Pb(II), Fe(III), цирконіла і амонія. Окислювально-відновні реакції відбуваються спонтанно з великим газовиділенням і розігріванням до $800\text{ }^\circ\text{C}$ і вище. Повнота проходження окислювально-відновних реакцій визначається молярними співвідношеннями NO_2 і крохмалю, NO_2 і ПВС, які дорівнюють 1:4 і 1:2 відповідно. В сумішах нитратів Pb(II), Fe(III), цирконілу, амонію з гідроксидом титану і Ta_2O_5 (система $x\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3-(1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$, $x = 0.1\text{--}0.4$) при взаємодії з ПВС і крохмалем отримані нанодисперсні оксидні порошки різного фазового складу з розмірами кристалітів $25\text{--}40\text{ нм}$. Порошки ПВС-синтезу більш активні і при термообробці впродовж 10 год при $800\text{ }^\circ\text{C}$ утворюють однофазну структуру перовскиту. Температури спікання керамічних матеріалів до високої щільності на основі отриманих порошків лежать в межах $1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, залежно від вмісту PFT.

К л ю ч о в і с л о в а: мультифероїки PFT–PZT, окислювально-відновні реакції, синтез, нанопорошки, перовскитна фаза, низькотемпературне спікання.

ORGANIC-NITRATE SYNTHESIS OF NANODISPERSE OXIDE POWDERS FOR x PFT–(1– x)PZT, $x = 0.1–0.4$ MULTIFERROICS OBTAINING

V.N.Pavlikov, M.V.Karpets, I.V.Pleskach, O.V.Leshchenko, V.A.Krichinska

*Institute for Problems of Materials Science
of National Academy of Sciences of Ukraine,
3 Krjijanovskogo Str., Kiev, 03142, Ukraine
* e-mail: pavlikov@i.ua*

The processes of thermolysis of starch and polyvinyl alcohol (PVA) in air and their reactions with Pb, Fe, zirconyl and ammonium nitrates were studied. Oxidation-reduction reactions begin at temperatures of 140–250 °C and pass spontaneously with large gas evolution and heating up to 800 °C and higher. The completeness of the oxidation-reduction reactions is determined by the molar ratios of the oxidant (NO₂), starch and PVA 1:4 and 1:2 respectively. The heat of these reactions was used to prepare nanodisperse powder precursors of multiferroics of the composition x Pb(Ta_{0.5}Fe_{0.5})O₃–(1– x)Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃, $x = 0.1–0.4$. The starting materials used were: Pb, Fe(III), zirconyl nitrates, Ti hydroxide, dispersed (~1 μm) Ta₂O₅ powder; mixtures of ammonia precipitated Pb, Fe, Zr hydroxides with hydroxide, Ti, with Ta₂O₅, NH₄NO₃. Starch or PVA was added in appropriate proportions to the sum of NO₂. Nano dispersible powders with crystallite sizes of 25–40 nm of different phase composition are obtained in products of interaction of Pb, Fe, Zr, titanium hydroxide and Ta₂O₅ nitrates mixtures (0.1–0.4PFT–0.9–0.6PZT compositions) with PVA and starch. Powders of PVA synthesis more active in solid phase synthesis and sintering processes and form a single-phase perovskite at 800 °C for 10 h. The pyrochlore phase formed in powders synthesized in reactions with starch, is retained stable during sintering in the temperature range 950–1200 °C. These differences are due to the fact that during the thermolysis of PVA and starch in air the carbon residues with different density and burning character are formed. The sintering temperatures of ceramic materials to high density on the basis of the resulting powders are in the range of 1000–1100 °C depending on the PFT content.

K e y w o r d s: multiferroics PFT–PZT, oxidation-reduction reactions, synthesis, nanopowders, perovskite phase, low-temperature sintering.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sanchez D.A., Kumar A., Ortega N. et al. Near-room temperature relaxor multiferroic // *Appl. Phys. Lett.* -2010. **97**, № 20. -P. 202910–202910-3.
2. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A. et al. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate–lead zirconate titanate (PFT/PZT) // *AIP Advances*. -2011. **-1**, № 4. -P. 042169.
3. Bharti C., Choudhary S.N., Sinha T.P. Ferroelectric relaxor behaviour in Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ // *Indian J. Phys.* -2009. **-83**, № 4. -P. 409–414.
4. Bormanis K., Burkhanov A.I., Waingolts A.I., Kalvane A. Electrical Properties of Lead Ferrotantalate Ceramics // *Integrated Ferroelectrics*. -2009. **-108**, № 1. -P. 134–139.
5. Levstik A., Bobnar V., Filipic C. et al. Magnetoelectric relaxor // *Appl. Phys. Lett.* -2007. **-91**, № 1. -P. 012905.
6. Peng W., Lemee N., Karkut M. et al. Spin-lattice coupling in multiferroic Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ thin films // *Appl. Phys. Lett.* -2009. **-94**. -P. 012509.
7. Sekar M.M.A., Halliyal A., Patil K.C. Synthesis, characterization, and properties of lead-based relaxor ferroelectrics // *J. Materials Res.* -1996. **-11**, № 5. -P. 1210–1214. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0155>
8. Choudhury R.N.P., Rodriguez C., Bhattacharya P. et al. Low-frequency dielectric dispersion and magnetic properties of La, Gd modified Pb (Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ multiferroics // *J. magn. and magn. materials*. -2007. **-313**, № 2. -P. 253–260.
9. Kulawik J., Guzdek P., Szwagierczak D., Stoch A. Dielectric and magnetic properties of bulk and layered tape cast CoFe₂O₄–Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ composites // *Composite Structures*. -2010. **-92**, № 9. -P. 2153–2158.
10. Bharti C., Dutta A., Sinha T.P. Structural and Ferroelectric Properties of Complex Perovskites Pb(1– x)Bax (Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$) // *Ferroelectrics*. -2009. **-392**, № 1. -P. 20–32.
11. Halmi M., Desgardin G., Raveau B. Low-Temperature Sintered Lead Tantalate-Based Ceramics of High Dielectric Constants // *Materials Lett.* -1987. **-5**, № 3. -P. 104–110.
12. Alvarez G., Montiel H., Pena J.A. et al. Detection of the magnetic and electric transitions by electron paramagnetic resonance and low-field microwave absorption in the magnetoelectric Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ // *J. Alloys and Comp.* -2010. **-508**, № 2. -P. 471–474.
13. Smirnova E., Sotnikov A., Kitorov S. et al. Acoustic evidence of distinctive temperatures in relaxor-

- multiferroics // J. Appl. Phys. -2014. -**115**. -P. 05410. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4863795>
14. Kulawik J., Szwagierczak D. Dielectric properties of manganese and cobalt doped lead iron tantalate ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. -2007. -**27**, № 5. -P. 2281–2286.
15. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A. et al. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tautalite-bad zirconate titanate (PFT/PZT) // Aip Agv. -2011. -**1**. -P. 042169.
16. Niemiec P., Skulski R., Bochenek D., Wawrzala P. Technology and Electrophysical Properties of Multiferroic PZT–PFT Ceramics // Archives of Metallurgy and Materials. -2013. -**58**, № 4. -P. 1361–1364.
17. Martinez R., Palai R., Huhtinen H. et al. Nanoscale ordering and multiferroic behavior in Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ // Phys. Rev. -2010. -**B 82**, № 13. -P. 134104.
18. Zhu W.Z., Kholkin A., Mantas P.Q., Baptista J. Preparation and characterisation of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ relaxor ferroelectric // J. Europ. Ceram. Soc. -2000. -**20**, № 12. -P. 2029–2034.
19. Cho S.Y., Kim J.S., Jang M.S. Dielectric, ferroelectric and ferromagnetic properties of 0.8PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O₃–0.2PbTiO₃ ceramics // J. Electroceram. -2006. -**16**, № 4. -P. 369–372.
20. Lejeune M., Boilot J.P. Formation mechanism and ceramic process of the ferroelectric perovskites: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ // Ceram. Internat. -1982. -**8**, № 3. -P. 99–103.
21. Jenhi M., El Ghadraoui E.H., Bali H., Rafiq M. Reaction Mechanism in the Formation of Perovskite Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ by Calcining of Mixed Oxides (CMO) // Europ. J. Solid State and Inorg. Chem. -1998. -**35**. -P. 221–230.
22. Jenhi M., El Ghadraoui E.H., Balli H., El Aatmani M. Synthesis and characterization of Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ By sol–gel and solid-state method // Annales de Chimie Science des Materiaux. -1998. -**23**, № 1,2. -P. 151–154.
23. Su Q., Zhou J., Moulding K.M., Barber D.J. Formation of Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ thin films by sol–gel processing // Materials Lett. -1996. -**28**, № 1–3. -P. 183–188.
24. Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Резнических О.Г. Получение наноксидов меди и никеля // Международный науч. журн. Альтернативная энергетика и экология. -2007. -**52**, № 8. -С. 20–24.
25. Гимазтдинова М.М., Тугова Е.А., Томкович М.В., Попков В.И. Получение нанокристаллов GdFeO₃ методом глицерин-нитратного горения // Конденсированные среды и межфазные границы. -2016. -**18**, № 3. -С. 422–431.
26. Смирнова М.Н., Гераськин А.А., Никифорова Г.Е. и др. Особенности синтеза Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄ глицерин-нитратным методом // Журн. неорганической химии. -2015. -**60**, № 8. -С. 1028–1031.
27. Liu X., Ma H., Yu L. et al. Thermal-oxidative degradation of high-amylose corn starch // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2014. -**115**, № 1. -P. 659–665.
28. Tsuchiya Y., Sumi K. Thermal Decomposition Products of Poly(Vinyl Alcohol) // J. Polymer Science. -1969. -**7 (A-1)**. -P. 3151–3158.

REFERENCES

1. Sanchez D.A., Kumar A., Ortega N., Katiyar R.S., Scott J.F. Near-room temperature relaxor multiferroic. *Applied Physics Letters*. 2010. **97** (20): 202910.
2. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Roque-Malherbe R., Polanco R., Scott J.F., Katiyar R.S. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate–lead zirconate titanate (PFT/PZT). *AIP Advances*. 2011. **1** (4): 042169.
3. Bharti C., Choudhary S.N., Sinha T.P. Ferroelectric relaxor behaviour in Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃. *Indian Journal of Physics*. 2009. **83** (4): 409.
4. Bormanis K., Burkhanov A.I., Waingolts A.I., Kalvane A. Electrical Properties of Lead Ferrotantalate Ceramics. *Integrated Ferroelectrics*. 2009. **108** (1): 134.
5. Levstik A., Bobnar V., Filipic C., Holc B., Kosec M., Blinc R., Trontelj Z., Jaglicic Z. Magnetoelectric relaxor. *Applied physics letters*. 2007. **91** (1): 012905.
6. Peng W., Lemee N., Karkut M., Dkhil B., Shvartsman V.V. Spin-lattice coupling in multiferroic Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94**: 012509.
7. Sekar M.M.A., Halliyal A., Patil K.C. Synthesis, characterization, and properties of lead-based relaxor ferroelectrics. *Journal of Materials Research*. 1996. **11** (5): 1210. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0155>
8. Choudhury R.N.P., Rodriguez C., Bhattacharya P., Katiyar R.S., Rinaldi C. Low-frequency dielectric dispersion and magnetic properties of La, Gd modified Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ multiferroics. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2007. **313** (2): 253.
9. Kulawik J., Guzdek P., Szwagierczak D., Stoch A. Dielectric and magnetic properties of bulk and layered tape cast CoFe₂O₄–Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ composites. *Composite Structures*. 2010. **92** (9): 2153.
10. Bharti C., Dutta A., Sinha T.P. Structural and Ferroelectric Properties of Complex Perovskites Pb(1–x)Ba_x(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O₃ (x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15). *Ferroelectrics*. 2009. **392** (1): 20.

11. Halmi M., Desgardin G., Raveau B. Low-Temperature Sintered Lead Tantalate-Based Ceramics of High Dielectric Constants. *Materials Letters*. 1987. **5** (3): 104.
12. Alvarez G., Montiel H., Pena J.A., Castellanos M.A., Zamorano R. Detection of the magnetic and electric transitions by electron paramagnetic resonance and low-field microwave absorption in the magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **508** (2): 471.
13. Smirnova E., Sotnikov A., Ktitorov S., Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M. Acoustic evidence of distinctive temperatures in relaxor-multiferroics. *Journal of Applied Physics*. 2014. **115**: 054101.
14. Kulawik J., Szwagierczak D. Dielectric properties of manganese and cobalt doped lead iron tantalate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. **27** (5): 2281.
15. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Roque-Malherbe R., Polanco R., Scott J.F., Katiyar S. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tautalite-bad zirconate titanate (PFT/PZT). *Aip Adv.* 2011. **1**: 042169.
16. Niemiec P., Skulski R., Bochenek D., Wawrzala P. Technology and Electrophysical Properties of Multiferroic PZT–PFT Ceramics. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2013. **58** (4): 1361.
17. Martinez R., Palai R., Huhtinen H., Liu J., Scott J.F., Katiyar R.S. Nanoscale ordering and multiferroic behavior in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$. *Physical Review*. 2010. **B 82** (13): 134104.
18. Zhu W.Z., Kholkin A., Mantas P.Q., Baptista J. Preparation and characterisation of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. **20** (12): 2029.
19. Cho S.Y., Kim J.S., Jang M.S. Dielectric, ferroelectric and ferromagnetic properties of $0.8\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ — 0.2PbTiO_3 ceramics. *J. Electroceram.* 2006. **16** (4): 369.
20. Lejeune M., Boilot J.P. Formation mechanism and ceramic process of the ferroelectric perovskites: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Ceram. Internat.* 1982. **8** (3): 99.
21. Jenhi M., El Ghadraoui E.H., Bali H., Rafiq M. Reaction Mechanism in the Formation of Perovskite $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ by Calcining of Mixed Oxides (CMO). *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1998. **35**: 221.
22. Jenhi M., El Ghadraoui E.H., Balli H., El Aatmani M. Synthesis and characterization of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ by sol–gel and solid-state method. *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 1998. **23** (1,2): 151.
23. Su.Q., Zhou J., Moulding K.M., Barber D.J. Formation of $\text{Pb}(\text{Fe}_{12}\text{Ta}_{12})\text{O}_3$ thin films by sol–gel processing. *Materials Letters*. 1996. **28** (1-3): 183.
24. Zhuravlev V.D., Nefedova K.V., Reznickikh O.G. Obtaining nanooxides of copper and nickel. *International Scientific Journal Alternative Energy and Ecology*. 2007. **52** (8): 20.
25. Gimaztdinova M.M., Tugova E.A., Tomkovich M.V., Popkov V.I. Preparation nanocrystals GdFeO_3 by glycerol-nitrate combustion method. *Condensed Matter and Phase Boundaries*. 2016. **18** (3): 422.
26. Smirnova M.N., Geraskin A.A., Nikiforova G.E., Kopyeva M.A., Beresnev E.N., Kondratyeva O.N., Ketsko V.A. Features of Mg synthesis $(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ by the glycerol-nitrate method. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. **60** (8): 1028.
27. Liu X., Ma H., Yu L., Chen L., Tong Z., Chen P. Thermal-oxidative degradation of high-amylose corn starch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. **115** (1): 659.
28. Tsuchiya Y., Sumi K. Thermal Decomposition Products of Poly(Vinyl Alcohol). *Journal of Polymer Science*. 1969. **7** (A-10): 3151.

Поступила 13.09.2018

УДК 544.47:544.72

K.D.Pershina^{1*}, M.O.Khodykina², O.V.Bystryk², K.A.Kazdobin²

SURFACE HETEROSTRUCTURES OF NATIVE ENZYME/INORGANIC CARRIER AND THEIR OXIDATIVE AND ELECTROCHEMICAL ACTIVITY

¹*Inter-Agency Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine, 38-A Academic Vernadsky Boulevard, Kiev, 03680, Ukraine*

²*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Paladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine*

* e-mail: katherinepersh@gmail.com

The heterostructures formed by native enzymes from black radish juice and inorganic carriers with different surface nature were synthesized and used for studies of their oxidative and electrochemical activity. Four basic metal ions, namely Fe, Cu, Zn and Ni were found in the enzyme mixture. The changes of enzymatic metal — containing fragments binding onto the inorganic carriers with different surface nature are proved by the atomic absorption spectroscopy. The participation of two enzymes and two coenzymes in the formation of heterostructures on inorganic carriers is confirmed. Therefore the presence of acid surface could provide a friendly biocompatible interface for immobilizing of biomolecules mixture and increase the oxidative activity of mature structure. Electrochemical behavior of such structures pasted onto the modified screen-printed graphene electrode in the pilot energy cell was studied by cyclic voltammetry. The designed pilot electrochemical energy storage stack displayed the ability to charging up to efficient capacitance of 80 mAh/g depending on the nature of inorganic carrier.

K e y w o r d s: peroxidase, immobilization, inorganic carrier, capacitor.

INTRODUCTION. One of the promising trends in technology is studying properties of energy storage devices with the use of biological matter, in particular, enzymes [1]. Enzymes are used as efficient catalysts which can act as components of active electrode compositions. Advantages of biocatalysts are caused by their high activity and selectivity regarding to substrate. These properties underlie redox activity of enzymes and their ability for the immobilization on the surface of inorganic carriers. The later could control changes relatively to initial carrier by surface area and chemical composition. New surface structures (so called heterostructures) provide a specific charge distribution on an interface composite/electrolyte [2]. The specific charge distribution results in a double electric layer (DL) development. Presence of heterostructures simplifies an energy conversion due to the application of catalysts into a system as a mixture

and increase of their work efficiency. Moreover, plant enzymes take an interest as renewable sources for the design of biosensors and capacitor electrode compositions as they are able to annual reproduction [3].

The way of the regulation of enzyme structural, chemical and catalytic properties is their immobilization on various inorganic materials. It allows to stabilize enzymes in an aqueous media and also to increase their activity in a wide temperature range [4, 5]. Hybrid enzyme/carrier systems demonstrate high catalytic activity and ability to form electrochemical systems with facilitated charge transport [6]. Such effect is reached due to the increase of own enzyme selectivity and redox-activity as a result of enzymes binding with a carrier [7, 8]. The carrier surface properties and the mechanism of enzyme fixation are the major factors of electron- and proton acceptor ability of new struc-

© K.D.Pershina, M.O.Khodykina, O.V.Bystryk, K.A.Kazdobin, 2018

tures. So, such flexibility of inorganic carrier — enzymes hybrid electrochemical systems could be employed in the design of high-sensitive biosensors and devices for energy storage.

The aim of current work is the determination of the relationship between the structure, nature of binding and electrochemical activity of heterostructures formed by enzyme preparation from black radish juice immobilized on inorganic carriers (fumed silica aerosil-300, kaolin, bentonite and bentonite modified by phosphate ions) having various structure and surface acidity.

EXPERIMENTAL PART. The objects of study were the native enzyme mixtures extracted from the black radish root and the mixture of enzymes immobilized on water-insoluble inorganic carriers. Black radish (Ukraine), fumed silica aerosil-300 (Kalush, Ukraine), kaolin (Ukrainian Kaolin Company, Ukraine), bentonite (All.Biz, Ukraine), orthophosphoric acid (85 wt. %), Phosphate Buffer Powder (Sigma-Aldrich), hydroquinone (99 %), Fe(III) chloride hexahydrate, o-phenanthroline (99 %), Hydrochloric acid (36.5–38.0 %, Sigma), NaOH (pellets, Sigma).

Colorimetric measurements were executed on MiniScan EZ spectrophotometer HunterLab (USA). The metal ions content was determined by the atomic absorption spectroscopy (AAS, Analyst 200 Perkin Elmer spectrophotometer, USA). Potentiometric titration was performed using laboratory ion meter I-160 M (Ukraine). Atomic force images of samples were obtained on the Mira 3 FESEM Tescan USA Inc. microscope. The samples for AFM were recorded with SEM cathode emission field with HV — 10 KeV and automatic measurement in the image in a vacuum of $9 \cdot 10^{-3}$ Pa. The surface morphology of initial carriers and the same with immobilized enzyme preparation were characterized by AFM. CVAs were recorded on the Autolab-30 PGSTAT.301N electrochemical module at potential sweep rate ranges 5–100 mV/s. All electrode potentials are given in the scale of the standard hydrogen electrode.

The catalytic activity of native and immobilized enzyme preparations was analyzed by the known kinetic method [9]. The Hydroquinone was used as the substrate-reducing agent for determination of enzyme preparations and heterostructures

oxidizing activity. In view of the enzymatic hydroquinone oxidation reaction rate, the catalytic reaction of hydroquinone oxidation was monitored during 10 min at the wavelength 470 nm. One unit of the enzyme activity was defined as the amount of the oxidized substrate (μmol) required for catalyzing 1 ml of the converted enzyme per minute under the conditions stated above.

The change in the concentration of hydroquinone in analyzed systems was controlled by the reaction with o-phenanthroline in the presence of Fe^{3+} ions [10]. The amount of oxidized substrate (μM) catalyzed by 1 mL of the enzyme preparation per 1 min was taken as the activity unit.

The activity was calculated on the following formula:

$$A = \frac{C(HQ) \cdot V_1}{V_2 \cdot t}, \quad (1)$$

where HQ — hydroquinone; V_1 — reaction volume, l; V_2 — volume of enzyme, ml; t — min.

The ratio of carrier acidic/basic centers was determined by the potentiometric titration of their 10^{-2} g/l aqueous suspensions using 0.1 M solutions of HCl and NaOH. The titration was performed in pure water and in the indifferent electrolyte — 1 M KCl. Total volume of suspensions was 20 ml. The pH data were fixed in equivalence point. The differential titration curves were built in the $\Delta^2 E / \Delta^2 V$ coordinates for the exact V_T determination at the equivalence point. The values of the active centers strength ($pK\alpha$) in water were determined by titration curve linearized in coordinates of the Henderson-Hasselbach equation ($\text{pH} - \lg \alpha / (1 - \alpha)$).

The amount of immobilized preparation was estimated from the concentration of Fe^{3+} ions in the carrier with the enzyme. The content of Fe^{3+} ions absorbed by a carrier was determined by the differences of its concentration in the enzymatic mixture before and after immobilization (table 1). The molecular weight of peroxidase was taken approximately 44000 Da [9].

The electric capacitances of obtained heterostructures were calculated using CVA data at different scan rates on standard procedure:

$$C = \frac{I \cdot (r^2 - t_1)}{(E_1 - E_2)m} \times \frac{1000}{3600}, \quad (2)$$

Table 1

The optimum amount of enzyme bound to various carriers

Carrier	$C_{(Fe)}$, mg/l	V (carrier + enzyme), l	A, mg/g
Bentonite	15.31	0.015	22.96
Modified bentonite	8.13	0.015	12.19
Kaolin	6.29	0.011	6.92
Aerosil	2.42	0.011	2.60

C — capacity, mAh/g; I — module of current, A; $(t_1 - t_2)$ — total time, s; $(E_1 - E_2)$ — difference between cathodic and anodic potentials of scan, V; m — mass of the sample.

The native enzyme preparation was produced via extraction from the 3 g of milled vegetable substance together with 25 g of glass granules (0.25 mm dia) and 7 ml of phosphate buffer (0.06 M, pH 6.86) during 5 min at 20 °C in a porcelain mortar. The pH value for the extraction of enzyme preparation was chosen in accordance with the pH of the maximum activity of horseradish peroxidase pH 5–8 [9]. Obtained mass was diluted with 6 ml of the same buffer. The enzyme preparation was extracted from the finely separated raw material into phosphate buffer and separated from mixture using the SM-50 centrifuge (UA) at 7000 rpm. The clear supernatant was stored at 20 °C.

The procedure was carried out from 20 % solution of the enzyme preparation in phosphate buffer (pH 6.86). Previously, studies of peroxidase sorption dynamics on inorganic carriers (table 1, 2) at contact times ranging from 0.5 to 24 hrs have shown a significant reduction of the enzyme catalytic activity after contact time more than 2 hrs. It is caused by the formation of new products in the system due to interaction between light components of the enzyme mixture and phosphate buffer, components of substrate, atmospheric oxygen, etc. [10]. So, the enzyme immobilization was carried out in such way: mixing of enzymes mixture with carriers during 2 hrs under static conditions at a temperature of 22 °C with consequent filtration and drying up to air-dry condition. Obtained samples were stored in polyethylene air-locked containers.

The working electrode represented the double side screen-printed graphene placed on the current collector made of glassy carbon SU 2200 with the area of 10×15 mm onto the filter paper, profusely moistened by saturated KCl solution for full contact with all components. The sample of enzyme preparation on inorganic carrier in amount of 30 mg/cm² was pasted onto the graphene layer. A counter electrode was platinized titanium placed over the cellulose acetate membrane. Electrode system was pressed under a weight of 20 g. The potential of the working composite electrode was controlled in contact with the base cell by silver chloride reference electrode EVL-1M.

Table 2

Structure and methods of preparation of used carriers

Carrier	Composition, %	pH suspension	Structure	Processing method
Bentonite (Dashukovka deposit, Ukraine)	SiO ₂ – 58.3; Al ₂ O ₃ – 12.8; Fe ₂ O ₃ – 6.8; CaO – 1.45; MgO – 1.6; Na ₂ O + K ₂ O – 0.5; Moisture – 9.3; The loss on calcination – 9.75	8	Lamellar Size of grains 50–110 nm	Elutriation of fine fraction in water
Bentonite modified with phosphate ions	SiO ₂ – 57.0; Al ₂ O ₃ – 12.1; Fe ₂ O ₃ – 6.6; CaO – 1.45; MgO – 1.3; Na ₂ O + K ₂ O – 0.3; P ₂ O ₅ – 2.45; Moisture – 9.0; The loss on calcination – 9.8	4	Lamellar Size of grains 50–110 nm	Low temperature processing by H ₃ PO ₄
Kaolin (Glukhovets Deposit, Ukraine)	Al ₂ O ₃ – 35.5; SiO ₂ – 62; TiO ₂ – 0.4; Fe ₂ O ₃ – 0.35; MgO – 0.18–0.9; CaO – 0.71; Na ₂ O + K ₂ O – 0.18–1.6	6	Lamellar Size of grains 50–110 nm	Elutriation of fine fraction in water
Aerosil-300 (Kalush, Ukraine)	SiO ₂ – 100	7	Amorphous	—

RESULTS AND DISCUSSION. Studies of obtained heterostructure oxidizing activities have shown their enhancement relative to the initial enzyme preparation. So, on bentonite the activity has increased in 7 times, on the bentonite modified by phosphate ions it raised in 3 times, on kaolin activity of new structure was practically unchanged, and aerosil increased it in 4 times. It could be caused by some features of enzyme mixture binding with a carrier.

Atomic absorption analysis of native enzyme mixture and the same immobilized on inorganic substrates have found four basic metal ions (iron, copper, nickel and zinc) (table 3). Such metals are the base of main enzyme catalytic centers and take part in charge transfer [5].

The presence of Fe and Ni ions is typical for such class of enzymes as peroxidases, because they are the central atoms of enzymatic catalytic centers. The Cu and Zn ions take part in the formation of catalytic centers of another enzymatic class — superoxide dismutases [5, 11]. So, if all this metal ions bind with carrier, we can confirm that there is no selective isolation of peroxidases and superoxide dismutases from the plant enzyme mixture [11]. In contrary, in the case of separate isolation of the Cu ion, we may say about selective binding of the superoxide dismutase. Experiment have detected that the natural bentonite selectively binds copper ions, modified bentonite — ions of copper, iron and zinc, aerosil and kaolin — all four metal ions (iron, copper, nickel and zinc).

Therefore, the presence of all metal ions (Fe, Ni, Cu and Zn) indicates the presence of two classes of enzymes. Oxidative activity of such structure should be below oxidative activity of the single enzyme. However, the oxidative activity in all new structures is higher than in native enzymatic mixture.

Conversely, iron, copper, nickel and zinc ions have high redox activity and may form redox pairs with their own electrochemical activity. So, immobilization of such compounds not only changes

Table 3

Content of metal ions in native enzyme preparation and the same immobilized on inorganic carriers

Carrier	Metal ions content, %			
	$\text{Fe}^{3+} \cdot 10^{-3}$	$\text{Cu}^{2+} \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}^{2+} \cdot 10^{-5}$	$\text{Zn}^{2+} \cdot 10^{-4}$
Native enzyme	1.85 ± 0.090	1.20 ± 0.060	6.72 ± 0.340	5.38 ± 0.270
Bentonite	2.55 ± 0.13	0.32 ± 0.02	6.50 ± 0.33	4.62 ± 0.23
Modified bentonite	1.40 ± 0.07	0.17 ± 0.009	6.70 ± 0.34	4.30 ± 0.22
Aerosil	0.30 ± 0.015	0.012 ± 0.001	2.40 ± 0.120	1.50 ± 0.075
Kaolin	0.77 ± 0.038	0.12 ± 0.006	5.01 ± 0.251	2.90 ± 0.145

Table 4

The ratio acidic/basic centers on inorganic carriers before and after immobilization (mmol-equiv/g)

System	$[\text{H}^+]$	$\Delta[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$\Delta[\text{OH}^-]$
Bentonite	0.09 ± 0.005		0.08 ± 0.004	
Bentonite + enzyme	0.072 ± 0.004	-0.02	0.08 ± 0.004	0
Modified bentonite	0.14 ± 0.007		0.08 ± 0.006	
Modified bentonite + enzyme	0.14 ± 0.007	0	0.1 ± 0.006	+0.02
Kaolin	0.220 ± 0.011		—	
Kaolin + enzyme	0.320 ± 0.016	+0.10	0.200 ± 0.010	+0.20
Aerosil	0.72 ± 0.004		0.200 ± 0.010	
Aerosil + enzyme	0.045 ± 0.002	+0.06	0.110 ± 0.006	—

the oxidative activity of the generated structure, but also can affect their electrochemical properties.

The analysis of the acid-base activity of carriers has found that the selectivity of binding of oxidoreductases having various structures (peroxidases and superoxide dismutases) is a function of the concentration of hydroxyl groups on the carrier surface (table 4).

The differences in selectivity of enzymatic binding and in the true surface area of carriers (changing from 16 to 300 m²/g) have the opposite character. Such behavior indicates that the main influence on the enzymatic selective binding provides the amount of carrier surface acidic and ba-

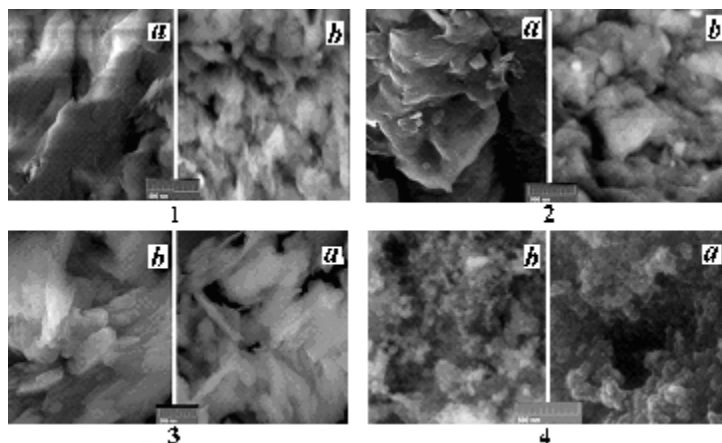


Fig. 1. The micrographs of the immobilized enzyme preparation (a) and the initial surface of inorganic carrier (b): 1 — bentonite; 2 — modified bentonite; 3 — kaolin; 4 — aerosil.

sis centers. With increasing quantities of protons on the surface the inorganic carrier loses selectivity of enzymatic binding (table 2).

The SEM micrographs of immobilized enzyme preparation on inorganic carriers were recorded with results shown in (fig. 1), which have exhibited microstructure before and after enzymatic immobilization. The microstructure of heterostructures based on bentonite (a) carrier like hollows with the average size 200–300 μm and similar to microstructure of input carrier (b). The microstructure of heterostructures based on modified bentonite (a) carrier is like 3D flower with the average size 50–200 μm and not similar to microstructure of input carrier (b). Kaolin has chaotic laminated microstructure with large difference in size of elementary units (20–300 μm). After the immobilization the microstructure of such samples has left unchanged. In the case of aerosil we can see the formation of inner microstructure looking like "pocket" or "hole" with average size 100–200 μm . But in all cases the dismentions of heterostructures are larger than dismentions of elementary units of input carriers. Such behavior agrees with supramolecular theory of biological molecules. Any enzyme system is a supramolecular complex (unit), which can contain in total more than 650 amino acid residues. Consequently, the dismentions of this structure can achieve 600 and more nanometers. Therefore, a change of the initial morphology of the carrier surface is a direct evidence of the

surface complex formation and the influence of the carrier microstructure on binding and stitching mechanisms [12]. The carrier provides the structuring of the unit, which is reflected in SEM data. In this way the spatial distribution of metal ion sites takes place.

The electrochemical behavior of different inorganic carriers and synthesized heterostructures pasted onto screen-printed graphene was studied in the pilot cell (pH 7.0) by means of cyclic voltammetry (CVA). Any evidence of electrochemical reactions in all studied systems was not detected. All CVA curves demonstrate the behavior of capacitors (fig. 2–4).

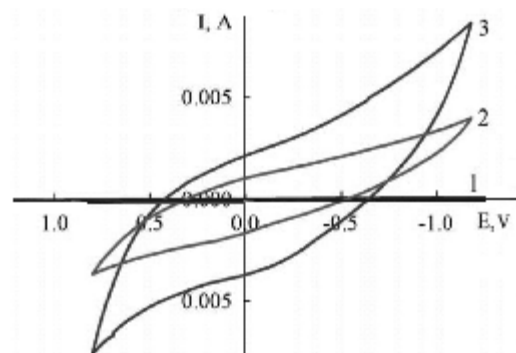


Fig. 2. CVA of heterostructures: 1 — graphene alone; 2 — on kaolin; 3 — on aerosil. Scan rate — 5 mV/s. Weight gain of heterostructure on the graphene carrier is 30 mg/cm².

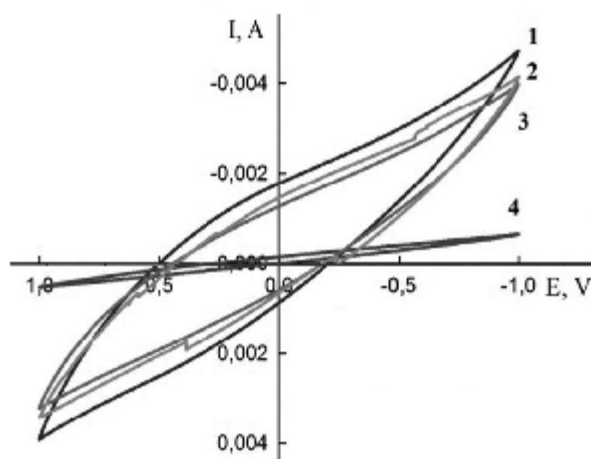


Fig. 3. CVA of inorganic carriers: 1 — aerosil; 2 — kaolin; 3 — bentonite; 4 — modified bentonite. Scan rate — 5 mV/s.

The significant increase of currents is observed in presence of heterostructures (fig. 2) regarding graphene alone.

In all cases, currents for inorganic carriers painted on graphene are lower than for composite electrode (fig. 3). Maximum currents are reached at the sample aerosil-300 — enzyme preparation having a maximum concentration of all the metal ions (fig. 4a), they are higher than for the samples: kaolin, modified bentonite and bentonite — enzyme preparation (fig. 4b).

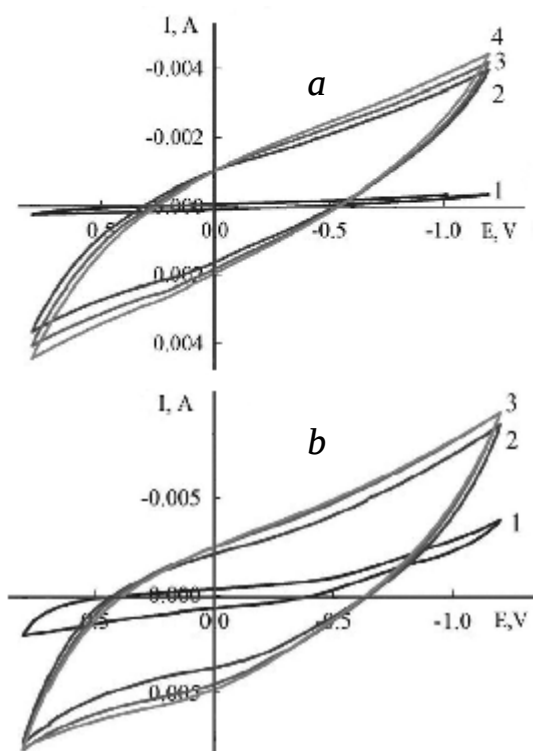


Fig. 4. CVA of enzyme preparation immobilized on kaolin (a) and aerosil (b) depending on the scan rate, mV/s: 1 — 5; 2 — 50; 3 — 75; 4 — 100.

Moreover, detected currents are significantly higher than for electrodes modified with pure peroxidase, because waves of the redox-pair $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ are fixed in the A range in presence of pure enzyme [13–15]. Results of capacitance calculations after eqn. (2) are given in table 5.

Changing of scan rates of heterostructures with aerosil have scaled up currents in 10 times. In the case of kaolin — containing heterostructures currents decreased during increasing

Table 5

Charge rates of synthesized heterostructures

Carrier + preparation	$C_{\text{IN}},$ mA·h/g	$C_{\text{IN}},$ F/g	$C_{\text{EF}},$ mA·h/g	$C_{\text{EF}},$ F/g
Graphene	4.05	—	—	—
Bentonite	3.10	0.00062	18.45	1.6
Modified bentonite	2.78	0.00114	2.85	0.068
Kaolin	2.83	0.00174	36.92	51.3
Graphene + Kaolin	4.68	—	70.07	—
Aerosil-300	3.81	0.00038	37.04	95.7
Graphene + Aerosil-300	5.52	—	82.3	—

of scan rates (fig. 3, 4). So, aerosil-enzymatic electrode has ability to charge, other electrodes have no such ability. But kaolin-enzymatic electrode is also takes an interest as a capacitor material, because have its own capacitance (table 5) and as aerosil contains 4 metal ions in its structure. Coming from the results depicted in figs. 3, 4, the range of potential stability is over 1 V.

Studies have shown that the surface area of the carrier has small effect on the immobilization of the enzyme in the case of the stapling mechanism [2, 3] (see table 2). In this case, the influence has not only a surface area but the amount of acidic and basic centers on the carrier unit surface area (table 4). Thus, increasing in the number of acidic centers increases the nonspecific binding of different oxidoreductases, which leads to a sharp increase in the charging current and makes it possible to assume a significant synergistic effect on the electrochemical properties of the systems studied.

Obviously, the heterostructure aerosil — enzymatic preparation pasted on graphene surface has the highest capacity. It is characterized by non — specific binding and contains all four types of enzyme fragments and maximum quantity of acidic surface centres. The same ability for charging but in lower rate demonstrates the sample containing kaolin. In contrary, samples containing bentonite and its modified form are practically unable to charge. These materials are characterized by specific binding of Cu-containing and Fe, Cu, Zn-containing fragments of preparation.

CONCLUSIONS. The heterostructures formed by native enzymes from black radish juice

— inorganic carrier were synthesized and used for studies of their oxidative and electrochemical activity in pilot electrochemical cell. The change of enzymatic binding selectivity from native enzyme preparation mixture on inorganic carriers (bentonite and its acid form, kaolin, aerosil) on a carrier surface is proven. The effect of acid-base properties of the carrier surface on the specificity of enzyme fragments binding and enhancement of oxidative activity is found. The specific binding under deficiency in acid centers of inorganic carrier increases oxidative activity. The presence of enzymes increases sizes of heterostuctures relatively elementary units of input carriers. Non-specific binding of enzymes on surface containing the excess of acid centers causes the ability for charging of heterostructure. Therefore immobilized enzymatic mixture has the potential application in the design of devices for energy storage.

ПОВЕРХНІВІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ НАТИВНИЙ ФЕРМЕНТ / НЕОРГАНІЧНИЙ НОСІЙ ТА ЇХ ОКИСЛЮВАЛЬНА І ЕЛЕКТРОХІМІЧНА АКТИВНІСТЬ

К.Д.Першина^{1*}, М.О.Ходикіна², О.В.Бистрик², К.О.Каздобін²

¹ Міжведомське відділення проблем електрохімічної енергетики НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 38-А, Київ, 03680, Україна

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: katherinepersh@gmail.com

Гетероструктури, утворені нативними ферментами з соку чорної редьки, іммобілізованими на поверхні неорганічних носіїв з різною природою поверхні, синтезовані та використані для вивчення їх окисної та електрохімічної активності. У ферментній суміші виявлено чотири основних іони металів, а саме Fe, Cu, Zn та Ni. Зміни співвідношення атомів металів ферментативних залишків, що зв'язуються з неорганічними носіями різної поверхневої природи, доведені атомно-абсорбційною спектроскопією. Встановлено участь двох ферментів та двох коферментів у формуванні гетероструктур на неорганічних носіях. Саме наявність поверхневих кислотних центрів може забезпечити біосумісний інтерфейс для іммобілізації біомолекул суміші та збільшення окисної активності отриманої структури. Електрохімічну поведінку таких структур на "друкованому" моди-

фікованому графеновому електроді вивчено методом циклічної вольтамперометрії. Електрохімічна комірка — накопичувач енергії, показала можливість зарядки до ефективної ємності 80 мА-год/г активної маси залежно від кислотно-основних властивостей неорганічного носія.

К л ю ч о в і с л о в а: пероксидаза, іммобілізація, неорганічний носій, конденсатор.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НАТИВНЫЙ ФЕРМЕНТ / НЕОРГАНИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ И ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Е.Д. Першина^{1*}, Н.А. Ходыкина², А.В. Быстрик², К.А. Каздобин²

¹ Межведомственное отделение проблем электрохимической энергетики НАН Украины, бульвар Академika Вернадского, 38-А, Киев, 03680, Украина

² Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академika Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: katherinepersh@gmail.com

Гетероструктуры, образованные суммой нативных ферментов из сока черной редьки, иммобилизованные на поверхности неорганических носителей с разной природой поверхности, синтезированы и использованы для изучения их окислительной и электрохимической активности. В ферментной смеси обнаружены четыре основных иона металлов, а именно Fe, Cu, Zn и Ni. Изменения соотношения атомов металлов ферментативных остатков, связанных с неорганическими носителями различной поверхностной природы, доказаны атомно-абсорбционной спектроскопией. Установлено участие двух ферментов и двух коферментов в формировании гетероструктур на неорганических носителях. Именно наличие поверхностных кислотных центров может обеспечить биосовместимый интерфейс для иммобилизации биомолекул смеси и увеличение окислительной активности полученной структуры. Электрохимическое поведение таких структур на "печатном" модифицированном графеновом электроде изучено методом циклической вольтамперометрии. Электрохимическая ячейка — накопитель энергии, показала возможность зарядки до эффективной емкости 80 мА-ч/г активной массы в зависимости от кислотно-основных свойств неорганического носителя.

К л ю ч е в ы е с л о в а: пероксидаза, иммобилизация, неорганический носитель, конденсатор.

REFERENCES

1. Cracknell J., Vincent K., Armstrong F. Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis. *Chem. Rev.* 2008. **108**(7): 2439.
2. Leech D., Kavanagh P., Schuhmann W. Enzymatic fuel cell: recent progress. *Electrochim. Acta.* 2012. **84**: 223.
3. Singh R.K., Tiwari M.K., Singh R., Lee J.-K. From Protein Engineering to Immobilization: Promising Strategies for the Upgrade of Industrial Enzymes. *Int. J. Mol. Sci.* 2013. **14**: 1232.
4. Bayer P. Mechanism of Enzyme Action. *Annu. Rev. Biochem.* 1960. **29**: 15.
5. Leyden M., Messinger R., Schuman C., Sharf T., Remcho V.T., Squires T.M., Minot E.D. Increasing the detection speed of an all-electronic real-time biosensor. *Lab. Chip.* 2012. **12**: 954.
6. Mateo C., Palomo J., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M., Fernandez-Lafuente R. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques. *Enzyme Microb. Tech.* 2007. **40**: 1451.
7. Sun J., Zhou H., Jin Y., Wang M., Li Y., Gu N. Magnetically Enhanced Dielectrophoretic Assembly of Horseradish Peroxidase Molecules: Chaining and Molecular Monolayers. *Chem. Phys. Chem.* 2008. **9**: 1847.
8. Glick D. *Methods of Biochemical Analysis*. (NY, London: Interscience Publ., Inc., 1954).
9. Andreeva V.A. The peroxidase enzyme. (Moscow: Nauka, 1988).
10. Lurie Y.Y., Rybnikov A.I. Chemical analysis of industrial wastewater. (Moscow: Chemistry, 1974).
11. Miller A. Superoxide dismutases: active sites that save, but a protein that kills. *Curr. Opin. in Chem. Biol.* 2004. **8**: 162.
12. Dies G., Henrissat B. Structures and mechanisms of glycosyl hydrolases. *Structure*. 1995. **3**(9): 853.
13. Basnayaka P.A., Ram M.K., Stefanakos L., Kumar A. Graphene/Polypyrrole Nanocomposite as Electrochemical Supercapacitor Electrode: Electrochemical Impedance Studies. *Graphene*. 2013. **2**: 81.
14. Wang R., Yana X. Superior asymmetric supercapacitor based on Ni-Co oxide nanosheets and carbon nanorods. *Sci. Rep.* 2014. **4**: 3712.
15. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 2008. **7**: 845.

Received 17.09.2018

УДК 541.64:542

О.Д.Кочкодан*, Н.М.Антрапцева, В.І.Максін

**МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ І АДСОРБЦІЯ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ
БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ТРИТОНУ Х-100
З ДОДЕЦИЛПІРИДИНІЙ БРОМІДОМ ТА ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРІЮ**

Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна

* e-mail: okochkodan@hotmail.com

Досліджено бінарні суміші нейонної поверхнево-активної речовини (ПАР) — оксиетильованого октилфенолу тритону Х-100 (ТХ-100), катіонної ПАР — додецилпіридиній броміду (ДДПБ) і аніонної ПАР — додецилсульфату натрію (ДДСН), що мають близький за розміром вуглеводневий радикал і різні полярні групи. Особливістю цих систем є значна різниця в величинах критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) і поверхневій активності індивідуальних компонентів. З використанням моделі фазового поділу (підхід Рубіна–Розена) розраховані склад змішаних міцел і адсорбційних шарів, параметри взаємодії в міцелах і адсорбційних шарах, а також стандартні вільні енергії міцелоутворення та адсорбції. На основі експериментальних даних проаналізовано вплив складу сумішей на ККМ і поверхневий натяг. Проведено зіставлення об'ємних та адсорбційних властивостей систем ДДПБ–ТХ-100 і ДДСН–ТХ-100.

К л ю ч о в і с л о в а: поверхнево-активні речовини, адсорбція, бінарні суміші, критична концентрація, міцелоутворення, адсорбційний шар.

ВСТУП. Дослідження колоїдно-хімічних властивостей розчинів сумішей поверхнево-активних речовин (ПАР) є одним із перспективних напрямків колоїдної хімії. Відомо, що змішані системи ПАР часто мають властивості, які істотно відрізняються від властивостей індивідуальних компонентів. Залежно від природи ПАР, що входять до складу змішаної системи, можуть спостерігатися посилення або послаблення взаємного впливу ПАР на поверхневі та об'ємні властивості змішаних розчинів [1–4]. Аналіз літературних посилань показує, що дані про систематичні дослідження змішаних систем практично відсутні. Не досліджено вплив багатьох факторів на адсорбцію ПАР із багатокомпонентних водних розчинів, а також структура змішаних адсорбційних шарів, без чого неможливо однозначно встановити механізм адсорбції ПАР із суміші та прогнозувати їх адсорбційну поведінку у водних розчинах.

Мета роботи — вивчення поверхневих та об'ємних властивостей бінарних сумішей ДДСН

—ТХ-100 і ДДПБ–ТХ-100, що містять поверхнево-активні речовини різної природи, оцінити молекулярні та термодинамічні параметри міжмолекулярної взаємодії в цих системах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Були використані ПАР йонного та нейоногенного типу. Нейоногенна ПАР — оксиетильований октилфенол зі ступенем оксиетильовання $n = 9-10$ Тритон Х-100 (ТХ-100) загальної формули $C_8H_{17}C_6H_4(ONH_2CH_2)_n$, кваліфікація ч.д.а., речовину використовували без додаткового очищення. Катіонна ПАР — додецилпіридиній бромід (ДДПБ), загальна формула $C_{12}H_{25}NC_5H_5Br$, кваліфікація х.ч.. Промислові зразки ПАР очищали перекристалізацією з метилетилкетону. Ступінь очищення контролювали по відсутності мінімуму в області ККМ на ізотермах поверхневого натягу. Аніонна поверхнево-активна речовина — натрій додецилсульфат (ДДСН), загальна формула $C_{12}H_{25}SO_3Na$, кваліфікація ч.д.а., застосовували без додаткового очищення.

© О.Д.Кочкодан, Н.М.Антрапцева, В.І.Максін, 2018

Розчини готували на дистильованій воді, рН розчинів 6.5. Діапазон концентрацій ПАР в індивідуальних розчинах склав $(1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4})$ М для тритону Х-100 і $(1 \cdot 10^{-5} - 1.5 \cdot 10^{-2})$ М для йонних ПАР. Розчини сумішей ПАР різного складу були приготовані змішуванням індивідуальних розчинів ПАР. Мольна доля нейоногенної ПАР ТХ-100 в сумішах $\alpha_{\text{ТХ-100}}$ дорівнює 0.2, 0.4, 0.6 і 0.8. Перед вимірюванням поверхневого натягу розчини витримували в герметично закритому посуді протягом 24 год.

Критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) у розчинах поверхнево-активних речовин визначали з використанням тензіометричного методу, в основі якого лежить побудова залежності величини поверхневого натягу (σ) від рівноважної концентрації ПАР (C). ККМ ПАР визначається як концентрація, що відповідає точці зламу на залежності $\sigma(\ln C)$.

Вимірювання поверхневого натягу проводили методом Вільгельмі шляхом урівноваження платинової пластинки. Чистоту пластинки контролювали за поверхневим натягом бідистильованої води ($\sigma = 72.5$ мДж/м²). Точність вимірювань за результатами 3–5 точок становила ± 0.5 мДж/м². На рис. 1 представлені ізотерми поверхневого натягу для розчинів індивідуальних ПАР і їх сумішей при різних мольних співвідношеннях компонентів. З використанням даних тензіометричних вимірювань були розраховані основні колоїдно-хімічні характеристики ДДПБ, ДДСН і ТХ-100 (табл. 1).

Таблиця 1

Колоїдно-хімічні характеристики досліджених ПАР

ПАР	ККМ $\cdot 10^3$, моль/дм ³	$-\Delta G_{\text{mic}}^0$ *, кДж/моль	$\Gamma_{\text{max}}^{\sigma} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_m , нм ²	$-\Delta G_{\text{ads}}^0$ *, кДж/моль
ТХ-100	0.24	30.7	5.54	0.33	32.1
ДДСН	8.10	23.6	3.56	0.44	25.4
ДДПБ	11.20	20.5	2.78	0.61	22.3

* $-\Delta G_{\text{mic}}^0$, $-\Delta G_{\text{ads}}^0$ — стандартна вільна енергія міцелоутворення та адсорбції відповідно.

Кількісною мірою поверхневої активності розчину ПАР є поверхнева концентрація або поверхневий надлишок Γ^{σ} речовини на межі

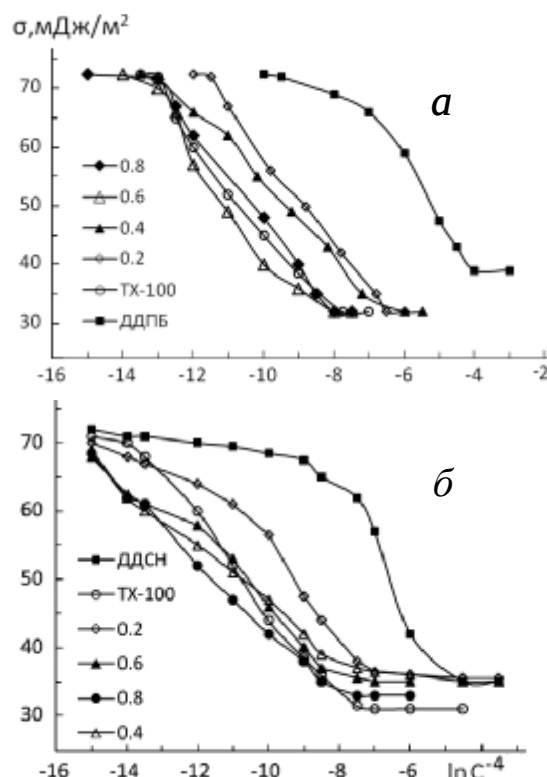


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ПАР у системах ДДПБ–ТХ-100 (а) і ДДСН–ТХ-100 (б) з різною мольною часткою ТХ-100 у розчині ($\alpha_{\text{ТХ-100}}$ становить 0.2, 0.4, 0.6, 0.8).

розчин — повітря. Для розрахунку Γ^{σ} зазвичай використовують фундаментальне рівняння адсорбції Гіббса:

$$\Gamma^{\sigma} = \frac{C}{iRT} \frac{d\sigma}{d \ln C},$$

де $i = 1$ (нейонна ПАР) або 2 (йонна ПАР). При $d\sigma/d \ln C = \max$ значення Γ^{σ} є максимальним, отже $\Gamma^{\sigma} = \Gamma_{\text{max}}^{\sigma}$.

Площу, яку займає молекула в насиченому адсорбційному шарі (S_m , нм²), обчислювали за наступним рівнянням:

$$S_m = \frac{1 \cdot 10^8}{\Gamma_{\text{max}}^{\sigma} N_A}.$$

Розглянемо вплив складу змішаних систем на поверхневий натяг і ККМ. Із даних рисунка видно, що в широкому інтервалі мольних співвідношень ПАР в об'ємі розчину ізотерми поверхневого натягу сумішей лежать

між ізотермами індивідуальних ПАР. У системі ДДПБ–ТХ-100 (рис. 1, а) при $\alpha_{\text{ТХ-100}} = 0.6$ відповідна ізотерма розташовується нижче ізотерми нейонної ПАР. При розгляді початкових ділянок ізотерм поверхневого натягу суміші ДДСН–ТХ-100 (б) видно, що у випадку змішаних систем концентрація ТХ-100, необхідна для досягнення даного значення σ , є нижчою, ніж у випадку індивідуальної нейонної ПАР. В області невисоких концентрацій при $\alpha_{\text{ТХ-100}} = 0.4\text{--}0.8$ ізотерма суміші розташовується нижче ізотерми нейонної ПАР ТХ-100. Цей результат вказує на існування специфічних взаємодій між аніонною ПАР і нейонною ПАР навіть в області малих об'ємних концентрацій.

Значення ККМ сумішей були розраховані за рівнянням Клінта для ідеальної системи [5, 6]:

$$1/\text{ККМ} = \alpha_1/\text{ККМ}_1 + \alpha_2/\text{ККМ}_2,$$

де ККМ_1 і ККМ_2 — критичні концентрації міцелоутворення індивідуальних ПАР₁ і ПАР₂; α_1 і α_2 — мольна частка їх в суміші.

На рис. 2 представлені залежності експериментальних і розрахункових величин ККМ сумішей від складу розчину в системах ДДПБ–ТХ-100 і ДДСН–ТХ-100. З наведених даних видно, що розраховані і експериментально знайдені значення ККМ сумішей збігаються. Отже, одержані результати вказують на відсутність відхилень від ідеальної поведінки в сумішах при міцелоутворенні в області досліджених концентрацій.

Для розрахунку кількісних характеристик міцелоутворення і адсорбції в суміші ПАР використали модель Рубена–Розена [7, 8], основу на теорії регулярних розчинів. Міцелоутворення в ній розглядається як фазовий перехід другого роду. З експериментальних даних по ККМ і поверхневого натягу сумішей були розраховані склад змішаних міцел і адсорбційних шарів, параметри взаємодії в міцелах β^m і адсорбційних шарах β^s , а також стандартні вільні енергії міцелоутворення ΔG_{mic} та адсорбції ΔG_{ads} .

Міцелярний коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії β^m обчислювали за формулою [6]:

$$\beta^m = \frac{\ln(\alpha_1 \text{ККМ}_{12}/x_1^m \text{ККМ}_1)}{(1 - x_1^m)^2},$$

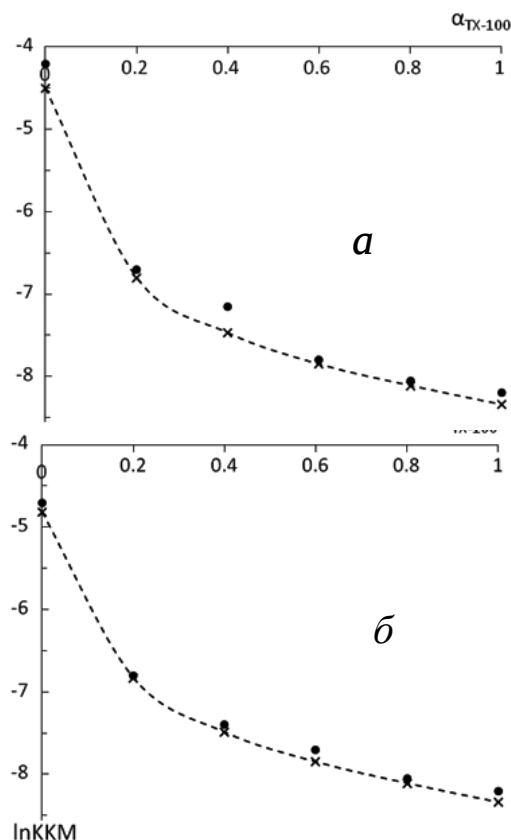


Рис. 2. Залежність ККМ сумішей від складу розчину в системах ДДПБ–ТХ-100 (а), ДДСН–ТХ-100 (б): (---) — розрахунок для ідеальної системи, (•) — експериментальні дані.

де α_1 — мольна частка ПАР₁ у розчині; x_1^m — мольна частка ПАР₁ у змішаній міцелі; ККМ і ККМ_1 — критичні концентрації міцелоутворення суміші і ПАР₁.

Для розрахунку складу змішаних міцел, тобто мольної частки ПАР₁ у міцелі, використовували рівняння [7, 8]:

$$(x_1^m)^2 \ln \left(\frac{\alpha_1 \text{ККМ}}{x_1^m \text{ККМ}_1} \right) = (1 - x_1^m)^2 \times \ln \left(\frac{(1 - \alpha_1) \text{ККМ}}{(1 - x_1^m) \text{ККМ}_2} \right).$$

Таким чином, для визначення складу змішаних міцел і параметрів міжмолекулярної взаємодії для суміші даного складу достатньо експериментально визначити ККМ суміші й індивідуальних ПАР. Необхідно відзначити, що

параметр β^m є основною кількісною характеристикою неідеальної поведінки ПАР при міцелоутворенні: знаки (+) і (–) β^m -параметра відповідають позитивному і негативному відхиленню від ідеальності, абсолютне значення характеризує силу взаємодії між молекулами.

Для оцінки стандартної вільної енергії міцелоутворення змішаних розчинів ПАР показано [4], що у випадку розбавлених розчинів, тобто при концентрації менше $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, задовільні значення в межах похибки експерименту, що відповідають даним, отриманим на підставі інших моделей, одержують у випадку розрахунку за відомим рівнянням для індивідуальних ПАР:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln KKM.$$

Здатність речовини адсорбуватись на межі поділу фаз розчин–повітря характеризують також зміною стандартної вільної енергії адсорбції ΔG_{ads}^0 . При умові, що об'ємна концентрація ПАР, яка відповідає формуванню насиченого поверхневого шару, не перевищує $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, ΔG_{ads}^0 можна розрахувати за рівнянням Розена–Аронсона [5]:

$$\Delta G_{ads}^0 = 2.303RT \log C/\omega - N_A \pi A_m,$$

де A_m — площа, яку займає молекула ПАР на межі розчин–повітря, м²; π — поверхневий натяг за концентрації C , при якій досягається A_m ; ω — кількість молів води в дм³. Розрахунок ΔG_{ads}^0 у цьому випадку відносять до певного фіксованого значення поверхневого натягу розчину.

Обчислені за рівнянням Розена–Аронсона значення стандартної вільної енергії адсорбції ΔG_{ads}^0 досліджених ПАР наведено в табл. 1. З даних таблиці випливає, що стандартна вільна енергія адсорбції ПАР по модулю перевищує стандартну вільну енергію міцелоутворення; ця різниця є найбільшою для НПАР. Розрахунок провели при умові формування насиченого поверхневого шару: $\Gamma^\sigma = \Gamma_{max}^\sigma$, $C = KKM$, $A_m = S_m$. Отримані значення ΔG_{ads}^0 підтверджують те, що нейонна ПАР TX-100 має більшу адсорбційну здатність, а отже, більшу поверхневу активність порівняно з йонними ПАР.

Результати розрахунків складу змішаних

Т а б л и ц я 2

Молярна частка TX-100 у міцелах x^m , параметри міжмолекулярної взаємодії β^m і вільна енергія міцелоутворення ΔG_{mic}^0 у сумішах ПАР

Суміш	α_{TX-100}	x^m	$-\beta^m$	$-\Delta G_{mic}^0$, Дж/моль
ДДПБ–TX-100	0.2	0.83	1.8	20.50
	0.4	0.85	2.1	19.07
	0.6	0.82	3.4	21.41
	0.8	0.87	2.9	22.03
ДДСН–TX-100	0.2	0.72	2.3	21.45
	0.4	0.77	2.9	22.18
	0.6	0.70	3.6	20.78
	0.8	0.79	3.8	22.35

міцел, параметрів взаємодії в міцелах β^m і зміни стандартної вільної енергії міцелоутворення ΔG_{mic}^0 представлені в табл. 2. Як видно із таблиці, параметри міжмолекулярної взаємодії β^m мають від'ємні значення, що свідчить про помітну міжмолекулярну взаємодію компонентів бінарної суміші. У складі змішаних міцел переважають молекули нейонної ПАР, що підтверджується значеннями мольної частки TX-100. Мольна частка TX-100 у міцелах найбільша при $\alpha_{TX-100} = 0.6–0.8$. Зі збільшенням мольної частки TX-100 у розчині його частка в міцелах зростає незначною мірою.

Аналогічні розрахунки були проведені для змішаного адсорбційного шару на межі розчин–повітря. Коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії в адсорбційному шарі β^σ оцінювали за рівнянням [1, 7]:

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha_1 C/x_1^\sigma C_1^0)}{(1-x_1^\sigma)^2},$$

де α_1 — мольна частка ПАР₁ у розчині; x_1^σ — мольна частка ПАР₁ у поверхневому шарі; C_1^0 і C — молярна концентрація розчину ПАР₁ і бінарної суміші з однаковим значенням поверхневого натягу відповідно.

Склад адсорбційного шару розраховували за наступним рівнянням [1, 7]:

$$(x_1^\sigma)^2 \ln \frac{\alpha_1 C}{C_1^0 x_1^\sigma} = (1-x_1^\sigma)^2 \ln \frac{\alpha_2 C}{C_2^0 (1-x_1^\sigma)}.$$

Таким чином, визначивши з експериментальних даних концентрації суміші і індивідуальних ПАР, при яких досягається задане значення поверхневого натягу, можна розрахувати склад змішаного адсорбційного шару при заданому значенні поверхневого натягу. Результати наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Молярна частка НПАР в адсорбційному шарі x^σ , параметри міжмолекулярної взаємодії β^σ і стандартна вільна енергія адсорбції ΔG_{ads}^0 у сумішах ДДПБ—ТХ-100 і ДДСН—ТХ-100 при $\sigma = 25$ мДж/м²

Суміш	$\alpha_{\text{ТХ-100}}$	x^σ	$-\beta^\sigma$	$-\Delta G_{ads}^0$, Дж/моль
ДДПБ—ТХ-100	0.2	0.80	1.2	22.05
	0.4	0.83	2.5	23.30
	0.6	0.87	3.9	24.02
	0.8	0.89	3.2	25.31
ДДСН—ТХ-100	0.2	0.71	2.1	23.29
	0.4	0.76	4.2	24.50
	0.6	0.78	6.5	26.21
	0.8	0.80	6.0	25.34

Негативні значення параметрів взаємодії вказують на надмірне притягування молекул та йонів компонентів сумішей у змішаних адсорбційних шарах на межі поділу розчин—повітря. Для системи ДДСН—ТХ-100 воно виражене сильніше, оскільки коефіцієнт β^σ більший за абсолютною величиною.

Як видно з наведених у табл. 3 результатів, змішані адсорбційні шари збагачені поверхнево активнішим компонентом — ТХ-100. Аналіз взаємодій між молекулами нейонної ПАР і йонами катіонної та аніонної ПАР в адсорбційному шарі показує, що величини параметрів взаємодії і стандартної вільної енергії адсорбції більші у сумішах з високим вмістом ТХ-100 в об'ємі ($\alpha_{\text{ТХ-100}} = 0.6\text{--}0.8$).

ВИСНОВКИ. Отже, в ході проведених експериментів для змішаних систем ДДПБ—ТХ-100 і ДДСН—ТХ-100 встановлено існування синергетичного ефекту стосовно зниження поверхневого натягу і відсутність синергізму при міцелоутворенні. Особливість досліджуваної системи полягає в тому, що ККМ ПАР, що

входять до складу суміші, значно відрізняються. Очевидно, ця різниця і є причиною відсутності синергізму при міцелоутворенні: ККМ нейонної ПАР у суміші досягається значно раніше, ніж ККМ йонних ПАР. Максимальні значення (за абсолютною величиною) коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії в мицелах β^m відповідають суміші з мольною часткою нейонної ПАР $\alpha_{\text{ТХ-100}} = 0.6\text{--}0.8$.

Ефект негативного відхилення від ідеальності при зниженні поверхневого натягу на межі розчин—повітря може бути пов'язаний з існуванням йон-дипольних взаємодій між молекулами нейонної ПАР і йонами катіонної та аніонної ПАР в адсорбційному шарі [9, 10]. Розрахунки показують, що для досліджених систем склад змішаного адсорбційного шару на межі поділу розчин—повітря відрізняється від складу вихідної суміші в розчині. Для сумішей ДДПБ—ТХ-100 і ДДСН—ТХ-100, що характеризуються невеликими параметрами взаємодії, змішані мицели і адсорбційні шари збагачені ТХ-100 — компонентом з більшою поверхневою активністю на межі поділу розчин—повітря. Для обох систем синергетичні ефекти найсильніше проявляються при високому вмісті нейонної ПАВ: $\alpha_{\text{ТХ-100}} = 0.6\text{--}0.8$, однак параметри міжмолекулярної взаємодії в мицелах β^m і адсорбційних шарах β^σ помітно вищі в системі ДДСН—ТХ-100. Посилення взаємодії в системі з аніонною ПАР можливе внаслідок координації протонованого оксиетиленового ланцюга ТХ-100 навколо аніону ДДСН, але при нейтральних рН протонізація оксиетиленового ланцюга мало ймовірна. Очевидно, в даних умовах реалізується інший механізм взаємодії — асоціація протийонів аніонної ПАР [11]: гнучкі поліоксидетиленові ланцюги огортають катіон натрію, перетворюючи його на асоційовану катіонну ПАР, яка здатна до електростатичної взаємодії з аніонною ПАР.

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ И АДсорбция в ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БИНАРНОЙ СМЕСИ ТРИТОНА X-100 С ДОДЕЦИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДОМ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

О.Д.Кочкодан*, Н.М.Антрапцева, В.И.Максин

Национальный университет биоресурсов

и природопользования Украины,
ул. Героев Обороны, 15, Киев, 03041, Украина
* e-mail: okochkodan@hotmail.com

Исследованы бинарные смеси неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) — оксиэтилированного октилфенола тритона X-100 (TX-100), катионного ПАВ — додецилпиридиний бромида (ДДПБ) и анионного ПАВ — додецилсульфата натрия (ДДСН), имеющие близкий по размеру углеводородный радикал и различные полярные группы. Особенностью этих систем является значительная разница в величинах критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и поверхностной активности индивидуальных компонентов. С использованием модели фазового разделения (подход Рубина–Розена) рассчитаны состав смешанных мицелл и адсорбционных слоев, параметры взаимодействия в мицеллах и адсорбционных слоях, а также стандартные свободные энергии мицеллообразования и адсорбции. На основе экспериментальных данных проанализировано влияние состава смесей на ККМ и поверхностное натяжение. Проведено сопоставление объемных и адсорбционных свойств систем ДДПБ–TX-100 и ДДСН–TX-100.

К л ю ч е в ы е с л о в а: поверхностно-активные вещества, адсорбция, бинарные смеси, мицеллообразование, адсорбционный слой.

MICELLE FORMATION AND ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF BINARY MIXTURES TRITON X-100 DODECYLPYRIDINIUM BROMIDE AND SODIUM DODECYLSULFATE

O.D.Kochkodan*, N.M.Antraptseva, V.I.Maksin

National university of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15 Geroev Oborony Str., Kyiv, 03041, Ukraine
* e-mail: okochkodan@hotmail.com

The purpose of the work was to study the surface and bulk properties of binary mixtures of ionic and nonionic surfactants to evaluate the molecular and thermodynamic parameters of intermolecular interactions in these systems.

Ionic and nonionic surfactants such as nonionic oxyethylated octylphenol with the degree of oxyethylation of $n = 9–10$ (TX-100), cationic dodecylpyridinium bromide (DDPB) of the general formula $C_{12}H_{25}NC_5H_5Br$ and anionic sodium dodecylsulfate (SDS) of the general formula $C_{12}H_{25}SO_3Na$ have been used. A molar fraction of nonionic surfactant TX-100 (α_{TX-100}) in the binary mixture was 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8, respectively. The specific feature of the surfactants mixtures is significant difference in criti-

cal micelle concentration (CMC) and in surface activity of the individual components. CMC values in the surfactants solutions were evaluated by the tensiometric method. The surface tension of the solutions was determined by the Wilhelmy method.

Using the phase separation model (Rubin–Rosen approach), the composition of mixed micelles and adsorption layers, the interaction parameters in micelles β^m and in adsorption layers β^s , as well as the standard free energies of micelle formation and adsorption have been calculated. Based on experimental data, an effect of the mixtures composition on CMC and surface tension has been evaluated. A comparison of the volumetric and adsorption properties of the systems of DDBB–TH-100 and SDS–TPH-100 was carried out.

It was shown that the parameters of intermolecular interaction β^m in these systems possess negative values indicating essential intermolecular interaction of the components in the binary mixture. The molecules of the nonionic surfactant dominate in the composition of the mixed micelles. This finding is confirmed by the values of mole fraction of TX-100 surfactant. The molar fraction of TX-100 in the micelles is the largest at α_{TX-100} of 0.6–0.8. TX-100 mole fraction in the micelles increases only to a small extent with an increase of the mole fraction of the nonionic surfactant in the solution.

Calculations of the composition of the mixed adsorption layers have shown that they are enriched with a more surface active component such as TX-100. Negative values of the interaction parameters indicate the essential attraction between the surfactant molecules and ions in the mixed adsorption layers. The surfactants interaction is more pronounced for SDS–TX-100 binary system as an absolute value of β^s parameter is larger in this case. The interaction parameters and the values of standard free adsorption energy are higher in the surfactant mixtures with a high TX-100 content in the solution ($\alpha_{TX-100} = 0.6–0.8$).

A synergistic effect related to lowering of the surface tension and a lack of synergism during micelles formation was found for mixed systems DDPB–TX-100 and SDS–TX-100.

K e y w o r d s: surfactants, adsorption, binary mixtures, micelle formation, adsorption layer.

ЛІТЕРАТУРА

1. Milton J. Rosen, Qiong Zhou. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation // *Langmuir*. -2001.-17. -P. 3532–3537.
2. Mandeep Singh Bakshi, Jasmeet Singh, Kulbir Singh, Gurinde Kaur. Mixed micelles of cationic gemini with conventional surfactants: The head

- group and counterion effects // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*. -2004. -**237**. - P. 61–71.
3. Gharibi H., Razavizadeh B. M., Hashemianzaheh M. New approach for the studies of physicochemical parameters of interaction of Triton X-100 with cationic surfactants // *Ibid*. -2000. -**174**. -P. 375–386.
 4. Stephanie A. Moore, Karen M. Glenn, Amy M. MacDonald, Rama M. Palepu. Micellar and associated thermodynamic properties of binary mixtures of alkyl triphenyl phosphonium bromide in ethylene glycol and water mixtures // *Colloid Polym. Sci*. -2007. -**285**. -P. 543–552.
 5. Clint J.H. Micellisation of mixed nonionic surface active agents // *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. -1975. -**71**. -P. 1327–1334.
 6. Иванова Н.И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей Твин-80 и бромида цетилтриметиламмония // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. -2012. -**53**, № 1. -С 44–49.
 7. Hua X.Y., Rosen M.J. Synergism in binary mixtures of surfactants. 1. Theoretical analysis // *J. Colloid Interface Sci*. -1982. -**90**. - P. 212–219.
 8. Milton J. Rosen, Shireen B. Sultana. The interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants // *Ibid*. -2001. -**238**. -P. 528–534.
 9. Wang W., Kwak J.T.C. Adsorption at the Alumina-Water Interface from Mixed Surfactant Solutions // *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*. -1999. -**156**. -P. 95–110.
 10. Maeda H.J. A simple thermodynamic analysis of the stability of ionic/nonionic mixed micelles // *J. Colloid Interface Sci*. -1995. -**172**. -P. 98–105.
 11. Goloub T.P., Pugh R.J., Zhmud B.V. Micellar interactions in nonionic/ionic mixed surfactant systems // *Ibid*. -2000. -**229**. -P. 72–81.
 - formation. *Langmuir*. 2001. **17**: 3532.
 2. Mandeep Singh Bakshi, Jasmeet Singh, Kulbir Singh, Gurinde Kaur. Mixed micelles of cationic gemini with conventional surfactants: The head group and counterion effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*. 2004. **237**: 61.
 3. Gharibi H., Razavizadeh B. M., Hashemianzaheh M. New approach for the studies of physicochemical parameters of interaction of Triton X-100 with cationic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*. 2000. **174**: 375.
 4. Stephanie A. Moore, Karen M. Glenn, Amy M. MacDonald, Rama M. Palepu. Micellar and associated thermodynamic properties of binary mixtures of alkyl triphenyl phosphonium bromide in ethylene glycol and water mixtures. *Colloid Polym. Sci*. 2007. **285**: 543.
 5. Clint J.H. Micellisation of mixed nonionic surface active agents. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. 1975. **71**: 1327.
 6. Ivanova N.I. Micelle formation and surface properties of aqueous solutions of binary mixtures of Tween-80 and cetiltrimethylammonium bromide. *Vestn. Mosc. University. Chem*. 2012. **53**: 44. [in Russian].
 7. Hua X.Y., Rosen M.J. Synergism in binary mixtures of surfactants. 1. Theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci*. 1982. **90**. 212.
 8. Milton J. Rosen and Shireen B. Sultana. The interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants. *J. Colloid. Interface Sci*. 2001. **238**: 528.
 9. Wang W., Kwak J.T.C. Adsorption at the Alumina-Water Interface from Mixed Surfactant Solutions. *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*. 1999. **156**: 95.
 10. Maeda H.J. A simple thermodynamic analysis of the stability of ionic/nonionic mixed micelles. *J. Colloid Interface Sci*. 1995. **172**: 98.
 11. Goloub T.P., Pugh R.J., Zhmud B.V. Micellar interactions in nonionic/ionic mixed surfactant systems. *J. Colloid Interface Sci*. 2000. **229**: 72.

REFERENCES

Надійшла 30.10.2018

УДК 544.772.4; 621.791; 533.9

С.А.Кіро*, М.В.Опря

ХІМІЧНИЙ СКЛАД ЧАСТИНОК, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ЗВАРЮВАННІ МЕТАЛІВ У ЗАХИСНОМУ ГАЗІ

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

* e-mail: eskvar@ukr.net

Проведено розрахунок дисперсного і хімічного складу первинних та інгаляційних частинок твердої складової зварювального аерозолі (ТСЗА) при зварюванні металів у захисному газі на основі даних щодо початкового складу парів, що утворюються при випаровуванні зварювальних матеріалів, їх температури і постійної часу змішування високотемпературної багатокомпонентної пари з захисним газом. Показано залежності хімічного складу первинних частинок від їх розміру і швидкості охолодження парогазової суміші. Експериментально встановлено кореляцію між елементним складом інгаляційних частинок ТСЗА та їх питомою поверхнею.

К л ю ч о в і с л о в а: частинки зварювального аерозолі, іонізація, нуклеація, конденсація, коалесценція, хімічний і дисперсний склад частинок.

ВСТУП. При електродуговому зварюванні металів утворюються токсичні аеродисперсні частинки — тверда складова зварювального аерозолі, проникаюча здатність якої в органі дихання залежить від дисперсного складу, а біологічна активність — від хімічного складу та питомої поверхні інгаляційних частинок [1]. ТСЗА є однією з основних причин розвитку професійних захворювань зварників, таких як пневмоконіоз, інтоксикація марганцем тощо. Крім того, хром і нікель, які присутні у складі ТСЗА при зварюванні нержавіючої сталі, мають канцерогенні властивості і підвищують ризик розвитку онкологічних захворювань. Тому дослідження, спрямовані на прогнозування дисперсного і хімічного складу інгаляційних частинок, мають велике прикладне значення для створення безпечних умов праці у зварювальному виробництві.

Джерелом ТСЗА є високотемпературні пари металів ($T_{\text{vap}} \sim 3000$ К), що утворюються при випаровуванні зварювальних матеріалів. Вони витісняються з нижньої зони стовпа дуги, змішуються із захисним газом, розширюються в навколишній простір і охолоджуються, що супроводжується їх конденсацією [2]. Центрами конденсації є іони металів, що утворюються

при термічній іонізації атомів парової фази та поглинанні ультрафіолетового випромінювання дуги (фотоіонізація). В результаті гетерогенної іон-індукованої нуклеації формуються зародки рідкої фази [3]. Вони зростають за рахунок конденсації пари на їх поверхні та коалесценції, тобто зливаються при зіткненнях з формуванням нових, більш великих, крапель [4, 5]. При цьому стаціонарні концентрації компонентів розплаву у краплі встановлюються за час, протягом якого радіус краплі змінюється незначно [5]. При охолодженні багатокомпонентного розплаву у краплі до температури фазового переходу відбувається отвердіння крапель і утворення так званих первинних частинок. Хімічний склад цих частинок, на відміну від валових показників ТСЗА, визначається не тільки хімічним складом парів (зварювальних матеріалів), а й умовами зростання зародків у парогазовій суміші [5]. Надалі нанометрові первинні частинки коагулюють і виникають агломерати розміром 0.1–1 мкм (інгаляційні частинки ТСЗА). Такий механізм утворення ТСЗА пояснює різноманітність розмірів, форм і хімічного складу інгаляційних частинок, що спостерігається при зварюванні металів штучними електродами [6–8].

© С.А.Кіро, М.В.Опря, 2018

Метою даної роботи є розрахунок хімічного і дисперсного складу первинних та інгалаційних частинок при зварюванні металів у захисному газі на основі комп'ютерного моделювання процесів утворення, зростання і коалесценції зародків у багатокомпонентному парогазовому середовищі та коагуляції первинних частинок. Також будуть представлені результати вимірювань дисперсного складу інгалаційних частинок, хімічного складу і питомої поверхні фракцій ТСЗА.

МОДЕЛЮВАННЯ НУКЛЕАЦІЇ І КОНДЕНСАЦІЙНОГО ЗРОСТАННЯ ЗАРОДКІВ. Багатокомпонентний високотемпературний пар, що витісняється із зони дуги, змішується із захисним газом і утворює парогазову суміш, компонентний склад якої описується рівнянням [9]:

$$n_{aj} = \frac{P}{kT} \frac{g_{j0}}{\mu_j} \left[\sum_j \frac{g_{i0}}{\mu_j} + \frac{1}{\mu_{sg}} \frac{T_{vap} - T}{t - t_{sg}} \right]^{-1}, \quad (1)$$

де n_{aj} — концентрація атомів j -го компонента у парогазовій суміші; P — атмосферний тиск; g_{j0} — початкова масова частка j -го компонента у парах; μ_j — його молекулярна маса; μ_{sg} — молекулярна маса захисного газу; k — стала Больцмана; T_{sg} — температура захисного газу; T_{vap} — початкова температура парів ($T_{vap} \sim 3000$ K), а поточна температура парогазової суміші (T) визначається рівнянням:

$$T = T_{sg} + (T_{vap} - T_{sg}) \exp(-t/\tau_{mix}), \quad (2)$$

t — поточний час; τ_{mix} — постійна часу змішування (визначається експериментально).

Атоми компонентів (1) іонізуються електронним ударом (термічна іонізація) та за рахунок УФ-іонізації, рівноважна концентрація іонів j -го компонента у парогазовій суміші (n_{ij}) описується рівнянням Саха:

$$n_{ij} = \frac{K_{Sj}}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{n_{aj}}{K_{Sj}}} - 1 \right), \quad (3)$$

для кожного j -го компонента константа Саха

$$K_S = \sum_i \frac{1}{\sum_a v_e} \exp \frac{-I}{kT} + \frac{\pi r_a^2 j_{ph}}{\gamma_{ei}},$$

де $\sum_i$ і $\sum_a$ — статистична вага іонів та атомів; $v_e = 2(m_e kT/2\pi \hbar^2)^{3/2}$ — ефективна щільність станів електрона; I — потенціал іонізації атомів;

$j_{ph} \sim 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ — щільність потоку фотонів з енергією, що перевищує потенціал іонізації I ; r_a — атомний радіус; $\gamma_{ei} \sim 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ — коефіцієнт електрон-іонної рекомбінації.

Таким чином, утворюється плазма, що містить атоми та іони компонентів пари. Концентрації іонів визначаються початковим складом парів і змінюються у часі при охолодженні парогазової суміші. На рис. 1 представлено залежності від часу температури (рівняння (2)),

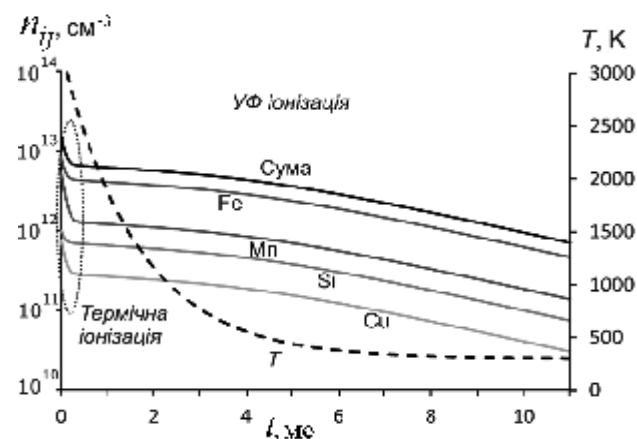


Рис. 1. Еволюція температури (T), концентрації іонів компонентів парової фази (n_{ij}) та загальної концентрації іонів (n_i) у парогазовій суміші ($\tau_{mix} = 1.7$ мс).

концентрації іонів компонентів (3) та загальної концентрації іонів ($n_i = \sum n_{ij}$) у парогазовій суміші для початкового складу парової фази: залізо $g_{Fe} = 96.5\%$, марганець $g_{Mn} = 2\%$, кремній $g_{Si} = 1\%$, мідь $g_{Cu} = 0.5\%$ (обумовлена складом зварювальної проволоки Св08Г2С). Постійна часу змішування при зварюванні низьковуглецевої сталі електродною проволокою Св08Г2С діаметром 0.8 мм у CO_2 (постійний струм зворотної полярності 905 А, напруга 210.5 В, швидкість подачі проволоки 70.5 см/с, витрата CO_2 — 10 л/хв) складає $\tau_{mix} = 1.7$ мс.

Наведені на рис. 1 залежності є основою для моделювання процесів в іонізованому парогазовому середовищі (плазмі) при конденсації і формуванні частинок ТСЗА. Моделювання зводиться до послідовного розрахунку у кожен момент часу поточного рівноважного стану плазми і процесів, які при цьому можуть відбуватися, а саме: нуклеації, конденсаційного зростання і коалесценції зародків, отвердіння первинних

частинок та їх коагуляції. Такий алгоритм дозволяє на основі даних щодо початкового складу парів, їх температури і постійної часу змішування дослідити еволюцію всіх процесів та визначити дисперсний і хімічний склад первинних та інгалаційних частинок ТСЗА.

При розрахунку гетерогенної іон-індукованої нуклеації враховується обмін зарядами та енергією між зародком і плазмою [3]. В процесі нуклеації на іонах утворюються два типи зародків — рівноважні, з радіусом r_{eq} , які знаходяться у стійкій рівновазі з парогазовим середовищем (робота, витрачена для виникнення таких зародків, мінімальна), і нестійкі, що безперервно утворюються і розпадаються у результаті флуктуацій, як і при гомогенній нуклеації. Якщо радіус зародка більше критичного розміру r_{cr} (визначається поточним термодинамічним станом системи зародки — парогазове середовище), то він буде зростати у розмірі, оскільки при цьому вільна енергія системи зменшується.

Концентрація крапель рівноважних зародків з радіусом $r_n = r_{eq}$ дорівнює [10]:

$$n_n = \frac{n_{a0}}{N_n + N_n^{-3/2} \exp(\Delta G(r_n)/kT)}, \quad (4)$$

де n_a — концентрація атомів, що конденсуються, у плазмі при рівноважній іонізації без урахування нуклеації; $\Delta G(r_{eq})$ — зміна вільної енергії Гіббса при утворенні рівноважного зародка; N_n — число атомів у зародку ($N_n = 4\pi r_{eq}^3/3m_a$); ρ — щільність краплі зародка; m_a — атомна маса.

Пересичення компонентів парової фази (Fe, Mn, Si і Cu) у парогазовій суміші $S_j = P_j/P_{j,sat}$ (P_j — парціальний тиск j -го компонента, $P_{j,sat}$ — парціальний тиск насиченої пари j -го компонента) суттєво відрізняються і, в першу чергу, відбувається нуклеація компонента з меншим парціальним тиском насиченої пари — заліза (починається при температурі парогазової суміші ~ 2800 K). Тому при утворенні зародків заліза пересичення інших компонентів (Mn, Si і Cu) набагато менше одиниці і їх впливом на процес нуклеації заліза можна знехтувати. Проте проходить їх конденсація (компоненти з великим парціальним тиском у па-

рогазовому середовищі) на зародку заліза [5]. Над поверхнею краплі зародка заліза парціальний тиск Mn, Si і Cu дорівнює нулю, що спричиняє їх потоки до поверхні краплі і, відповідно, їх конденсацію на зародку, доки парціальні тиски компонентів над краплею і в середовищі не зрівняються. Приріст числа атомів Mn, Si і Cu у краплі зародка (N_j) при їх конденсації можна описати за допомогою рівняння Фукса [11]:

$$\frac{dN_j}{dt} = \alpha_{cj} \pi r_n^2 v_{Tj} n_{aj} \left(1 - X_j \frac{S_{Rj}}{S_j}\right), \quad (5)$$

де α_{cj} — коефіцієнт конденсації [12] для j -го компонента; $v_{Tj} = \sqrt{8kT/\pi m_{aj}}$ — теплова швидкість атомів j -го компонента; m_{aj} — його атомна маса; n_{aj} — концентрація його атомів у парогазовій суміші; X_j — частка j -го компонента у розплаві краплі зародка; S_j і S_{Rj} — пересичення j -го компонента у парогазовій суміші та над поверхнею краплі з урахуванням кривизни поверхні і заряду краплі зародку відповідно [5].

Рівноважний зародок знаходиться в рівновазі з середовищем і не може зростати за рахунок конденсації заліза, поки існує енергетичний бар'єр активації росту — $E_{act} = \Delta G(r_{cr}) - \Delta G(r_{eq})$, який зменшується зі збільшенням пересичення пари заліза при охолодженні парогазової суміші і стає рівним нулю, коли радіус рівноважного зародку збільшується до значення $r_{eq} = r_{cr}$. Після зникнення енергетичного бар'єру ($E_{act} = 0$) завершується процес нуклеації і починається зростання краплі зародку за рахунок конденсації всіх компонентів парової фази, а зміна радіусу краплі зародку r_n визначається рівнянням:

$$\frac{dr_n}{dt} = \sum_j \left[\frac{\alpha_{cj} v_{Tj} m_{aj} n_{aj}}{4\rho_j} \left(1 - X_j \frac{S_{Rj}}{S_j}\right) \right]. \quad (6)$$

Конденсація компонентів парової фази призводить до зменшення їх концентрації у парогазовій суміші. Тому при розрахунку слід замість концентрації (з рівняння (1)) використовувати значення $n'_{aj} = n_{aj} - n_n N_n X_j$, яке враховує перехід атомів з парової фази у зародки.

МОДЕЛЮВАННЯ КОАЛЕСЦЕНЦІЇ ЗАРОДКІВ. При нуклеації заліза утворюється значна кількість рівноважних зародків ($n_n \sim 10^{15} - 10^{16}$

см⁻³). При такій концентрації відбувається інтенсивна броунівська коалесценція зародків, у результаті якої виникають агреговані краплі, радіус яких r_{ad} може перевищувати r_{cr} , тобто вони можуть зростати як за рахунок подальшої коалесценції, так і за рахунок конденсації всіх компонентів парової фази. Слід зазначити, що доки $r_{eq} < r_{cr}$, поточний термодинамічний стан системи вимагає присутності рівноважних зародків з концентрацією, що розраховується за рівнянням (4). Це означає, що замість зародків, які об'єдналися в агреговані краплі, у парогазовому середовищі утворюються нові рівноважні зародки радіусом r_{eq} , доки їх концентрація не досягне n_n . Таким чином, вже на самому початку процесу нуклеації формуються дві моди крапель з різними розмірами. Перша мода — рівноважні зародки, її параметри визначаються поточним термодинамічним станом системи при енергії активації $E_{act} > 0$; друга — це агреговані краплі з $r_{ad} > r_{cr}$, які зростають за рахунок конденсації і коалесценції в період нуклеації. Після того як у результаті охолодження парогазової суміші зникне енергетичний бар'єр зростання рівноважних зародків і утворення нових зародків припиниться, вони також починають зростати у розмірі внаслідок конденсації (6) і коалесценції.

Бімодальне розподілення крапель за розмірами можна представити у вигляді суми двох логнормальних функцій розподілення за кількістю атомів, що містять зародки і агреговані краплі, та нормованих на їх лічильні концентрації n_n і n_{ad} [4]:

$$f_N = \frac{n_n}{N\sqrt{2\pi\ln\sigma_n}} \exp \frac{-(\ln N - \ln N_{0n})^2}{2\ln^2\sigma_n} + \frac{n_{ad}}{N\sqrt{2\pi\ln\sigma_{ad}}} \exp \frac{-(\ln N - \ln N_{0ad})^2}{2\ln^2\sigma_{ad}}, \quad (7)$$

де $N_0 = N \exp(-\ln^2\sigma/2)$ — медіана розподілення; N — середнє число атомів у краплі; σ — стандартне відхилення.

Невідомі параметри функції розподілення f_N у процесі коалесценції зародків обчислюються з використанням методу моментів. Моменти k -порядку функції розподілення визначаються наступним виразом:

$$M(k) = \int_0^\infty N^k f_N dN.$$

Тоді процес броунівської коалесценції зародків може бути описаний кінетичним рівнянням Смолюховського для моментів функції розподілення f_N у припущенні просторової однорідності розподілення крапель у парогазовому середовищі:

$$\frac{\partial M(k)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(N, N') f_{N'} \left[(N + N')^k - N^k - N'^k \right] dN' dN, \quad (8)$$

де N і N' — число атомів у краплях, що зіштовхуються; $\beta(N, N')$ — ядро коалесценції, яке у вільно-молекулярному режимі руху крапель має вигляд:

$$\beta(N, N') = \beta_0 (N^{1/3} + N'^{1/3})^2 \sqrt{\frac{N + N'}{NN'}} ,$$

$$\beta_0 = (3m_a/4\pi\rho)^{1/6} \sqrt{(6kT)/\rho} .$$

Еволюція моментів (8) під час коалесценції може бути розрахована для кожної моди функції розподілення (7). Нульові моменти ($M(0)$) є концентраціями зародків і агрегованих крапель — n_n і n_{ad} . Перші моменти ($M(1)$) описують повне число атомів у модах. Тому середнє число атомів у краплях кожної моди дорівнює:

$$N_n = \frac{M_n(1)}{M_n(0)}, \quad N_{ad} = \frac{M_{ad}(1)}{M_{ad}(0)}; \quad (9)$$

стандартне відхилення розподілення для кожної моди становить:

$$\ln^2\sigma_n = \ln \frac{M_n(0)M_n(2)}{M_n(1)^2},$$

$$\ln^2\sigma_{ad} = \ln \frac{M_{ad}(0)M_{ad}(2)}{M_{ad}(1)^2}. \quad (10)$$

Рівняння (7)–(10) дозволяють розрахувати перебіг коалесценції в системі крапель з бімодальним розподіленням за розмірами. Зростання і коалесценція крапель відбуваються до тих пір, поки парогазова суміш не охолоне до температури отвердіння крапель. Слід зазначити, що ця температура залежить від розміру крапель [13], — чим менше розмір, тим нижча температура їх отвердіння. Тому агреговані краплі тверднуть раніше, ніж краплі моди зарод-

ків. Формування первинних частинок ТСЗА з бімодальним розподіленням за розмірами завершується після отвердіння крапель зародків. У результаті подальшої коагуляції первинних частинок утворюються інгалаційні частинки ТСЗА.

МОДЕЛЮВАННЯ КОАГУЛЯЦІЇ ПЕРВИННИХ ТА УТВОРЕННЯ ІНГАЛЯЦІЙНИХ ЧАСТИНОК. Коагуляція твердих первинних частинок приводить до утворення агрегатів фрактально-кластерного типу. Радіус агрегату (r_{ag}), що містить N первинних частинок радіусом a дорівнює [14]:

$$r_{ag} = aN^{1/D_f},$$

де D_f — фрактальна розмірність агрегату ($1 < D_f < 3$).

Для обчислення функції розподілення інгалаційних частинок за кількістю первинних частинок, що містяться у кожному агрегаті, також використовувався метод моментів, але з іншими ядрами коагуляції у рівнянні Смолюховського (8). Ядро коагуляції характеризує ймовірність зіткнення агрегатів, що містять N і N' первинних частинок. У випадку, якщо розмір агрегатів менше довжини вільного пробігу газових молекул середовища ($r_{ag} < \lambda$), зближення агрегатів відбувається у вільно-молекулярному режимі і ядро коагуляції з урахуванням електростатичної взаємодії, заряджених в іонізованому середовищі агрегатів, визначається виразом [15]:

$$\beta(N, N') = \beta_0 \sqrt{\frac{N + N'}{NN'}} (N^{1/D_f} + N'^{1/D_f})^2 \cdot \exp\left(\frac{-a_{NN'} V_{bN} V_{bN'}}{e^2 kT}\right), \quad \beta_0 = \sqrt{\frac{6kTa}{\rho}}, \quad (11)$$

де $a_{NN'} = a(NN')^{1/D_f} / (N^{1/D_f} + N'^{1/D_f})$; V_b — потенційний бар'єр на межі агрегат—плазма [15]; e — заряд електрона.

Зростання розміру агрегатів приводить до зміни механізму їх зближення і у випадку $r_{ag} > \lambda$ ядро коагуляції має вигляд [15]:

$$\beta(N, N') = \frac{2akT(N^{1/D_f} + N'^{1/D_f}) C(a_{NN'})}{3\eta a_{NN'}} \cdot \left(1 + \frac{-a_{NN'} V_{bN} V_{bN'}}{e^2 kT}\right), \quad (12)$$

де $C(a)$ — поправка Каннінгема на ковзання газу [16]; η — в'язкість газового середовища;

$$C(a) = 1 + \frac{\lambda}{a} \left(1.142 + 0.588 \exp\left(-\frac{a}{\lambda}\right)\right)$$

λ — довжина вільного пробігу газових молекул середовища.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ МОДЕЛЮВАННЯ. На рис. 2 показано зміну середніх радіусів крапель зародків і агрегованих крапель під час охолодження парогазової суміші. Протягом



Рис. 2. Еволюція середніх радіусів крапель під час охолодження парогазової суміші ($\tau_{mix} = 1.7$ мс).

нуклеації розмір зародків за рахунок коалесценції не змінюється, відбувається тільки конденсація компонентів з великим парціальним тиском у парогазовому середовищі (Mn, Si і Cu). Проте агреговані краплі зростають як за рахунок коалесценції, так і конденсації всіх компонентів парової фази. Після завершення процесу нуклеації починається зона одночасного росту зародків і агрегованих крапель за рахунок коалесценції і конденсації всіх компонентів парової фази. Коалесценція крапель проходить як усередині кожної з мод (внутрішньомодова), так і між модами при зіткненнях зародків і агрегованих крапель (міжмодова).

Після отвердіння агрегованих крапель їх зростання і міжмодова коалесценція припиняється, проте триває зростання крапель зародків і їх внутрішньомодова коалесценція. Утворення первинних частинок ТСЗА з бімодальним розподіленням за розмірами завершується після отвердіння крапель зародків. Перша мода первинних частинок формується з крапель моди зарод-

ків і має (для умов розрахунку з $\tau_{mix} = 1.7$ мс) середній діаметр $d_n = 4.3$ нм, лічильну концентрацію $n_n = 6 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, та стандартне відхилення розподілення за розмірами $\sigma_n = 2.4$. Друга мода формується з моди агрегованих крапель і містить частинки з середнім діаметром $d_{ad} = 8.4$ нм ($\sigma_{ad} = 2.5$) і лічильною концентрацією $n_{ad} = 4 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$.

На рис. 3 представлено результати розрахунку елементного складу крапель під час охолодження парогазової суміші. Зростання розміру крапель спричинює зміну їх елементного складу — вміст Fe у зародках і агрегованих краплях зменшується, а Mn, Si і Cu — збільшується, при цьому в агрегованих краплях вміст заліза менший. Тобто кривизна поверхні крапель впливає на швидкість конденсації компонентів парової фази — швидкість конденсації заліза зменшується зі зменшенням кривизни поверхні крапель.

Отвердіння агрегованих крапель ($T \sim 1750$ К) “заморожує” їх хімічний склад. Проте краплі моди зародків продовжують зростати, а їх елементний склад — змінюватися аж до їх отвердіння ($T \sim 1500$ К). Завдяки цьому частинки першої моди первинних частинок (середній діаметр $d_n = 4.3$ нм), що формуються з крапель моди зародків, містять менше Fe та більше Mn і Si, ніж частинки другої моди первинних частинок (середній діаметр $d_{ad} = 8.4$ нм). Тобто для первинних частинок ТСЗА існує зворотна тенденція — зі збільшенням їх діаметра зростає вміст заліза, а марганцю — зменшується. Таким чином, хімічний склад первинних частинок ТСЗА залежить від їх розміру, який визначається швидкістю охолодження парогазової суміші. У моделі швидкість охолодження парогазової суміші характеризується параметром τ_{mix} (постійна часу змішування), збільшення якого до значення 3 мс (швидкість охолодження парогазової суміші зменшується) приводить до збільшення середніх розмірів частинок мод первинних частинок: $d_n = 5.8$ нм, $d_{ad} = 10.5$ нм. На рис. 4 подано результати розрахунку елементного складу крапель під час охолодження парогазової суміші. Зіставлення даних рис. 3 і 4 показує, що при $\tau_{mix} = 3$ мс різниця у елементних складах первинних частинок різних мод стає більш значуща: так, первинні частинки діаметром $d_n = 5.8$ нм містять 54 %

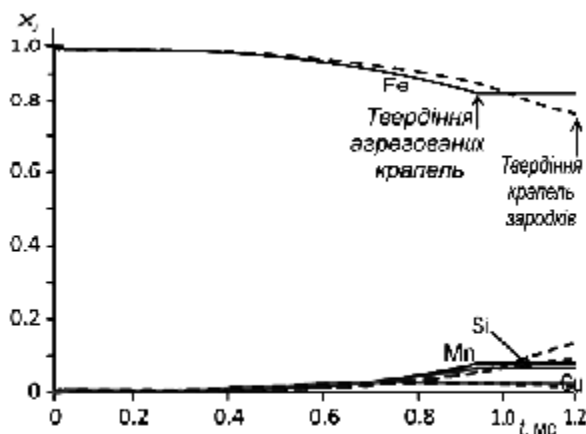


Рис. 3. Еволюція елементного складу крапель зародків (пунктир) і агрегованих крапель (суцільні) під час охолодження парогазової суміші ($\tau_{mix} = 1.7$ мс).

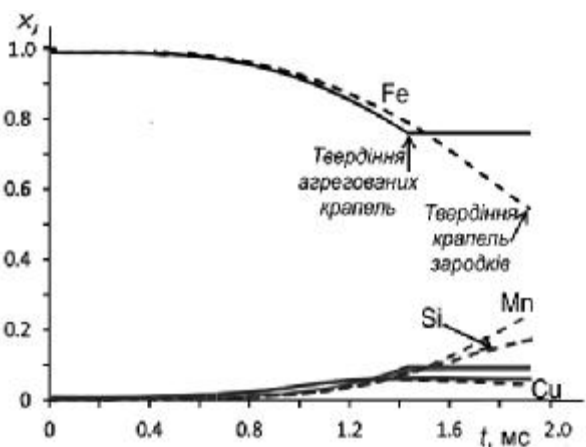


Рис. 4. Еволюція елементного складу крапель зародків (пунктир) і агрегованих крапель (суцільні) під час охолодження парогазової суміші ($\tau_{mix} = 3$ мс).

Fe, а з $d_{ad} = 10.5$ нм — 76 % Fe.

Необхідно відзначити, що процеси нуклеації і зростання крапель зародків відбуваються в парогазовому середовищі, що не містить кисню (захисний газ Ar, He), або містить незначну кількість (захисний газ CO $_2$ та його суміші з Ar і He), тому окисленням крапель і первинних частинок на цьому етапі можна знехтувати. Подальша коагуляція первинних частинок відбувається при змішуванні з навколишнім повітрям і первинні частинки окислюються. Тому інгаляційні частинки ТСЗА (агломерати первинних частинок) містять оксиди металів з різним ступенем окислення [6–8].

У результаті коагуляції первинних частинок також утворюються агрегати з бімодальним розподіленням за розмірами, їх середні діаметри ($d_{\text{сер}}$) і лічильні концентрації (n) для умов розрахунку з $\tau_{\text{mix}} = 1.7$ мс представлено у таблиці. Перша мода інгальційних частинок (фракція 1) — гомоагрегати первинних частинок із середнім діаметром ~ 5 нм, друга (фракція 2) — більші за розміром гетероагрегати, що переважно складаються з первинних частинок із середнім діаметром ~ 10 нм. З огляду на суттєву відмінність у розмірах первинних частинок, що складають гомо- і гетероагрегати, слід очікувати, що залежність хімічного складу первинних частинок від їх розміру проявиться і для фракцій інгальційних частинок ТСЗА. Отже, можна припустити, що існує кореляція між хімічним складом інгальційних частинок та їх питомою поверхнею ($S_{\text{пит}}$). Для підтвердження цього припущення та перевірки результатів моделювання були проведені вимірювання хімічного складу і питомої поверхні фракцій інгальційних частинок ТСЗА, що відрізняються по електричній рухливості частинок, яка залежить від їх розміру і форми [17]. Відбір проб фракцій проводили методом електростатичного осадження попередньо заряджених частинок на проточні перфоровані і сітчасті електроди у наведеному електричному полі [18].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. На рис. 5 наведено схему експериментальної установки для вимірювання дисперсного складу та фракціонування інгальційних частинок. ТСЗА одержували у зварювальній камері в процесі наплавлення низьковуглецевої сталі Ст3 електродною проволокою Св08Г2С діаметром 0.8 мм в CO_2 (постійний струм зворотної полярності 90 ± 5 А, напруга 21 ± 0.5 В, швидкість подачі проволоки 7 ± 0.5 см/с, витрата CO_2 — 10 л/хв). Джерелом живлення дуги був напівавтомат Патон ПСИ-250Р. ТСЗА вловлювали за допомогою щільного повітрязбірника, встановленого у зварювальній камері на відстані 20 см над дугою, з витратою видаленого повітря $1.7 \text{ м}^3/\text{хв}$.

Електромеханічний фільтр (ЕМФ) містить пристрій уніполярної зарядки [17], де частинки ТСЗА заряджаються в полі негативного коронного розряду (струм коронного розряду 0.6

Дисперсний і елементний (%) склад фракцій інгальційних частинок ТСЗА

Параметри	Розрахунок		Експеримент	
	Фракція 1	Фракція 2	Фракція 1	Фракція 2
$d_{\text{сер}}$, нм	185	209	190	220
n , см^{-3}	$4 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$
ТСЗА, %*	71	29	72	28
$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	33	16	29.5	16.8
Fe	77	84	78.3	85.4
Mn	13	8	12.7	10.3
Si	9	6	8.2	4.0
Cu	1	2	0.8	0.3

* Масова доля у ТСЗА.

мА, потенціал коронуючого електрода -7 кВ), і електростатичний осаджувач з двома металевими коаксіальними фільтрами, встановленими на опорах з ізоляційного матеріалу. Першим по потоку запиленого повітря є фільтр грубої очистки довжиною 45 см і діаметром 14 см, виготовлений з перфорованої оцинкованої сталі з круглими отворами діаметром 1.2 мм і живим перетином 27 %. Потенціал фільтра грубої очистки позитивний ($+5$ кВ). Фільтр тонкої очистки діаметром 20 см виготовлено з сітки нержавіючої сталі з квадратними чарунками розміром 0.063 мм, діаметром проволоки 0.04 мм і живим перетином 37 %. Потенціал фільтра тонкої очистки негативний (-7 кВ). За даними вимірювання масової концентрації ТСЗА до і після ЕМФ його ефективність перевищує 99 %. Лічильну концентрацію і дисперсний склад ТСЗА до і після фільтра грубої очистки ЕМФ вимірювали за допомогою лазерного аерозольного спектрометра ЛАС-П з каналами, мкм: 0.15–0.2; 0.2–0.25; 0.25–0.3; 0.3–0.4; 0.4–0.5; 0.5–0.7; 0.7–1.0; 1.0–1.5; >1.5 . Максимальна відносна похибка при визначенні розміру і лічильної концентрації частинок не перевищувала 5 і 10 %, відповідно, при їх концентрації в пробі до $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$. Типові значення лічильної концентрації частинок в аерозольних пробах $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$. Тому використовувався аерозольний розріджувач з коефіцієнтом розбавлення 150 для витрати потоку проби 1 л/хв (рис. 5). Дані вимірювань у каналах ЛАС-П оброблялися у припущенні

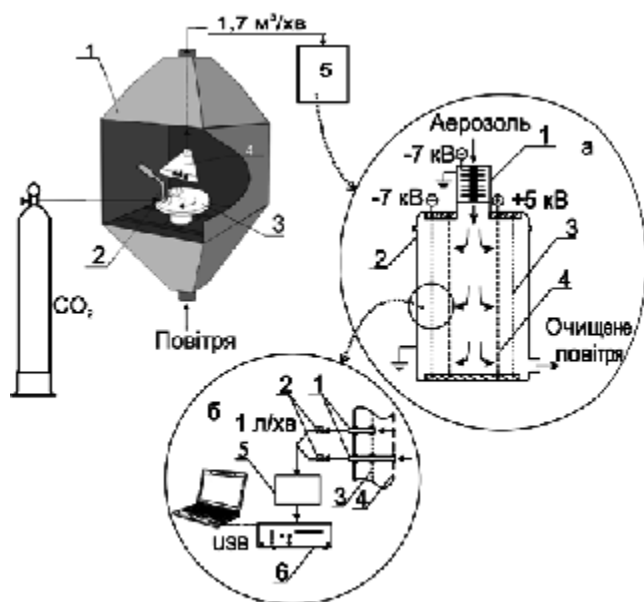


Рис. 5. Схема експериментальної установки: 1 — зварювальна камера; 2 — зварювальний пальник; 3 — обертовий диск для наплавлення металу; 4 — щілинний повітрязабірник; 5 — електромеханічний фільтр (ЕМФ) (а): 1 — пристрій уніполярної зарядки частинок; 2 — корпус ЕМФ; 3 — фільтр тонкої очистки; 4 — фільтр грубої очистки. Обладнання для вимірювання дисперсного складу ТСЗА (б): 1 — тefлонові наконечники пробовідбірних трубок для ізокінетичного відбору проб; 2 — крани газові; 3 — фільтр тонкої очистки; 4 — фільтр грубої очистки; 5 — аерозольний розріджувач; 6 — лазерний аерозольний спектрометр.

бімодального розподілення частинок за розмірами [19]. Середній діаметр і лічильну концентрацію кожної фракції інгаляційних частинок ТСЗА наведено в таблиці.

Осад ТСЗА на внутрішній (лицьовій по потоку) поверхні фільтра грубої очистки здебільшого містить інгаляційні частинки фракції 2 (більша електрична рухливість). Про це свідчать результати вимірювань щодо дисперсного складу ТСЗА до і після фільтра грубої очистки ЕМФ. Частинки з меншою електричною рухливістю (фракція 1) осаджуються на внутрішню поверхню фільтра тонкої очистки і частково — на зовнішню поверхню фільтра грубої очистки в результаті дії електростатичних сил у напрямку, протилежному потоку запиленого повітря, і формування завихрень потоку (рециркуляційних

зон) при його витіканні із отворів фільтра грубої очистки з малим живим перетином [18].

Для зразків фракцій ТСЗА проводили вимірювання їх питомої поверхні методом БЕТ (Quantachrome Autosorb-6B) і елементного складу (у перерахунку тільки на вміст металів без урахування кисню та вуглецю) за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра Сатурн-ЗП1. Результати вимірювань і моделювання дисперсного і елементного складу фракцій інгаляційних частинок ТСЗА показано у таблиці.

Дані таблиці свідчать про відповідність результатів моделювання, отриманим експериментально. Кореляція між елементним складом інгаляційних частинок фракцій ТСЗА та їх питомою поверхнею відображає залежність хімічного складу первинних частинок від їх розміру та відмінність у розмірах первинних частинок, що складають гомо- і гетероагрегати.

ВИСНОВКИ. Шляхом чисельного моделювання досліджено процес утворення первинних та інгаляційних частинок ТСЗА при зварюванні металів у захисному газі. Показано, що їх розподілення за розмірами є бімодальним, хімічний склад первинних частинок залежить від їх розміру, бо конденсація пари на краплях зародків і на агрегованих краплях, а також температура отвердіння, залежать від розміру крапель. Встановлено кореляцію між елементним складом інгаляційних частинок ТСЗА та їх питомою поверхнею — вміст токсичного Mn у частинках збільшується зі зростанням їх питомої поверхні, а Fe — зменшується.

Залежність дисперсного і хімічного складу первинних частинок ТСЗА від швидкості охолодження парогазової суміші, що утворюється при змішуванні високотемпературних парів металів з захисним газом, надає можливість керувати процесом утворення і параметрами інгаляційних частинок при незмінному хімічному складі ТСЗА.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СВАРКЕ МЕТАЛЛОВ В ЗАЩИТНОМ ГАЗЕ

С.А.Кіро*, М.В.Опря

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини МОН України

НАН України, ул. Преображенская, 3,
Одесса, 65082, Украина
* e-mail: eskvar@ukr.net

Проведен расчет дисперсного и химического состава первичных и ингаляционных частиц ТССА при сварке металлов в защитном газе на основе данных о начальном составе паров, образующихся при испарении сварочных материалов, их температуры и постоянной времени смешивания высокотемпературных многокомпонентных паров с защитным газом. Показаны зависимости химического состава первичных частиц от их размера и скорости охлаждения парогазовой смеси. Экспериментально установлена корреляция между элементарным составом ингаляционных частиц ТССА и их удельной поверхностью.

К л ю ч е в ы е с л о в а: частицы сварочного аэрозоля, ионизация, нуклеация, конденсация, коалесценция, химический и дисперсный состав частиц.

CHEMICAL COMPOSITION OF THE PARTICLES FORMED IN GAS METAL ARC WELDING

S.A Kiro*, M.V. Oprya

*Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of Ministry of Education Science and National Academy of Sciences of Ukraine,
3 Preobrazhenska Str., Odessa, 65082, Ukraine
* e-mail: eskvar@ukr.net*

The disperse and chemical composition of the welding fume primary and inhalable particles from gas metal arc welding are calculated with taken into account initial composition of the vapors, which are formed during the welding materials evaporation. The inhalable welding fume particles' size distribution, chemical composition and specific surface area are studied experimentally. The primary particles are described by the bimodal size distribution via coalescence of the nucleus droplets. The primary particles' chemical composition depends on their size, because both, the multicomponent condensation and the droplet solidification temperature depend on the droplets size. The particles' average size increasing causes the increase of iron content and decrease of the manganese and silicon contents in the primary particles. The disperse and chemical composition of primary particles strongly depends on the vapor-gas mixture-cooling rate. These dependencies are demonstrated for two values of the mixing time scale: τ_{mix} 1.7 and 3 ms. Bimodal size distribution remains for welding fume inhalable particles, which are the agglomerates of primary particles. Numerical simulations have shown that due to the intramodal coagulation, the differen-

ces in the primary particle modes size and chemical composition leads to compositional and specific surface area distinctions for different size range groups of the inhalable particles. For comparison of the computed results to experimental data, the welding fume particles were divided into two fractions according to their electric mobility (size) using the grid-type electrostatic precipitator of special design, and fractions elemental composition and specific surface area were measured. There is correlation well between calculation and experimental data. The correlation between the fractions elemental composition and their specific surface area reflect the dependence of the primary particles chemical composition on their size and the difference in the sizes of the primary particles forming inhalable particles of each fraction.

K e y w o r d s: welding fume particles, ionization, nucleation, condensation, coalescence, particles chemical and disperse composition.

ЛІТЕРАТУРА

1. Эннан А.А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-ой Междунар. науч.-практ. конф. -Одесса, 2002.
2. Явдошин И.Р., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр.1-ой Междунар. науч.-практ. конф. -Одесса, 2002.
3. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Heterogeneous ioninduced nucleation in thermal dusty plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. -2011. -**44**. -P. 215201 (7pp).
4. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Bimodal size distribution of primary particles in the plasma of welding fume: Coalescence of nuclei // J. Aerosol Sci. -2014. -**67**. -P. 13–20.
5. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Multicomponent condensation in the plasma of welding fumes // Ibid. -2014. -**74**. -P. 1–10.
6. Oprya M., Kiro S., Worobiec A. et al. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles // Ibid. -2012. -**45**. -P. 50–57.
7. Pokhodnya I.K., Yavdoshchin I.R., Gubenya I.P. Welding fume-factors of influence, physical properties // Paton Weld. J. -2011. -**6**. -P. 33–35.
8. Worobiec A., Stefaniak E.A., Kiro S. et al. Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with X-ray and Raman based methods // X-Ray Spectrom. -2007. -**36**. -P. 328–335.
9. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V. et al. Numerical and experimental study of the fume chemical

- composition in gas metal arc welding // *Aerosol Sci. Eng.* -2018. -2. -P. 109–117.
10. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Formation of primary particles in welding fume // *J. Aerosol Sci.* -2013. -58. -P. 9–16.
 11. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. -М.: Наука, 1955.
 12. Okuyama M., Zung J.T. Evaporation-condensation coefficient for small droplets // *J. Chem. Phys.* -1976. -46. -P. 1580–1585.
 13. Shu Q., Yang Y., Zhai Y. et al. Size-dependent melting behavior of iron nanoparticles by replica exchange molecular dynamics // *Nanoscale.* -2012 -4. -P. 6307–6311.
 14. Wu M.K., Friedlander S.K. Enhanced power law agglomerate growth in the free molecule regime // *J. Aerosol Sci.* -1992. -24. -P. 273–282.
 15. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A. Coagulation of charged particles in self-organizing thermal plasmas of welding fumes // *Ibid.* -2014. -76. -P. 138–147.
 16. Hagwood Ch., Sivathanu Yu., Mulholland G. The DMA transfer function with Brownian motion a trajectory / Monte-Carlo approach // *Aerosol Sci. Technol.* -1999. -30. -P. 40–61.
 17. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A. Charge distribution of welding fume particles after charging by the corona ionizer // *J. Aerosol Sci.* -2016. -94. -P. 9–21.
 18. Эннан А.А., Опря М.В., Киро С.А., Вишняков В.И. О новых возможностях электростатического улавливания твердой составляющей сварочного аэрозоля // *Физика аэродисперсных систем.* -2017. -№ 54. -С. 122–128.
 19. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A. Effects of shielding gas temperature and flow rate on the welding fume particle size distribution // *J. Aerosol Sci.* -2017. -114. -P. 55–61.
 5. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Multicomponent condensation in the plasma of welding fumes. *J. Aerosol Sci.* 2014. 74: 1.
 6. Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Van Grieken R. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles. *J. Aerosol Sci.* 2012. 45: 50.
 7. Pokhodnya I.K., Yavdoshchin I.R., Gubanya I.P. Welding fume-factors of influence, physical properties. *Paton Weld. J.* 2011. 6: 33.
 8. Worobiec A., Stefaniak E.A., Kiro S., Oprya M., Bekshaev A., Spolnik Z., Potgieter-Vermaak S.S., Ennan A., Van Grieken R. Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with X-ray and Raman based methods. *X-Ray Spectrom.* 2007. 36: 328.
 9. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Chursina O.D., Ennan A.A. Numerical and experimental study of the fume chemical composition in gas metal arc welding. *Aerosol Sci. Eng.* 2018. 2: 109.
 10. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Formation of primary particles in welding fume. *J. Aerosol Sci.* 2013. 58: 9.
 11. Fuchs N.A. *Mechanics of Aerosols.* (Moscow: Nauka, 1955). [in Russian].
 12. Okuyama M., Zung J.T. Evaporation-condensation coefficient for small droplets. *J. Chem. Phys.* 1976. 46: 1580.
 13. Shu Q., Yang Y., Zhai Y., Sun D.M., Xiang H.J., Gong X.G. Size-dependent melting behavior of iron nanoparticles by replica exchange molecular dynamics. *Nanoscale.* 2012 4: 6307.
 14. Wu M.K., Friedlander S.K. Enhanced power law agglomerate growth in the free molecule regime. *J. Aerosol Sci.* 1992. 24: 273.
 15. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A. Coagulation of charged particles in self-organizing thermal plasmas of welding fumes. *J. Aerosol Sci.* 2014. 76: 138.
 16. Hagwood Ch., Sivathanu Yu., Mulholland G. The DMA transfer function with Brownian motion a trajectory / Monte-Carlo approach. *Aerosol Sci. Technol.* 1999. 30: 40.
 17. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A. Charge distribution of welding fume particles after charging by the corona ionizer. *J. Aerosol Sci.* 2016. 94: 9.
 18. Ennan A.A., Oprya M.V., Kiro S.A., Vishnyakov V.I. On new possibilities of the welding fume electrostatic trapping. *Phys. Aerodisperse Sys.* 2017. (54): 122.
 19. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A. Effects of shielding gas temperature and flow rate on the welding fume particle size distribution. *J. Aerosol Sci.* 2017. 114: 55.

REFERENCES

Надійшла 25.09.2018

XX УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

З 17 по 20 вересня 2018 року в м. Дніпрі тривала XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, яку провели Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” та наукова рада з проблеми “Неорганічна хімія” НАН України.

Конференція присвячена знаменній події у науковому житті країни — 100-річчю заснування Національної академії наук України. З перших років її існування відомі науковці-хіміки приймали участь у різних наукових форумах, своїми доповідями розповсюджуючи нові хімічні знання і досягнення в галузі хімії за межі країни.

З привітанням до учасників і побажанням плідної творчої роботи звернулися ректор ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” (ДВНЗ “УДХТУ”) професор О.А. Півоваров та директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України (ІЗНХ НАНУ), голова наукової ради з проблеми “Неорганічна хімія” НАН України член-кореспондент НАН України В.І.Пехньо.

О.А.Півоваров розповів про історію створення університету і діяльність видатних учених-хіміків — Л.В.Писаржевського, О.І.Бродського, В.А.Ройтера — у цьому потужному навчальному закладі України. ДВНЗ “УДХТУ” і дотепер залишається єдиним у нашій країні хіміко-технологічним університетом. В.І.Пехньо у своєму зверненні до учасників торкнувся історії створення Української академії наук (нині — Національна академія наук України) як самоврядної установи. Першим президентом УАН був обраний академік Володимир Іванович Вернадський. Він вважається також засновником одного з найбільших центрів хімічної науки — Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України — найстарішої в Україні академічної установи, яка нині носить його ім'я. В.І.Пехньо провів екскурс з розвитку систематичних досліджень з неорганічної хімії в Україні, розповів про наукові наради та конференції, що систематично проводяться раз у 3–4 роки для озна-

йомлення наукової громадськості з новими досягненнями та перспективами подальшого розвитку в галузі неорганічної хімії.

Конференція зібрала понад 200 учасників, серед яких 11 членів Національної академії наук України, 150 докторів і кандидатів наук, співробітники академічних інститутів і викладачі вузів, інженери, аспіранти, студенти.

Пленарне засідання було розпочато доповіддю професора В.І.Максіна і групи дослідників (Національний університет біоресурсів і природокористування МОН України) “Андрій Матвійович Голуб та становлення і продовження розвитку неорганічної хімії в Україні”, яка присвячена життю та науково-педагогічній діяльності відомого українського хіміка-неорганіка, професора Київського національного університету імені Тараса Шевченка Андрія Матвійовича Голуба, 100-річчя з дня народження якого відмічають у листопаді цього року. А.М.Голуб — автор численних наукових публікацій, підручників, творець української хімічної термінології та номенклатури в неорганічній хімії.

Науковий інтерес до вивчення нанорозмірних феромагнітних матеріалів пояснюється можливістю їх застосування в різних галузях науки і техніки. Тому доповідь академіка НАН України А.Г.Білоуса (ІЗНХ НАНУ) була присвячена синтезу та дослідженню слабоагломерованих наночасток, композиційних структур та тонких і товстих плівок феромагнітних матеріалів, зокрема барій гексафериту М-типу, феритів зі структурою шпінелі та манганітів лантану-стронцію структури перовськіту, які мають унікальні фізичні та хімічні властивості. А.Г.Білоус довів, що використання різних методів синтезу впливає на фізичні властивості отриманих часток, їх агломерацію та розміри. Були представлені результати досліджень наночасток Ва-гексафериту, манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ та інших типів феритів, одержаних осадженням та золь-гель методом. Синтезовані наночастинки ряду феритів AFe_2O_4 та core/shell структури на їх основі характеризуються суперпарамагнітними властивостями. На базі товстих

плівок барій гексафериту М-типу та нікелевого фериту зі структурою шпінелі створено магнітокеровані композиційні резонансні НВЧ-елементи. Встановлено, що магнітні рідини, розроблені на основі магнітних наночастинок, є біосумісними і можуть застосовуватися в медицині.

Виступ члена-кореспондента НАН України П.Є.Стрижака (Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України) стосувався новітніх неорганічних матеріалів для каталізу. Було продемонстровано, що, завдяки використанню різноманітних неорганічних матеріалів та координаційних сполук у каталізі, їх унікальній структурі та поверхневим властивостям, стало можливим створення високо-ефективних каталітичних систем, розробка нових і “розумних” каталізаторів для багато- і малотоннажної хімії, отримання цінних органічних речовин з біосировини, розвиток водневої енергетики.

У пленарній доповіді професорів В.А.Стародуба та Т.Н.Стародуб (Інститут хімії Університету ім. Яна Кохановського, м. Кельце, Польща) “Аніон-радикальні солі TCNQ з катіонами на основі комплексів перехідних металів” йшлося про синтез аніон-радикальних солей (АРС) на основі катіонів піразинію (Pz), які за своїми властивостями потенційно придатні для використання в якості газочутливих матеріалів для кондуктометричних сенсорів. Нові АРС здатні давати відгук на вміст газів з окиснювально-відновними, донорно-акцепторними та кислотно-лужними властивостями. Таким чином розширено асортимент функціональних високотехнологічних матеріалів.

Сучасні дослідження з проблем неорганічної хімії були представлені на конференції наступними напрямками: хімія координаційних сполук та біонеорганічна хімія, фізико-неорганічна хімія та нанохімія, хімія твердого тіла, сучасні енергоекологічні технології. Всього було заслухано 4 пленарних та 51 усна доповідь. Опубліковано збірник, що містить 218 тез доповідей учасників конференції (у тому числі 34 роботи сумісно з українськими вченими та окремо — зарубіжних науковців), виконаних останнім часом в академічних установах, на хімічних кафедрах закладів вищої освіти та в інших організаціях.

Актуальність досліджень сучасної координаційної хімії, які визначили направленість роботи першої секції — “Хімія координаційних сполук і біонеорганічна хімія”, була відображена у ряді доповідей співробітників Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України. Важливою фундаментальною проблемою координаційної хімії перехідних металів є встановлення закономірностей впливу природи і структури лігандів на просторову будову та властивості координаційних сполук, а також цілеспрямований синтез сполук заданої будови з комплексом необхідних властивостей і кінцевою метою — отримання сучасних функціональних матеріалів. На прикладі вивчення взаємодії ряду *3d*-, *4d*-металів (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+}) з функціонально заміщеними тіосечовинами авторами доповіді С.І.Орисик та В.І.Пехньо встановлено ряд факторів, які визначають стереобудову координаційного вузла, дозволяють цілеспрямовано проектувати процеси самозбірки моно-, бі- та поліядерних комплексів перехідних металів і надмолекулярних структур. Спектральні характеристики та біологічна активність нових π -комплексів Pd(II), Pt(II) на основі N-алілзаміщених тіосечовин були темою доповіді аспірантки П.В.Боровик.

О.М.Козачкова зі співавторами приділила увагу у своєму виступі комплексам K_2PdCl_4 , $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ та $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ з дифосфоновими та амінодифосфоновими кислотами, вивченню їх складу, будови та біологічної активності. Увага обумовлена тим, що паладій є одним із перспективних металів платинової групи, сполуки якого поряд з високою протипухлинною активністю проявляють нижчу за цисплатин токсичність. За результатами біологічних досліджень виявлено зв'язок між будовою бісфосфонатів паладію та їх протипухлинною активністю і токсичністю.

Доповідь О.С.Бережницької та О.К.Трункової “Мономерні та металополімерні комплекси лантанідів” присвячена синтезу сполук з комплексом заданих властивостей, що є актуальною проблемою. В роботі розглянуто нові підходи до синтезу полімерних сполук на основі металокомплексів лантанідів, досліджено їх будову

і люмінесцентні властивості, знайдено параметри, варіюючи які, можна змінювати фізико-хімічні характеристики люмінесцентних матеріалів.

Три усних доповіді на першій секції були представлені авторським колективом на чолі з професором Київського національного університету імені Тараса Шевченка (КНУ) І.О.Фрицьким, наукові інтереси якого стосуються синтезу і вивчення будови, магнітних та електрохімічних властивостей поліядерних координаційних сполук, досліджень реакцій комплексоутворення в розчинах, супрамолекулярної хімії. Доповідь І.О.Фрицького присвячено ефекту стабілізації феруму (IV) та мангану (IV) у складі гексагідратних комплексів клатрохелатного типу. Клатрохелати синтезовані методом темплатного синтезу у водному розчині за присутності кисню повітря. Ізольовані сполуки — виключно ефективні стабілізатори чотирьохвалентного стану центральних іонів і є необмежено стійкими у розчинах та твердому вигляді. Клатрохелат феруму (IV) виявив високу активність у реакції фотокаталітичного розкладу води. Про каркасні гетероціанометалічні комплекси зі спіновим переходом впевнено розповідали студентка Д.Д.Барахтій (КНУ) та аспірант В.М.Гіюк (Національний університет “Києво-Могилянська академія”).

Відомо, що біядерні кластерні сполуки ренію (III) мають унікальні властивості — протипухлинну та антирадикальну активність — завдяки своїй будові (єдиний біядерний центр Re_2^{6+} , що містить почверний зв'язок Re–Re). На кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ “УДХТУ” під керівництвом професора О.В.Штеменка увага приділяється вивченню біядерних комплексних сполук диренію (III) з різноманітним лігандним оточенням саме тому, що вони виявляють широкий спектр біологічної активності та можуть бути використані для одержання нових фармацевтичних препаратів. Це було проілюстровано учасниками конференції в усних і стендових доповідях. Так, доповідь О.А.Голіченка “Кластерні сполуки ренію як біологічно активні речовини” присвячена вирішенню проблеми по створенню моделі біологічної дії кластерних сполук ренію (III) в процесах їх комплексоутворення з функціональними групами ре-

човин, які входять до складу живих організмів. Близькою до цієї тематики також була доповідь доктора біологічних наук Н.І.Штеменко (Національний технічний університет “Дніпровська політехніка”) “Біонеорганічна хімія реній–реній почверного зв'язку”, в якій було переконливо доведено, що ренієві сполуки сприяють відновленню уражених клітин і торують шлях до антиракової терапії.

Інтерес вчених до синтезу та вивчення властивостей органічно-неорганічних гібридних матеріалів пов'язаний з їх застосуванням у каталізі, аналітичній хімії, органічному синтезі, медицині. О.Е.Марцинко із співавторами (Одеський національний університет імені І.І.Мечникова) показали на прикладі вивчення різнометальних гідрокси-карбоксилатогерманатів, у структури яких було включено органічні полідентатні гетероароматичні аміни, що різні способи модифікації, раціональний дизайн та методи синтезу таких гібридних матеріалів забезпечують одержання нових гібридів з цікавими структурами та функціональними можливостями.

Серед інших усних виступів у напрямі хімії координаційних сполук та біонеорганічної хімії заслуговують на увагу доповіді О.М.Калугіна (Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна), В.О.Гельмбольдта (Одеський національний медичний університет), Р.Є.Хоми (ОНУ імені І.І.Мечникова), С.В.Радіо (Донецький національний університет імені Василя Стуса), Ю.І.Сливки (Львівський національний університет імені Івана Франка), М.М.Семенишина (Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України), Д.М.Хоменка та аспіранта Б.В.Захарченка (КНУ). Вони стосувались особливостей синтезу, будови і всебічного вивчення властивостей координаційних сполук, різнометальних, поліядерних комплексів, перспектив можливого їх застосування в різних галузях науки, екології, народного господарства. Доповіді вищезгаданих авторів О.С.Бережницької, О.А.Голіченка, О.М.Козачкової, Р.Є.Хоми представлені за матеріалами докторських дисертацій, що готуються до захисту.

На секції фізико-неорганічної хімії та нанохімії у виступі члена-кореспондента НАН України В.М.Огенка (ІЗНХ НАНУ) мова йшла

про сучасні тенденції та перспективи наукових досліджень в області фізикохімії вуглецевих наноматеріалів. Були обговорені проекти з використанням графенів, які вже виконуються в Євросоюзі, а також перспективні проекти (магнітні сенсори, прилади спінтроники, графен-бор нанотрубки, графен-танталова пам'ять та інше обладнання із значно покращеними функціями). Обговорювалась теза, що ринок графену — не сировина, а технології на його основі та патенти, наведено досвід патентування власних розробок.

За допомогою відносно простих методів синтезовано ряд матеріалів, нанокомпозитів і гетероструктур з метою їх використання в альтернативній енергетиці, сенсорних та електрохромних системах — про це йшлося у доповіді члена-кореспондента НАН України Г.Я.Колбасова (ІЗНХ НАНУ). Автором отримані фоточутливі плівки ванадату вівсмуту і міді та композити на їх основі, що містять оксиди графену, які перспективні для акумулювання “сонячного” водню; плівки і гібридні матеріали на основі оксидів металів, модифіковані барвниками і наночастинками металів для використання в індикаторах і оптичних сенсорах газів; ряд інших нанокомпозитів, що можуть бути корисними як електродні матеріали.

Застосуванню неорганічних наноматеріалів у біології та медицині для діагностики та лікування багатьох патологічних станів і методам зменшення недоліків речовин наночастинок, зокрема шкідливої дії, яка часто супроводжує лікування, присвятив свою доповідь професор О.А.Голуб (НУ “Києво-Могилянська академія”). Одним із шляхів позбавлення недоліків є модифікування поверхні нанооб’єктів таким чином, щоб убезпечити їх від контакту з біорідинами та тканинами організму, але зберегти необхідні фізичні властивості. Модифіковані нанокомпозитні матеріали можна використовувати як чутливі тест-системи, для експрес-діагностування захворювань, прицільної доставки препаратів та стимулювання імунної системи організму.

Повідомлення члена-кореспондента НАН України М.О.Мчедлова-Петросяна (ХНУ імені В.Н.Каразіна) “Нановуглецеві структури в рід-

кій фазі: стан і закономірності коагуляції у воді і органічних розчинниках” мало своєю метою розкрити деяку нову особливість фулерену C_{60} та наноалмазу у розчинах. Фулерени схильні до створення агрегатів не лише у воді, але і в органічних розчинниках, таким розчинам притаманні колоїдні властивості. Не зважаючи на різні засоби отримання, фулеренові гідрозолі схожі у деяких важливих рисах. Серед них негативний заряд часток та гідрофобний характер колоїдної системи. Обговорено природу негативного заряду частинок, найімовірнішою причиною якого є адсорбція іона HO^- електрофільним фулереном.

У доповіді Ю.С.Дзязько (ІЗНХ НАНУ) розглянуто науковий підхід до спрямованого формування в іонообмінних та інертних полімерах частинок неорганічних іонітів заданого розміру, завдяки чому можна створювати полімер-неорганічні композити (іоніти та мембрани) із заданими функціональними властивостями: обмінною ємністю, селективністю, затримуючою здатністю тощо. Одержані композити можуть бути застосовані на практиці для видалення з води токсичних неорганічних компонентів (уранілу та нікелю) і органічних речовин, таких як пестициди. Композиційні мембрани на основі іонообмінних полімерів рекомендовано для знесолення молочної сироватки. Їх перевага полягає у стійкості до біозабруднень.

Представлені на секції фізико-неорганічної та нанохімії доповіді молодих дослідників були присвячені новим результатам з отримання нанорозмірних сполук, нанокомпозитів, вивчення їх фізичних властивостей, створення нових оптичних матеріалів. Серед них доповідь О.А.Михальнової (ІФХ НАНУ) “Вплив будови комплексів лантаноїдів і композитів на їх основі на люмінесцентні характеристики цих систем”, “Нанооб’єкти і композити із високотемпературним спіновим переходом”, “Матеріали з фазовим переходом для перемикання мікрохвильового випромінювання” (дві останні — виголошені Ю.С.Бібіком та О.І.Кучерів, КНУ). Про властивості фторцирконатного скла ZBNL, в якому фториди барію (лантану) частково або повністю заміщені дифторидами лантаноїдів, розповів О.П.Іваненко (ІЗНХ НАНУ).

Тематика виступів учасників на секційному засіданні, де було об'єднано доповіді з хімії твердого тіла і сучасних енергоекологічних технологій, частково перетиналася із такою на секції "Фізико-неорганічна і нанохімія". В доповідях виступаючих основний наголос було зроблено на дослідженнях високотемпературної надпровідної кераміки, перспективних наноструктур оксидних сполук, феромагнітних часток завдяки їх цінним напів- та надпровідним, оптичним, магнітним, сенсорним, люмінесцентним властивостям.

Інтерес до дослідження високотемпературних надпровідних сполук (ВТНП) зростає через те, що багато з них знайшли застосування в мікроелектроніці, створенні ефективних систем для накопичення і передачі енергії та різних мікрохвильових пристроїв. Важливою проблемою є дослідження із встановлення особливостей синтезу, будови та фізико-хімічних властивостей купрумвмісних ВТНП-композицій R-247, де $R = Y$ ($T_c = 92$ K), Pr (10–16 K), Er (89 K), Dy (60 K) та R-358 ($R = Y$ ($T_c \approx 100$ K), Sm (92.5 K), Nd (91.1 K), Gd (100 K)). Результати експериментів, про які розповів професор С.А.Неділько (КНУ), свідчать, що збільшення числа кристалографічних площин CuO_2 на елементарну комірку для ВТНП-купратів та використання методів хімічної гомогенізації приводить до зміни критичної температури T_c та ширини ΔT_c переходу в надпровідний стан.

Професор В.Ф.Зінченко (ФХІ ім. О.В.Богатського НАН України) зосередив увагу учасників конференції на монооксиді германію як перспективному матеріалі інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра. Отримані в результаті термічного випаровування тонкоплівкові покриття оранжево-червоного забарвлення мають не дуже якісні адгезію та механічну міцність. Для покращення цих та інших характеристик запропоновано замість чистого GeO використовувати композит $\text{GeO}-\text{B}_2\text{O}_3$, в якому має стабілізуватися валентний стан Ge(II) ; такий композит виявляє високу механічну міцність. Покриття з GeO застосовано при виготовленні відрізаючого оптичного фільтра та просвітлювального покриття в фотоприймачах з арсеніду індію.

На сьогодні гібридні технології для отри-

мання нових матеріалів із заданими властивостями знаходяться на підйомі. У доповіді професора Джанго Тана (Інститут гібридних матеріалів, Університет Циндао, Китай) представлені деякі результати, отримані групою під його керівництвом. Останнім часом швидко розвиваються дослідження в галузі полімерних органічних сонячних елементів. Це пояснюється їх властивостями — гнучкістю, легкістю, простим процесом виготовлення, дешевизною. Авторами розроблений новий метод, що дозволяє використовувати ефект локалізованого поверхневого плазмового резонансу (LSPR) і ефект розсіювання світла нанопластили срібла і наночастинок структури ядро — оболонка $\text{Ag}@\text{SiO}_2$, які підсилюють фотоелектричні характеристики полімерних сонячних елементів. Мета і задача наступної розробки полягала в тому, щоб помістити люмінесцентні комплекси лантанідів у кристали протеїну. Авторам вдалося розробити багатоступінчастий метод, який дозволяє збирати люмінесцентні комплекси лантанідів всередині кристалів лізоциму з курячого яєчного білка. При утворенні $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ у тунелях кристалів білка різко збільшується люмінесценція. Саме таким чином можна отримати біосенсиори нового покоління.

Низку нових результатів, які стосуються синтезу феромагнітних матеріалів на основі складних оксидів зі структурою шпінелі AFe_2O_4 ($A = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) та перовськіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ представив С.О.Солопан (ІЗНХ НАНУ). В роботі показано особливості синтезу вищезазначених феромагнітних матеріалів та core/shell структур на їх основі з використанням різних методів (осадження із розчину діетиленгліколю та мікроемульсій, кріохімічного методу), завдяки чому було одержано слабкоагломеровані кристалічні наночастинки з розмірами від 3 до 15 нм, які характеризуються суперпарамагнітними властивостями. Ці та інші результати складають основу його майбутньої докторської дисертації. У цьому ж напрямі була представлена доповідь молодшої дослідниці Ю.Ю.Шлапи зі співавторами (ІЗНХ НАНУ) про синтез наночастинок CeO_2 з обернених мікроемульсій та вивчення їх морфології, фізико-хімічних властивостей та біологічної активності.

Виступ професора І.Л.Коваленка (ДВНЗ “УДХТУ”) присвячений проблемі енергоефективного застосування нітратних енергоконденсованих систем (ЕКС) та промислових вибухових речовин для гірничодобувної галузі. Показано, що існуючі методи оцінки працездатності та ефективності застосування ЕКС не враховують повноту реалізації потенційної енергії вибуху. За результатами досліджень запропонована нова методика оцінки ефективності та відносної працездатності вибухових матеріалів. Останнє дозволило розробити нові вискоефективні безтротилкові емульсійні ВР, які за своїми параметрами бризантності та фугасності дозволяють повністю замінити тротилвмісні патронувані ВР, що використовуються в підземних рудниках України; створити новий підхід до проектування паспортів буропідливних робіт із застосуванням емульсійних наливних та патрунованих ЕКС.

У прийнятій конференцією постанові було відмічено високий науковий рівень доповідей, широта їх тематики і активна участь молодих дослідників. На майбутнє рекомендовано інтенсифікувати фундаментальні і прикладні дослідження в галузі неорганічної хімії у таких пріоритетних напрямках:

— сучасна координаційна та біокоординаційна хімія — розробка або розвиток нових підходів до одержання комплексів різної будови і складу, вивчення природи хімічного зв'язування і самоорганізації у координаційних сполуках, створення нових сполук із заданими властивостями; одержання сполук для застосування у

промисловості, біології, медицині, народному господарстві тощо;

— фізико-неорганічна хімія, нанохімія та хімія твердого тіла; синтез та дослідження нових типів сполук із заданою структурою з метою створення функціональних матеріалів для нової техніки, отримання нанопродуктів, тонких та товстих плівок, багатошарових структур, надпровідних і напівпровідних матеріалів, удосконалення технологій вирощування монокристалів.

Рекомендовано приділяти максимальну увагу сучасним нано-, біоекологічним технологіям, проблемам захисту довкілля, створенню екологічних, мало затратних і енергозберігаючих технологій, дослідженням, що мають на меті прикладну спрямованість і впровадження у виробництво; брати участь у міжнародних комплексних програмах, зміцнювати творчі контакти, співпрацю та кооперацію між науковцями різних регіонів, фахівцями різних галузей науки і техніки; сприяти більш активній участі молоді у розвитку науки в Україні.

На завершення конференції Оргкомітет підготував сертифікати всім присутнім учасникам конференції, а також нагородив грамотами і дипломами різного ступеня вісім авторів кращих стендових доповідей: Є.С.Іванцову, К.О.Куделко, К.П.Шумило, Ю.С.Бойка, О.В.Величко, В.М.Лазована, К.В.Борисову, О.А.Чебаненку.

Оргкомітет висловив вдячність керівництву та співробітникам кафедри неорганічної хімії ДВНЗ “УДХТУ”, усім членам локального оргкомітету за чудово організовану роботу конференції.

Л. Коваль

Індекс 74495

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ, том 84, № 9–10, 2018

ISSN 0041—6045. Укр. хім. журн. 2018. Т. 84. № 9–10. 1–112

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
В.І. ПЕХНЬО

Заступники головного редактора
Р.Є. ГЛАДИШЕВСЬКИЙ
Г. Я. КОЛБАСОВ

Наукові редактори
А.І. ВОВК
А.О. ОМЕЛЬЧУК

Відповідальний секретар
Л. М. КУЛАГІНА

В. П. АНТОНОВИЧ
В. Б. АРІОН
А. Г. БІЛОУС
Л. О. БЄЛЯКОВА
В. В. БОНЬ
В. В. БРЕЙ
О. О. БРОВКО
А. В. ГРАФОВ
Ю. С. ДЗЯЗЬКО
В. І. КАЛЬЧЕНКО
М. Т. КАРТЕЛЬ
В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ
С. В. МИХАЛОВСЬКИЙ
М. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
В. М. НЕМИКІН
В. М. ОГЕНКО
М. С. СЛОБОДЯНИК
ТАН ДЗЯНГО
І. О. ФРИЦЬКИЙ
В. Я. ЧЕРНІЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адреса редакції:
Україна, 03142, Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Т е л е ф о н: (044) 225 30 21; ф а к с: (044) 225 15 16; e-m a i l: journal@ionc.kiev.ua

Свідоцтво про державну реєстрацію — серія КВ № 23437–13277 ПР, видане 22.06.2018

Оригінал-макет для прямого репродукування підготовано в редакції

Редактор П.А. ЄРЕМЕНКО, комп'ютерна верстка В.П. МАЛИЦЬКА

Здано до друку 20.11.2018. Формат 84x108/16. Папір офсетний. Друк офсетний. Наклад 100 прим.

МПП "Ліно". 03179, Київ-179, вул. Котельникова, 95