

## Проблеми хімії гетерогенних координаційних та гібридних систем і матеріалів Сесія наукових рад НАН України з проблем “Неорганічна хімія” та „Електрохімія”

16 листопада 2010 року в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (ІЗНХ) відбулася сесія наукових рад з проблем “Неорганічна хімія” та „Електрохімія”, приурочена до 75-річчя академіка С.В. Волкова. У роботі сесії взяли участь більше 120 науковців, у тому числі 12 академіків та 12 членів-кореспондентів НАН України, 50 професорів — представників вищої школи та НАН України з Києва, Харкова, Одеси, Львова, Донецька, Дніпропетровська, Сімферополя, Полтави, Чернівців, професори з Росії, а також багато учнів та представників наукової школи С.В. Волкова.

Сесія, що була присвячена проблемам хімії гетерогенних координаційних і гібридних систем і матеріалів, розпочалася доповіддю С.В. Волкова „От классической физической химии неорганических соединений к современной физико-неорганической химии”. Останнім часом С.В. Волков активно розвиває нові концепції у фізико-неорганічній хімії, які базуються на принципах утворення гетерогенних гібридних комплексів у конденсованих фазах у різних процесах — сорбції, екстракції, каталізу, електрохімічних, CVD та інших. Доповідь у повному обсязі надрукована в цьому номері журналу.

В обговоренні проблемної тематики взяли участь: академік НАН України А.Г. Білоус, члени-кореспонденти НАН України А.О. Омельчук, В.В. Павлішук, В.І. Пехньо та згадані нижче професори. Їх виступи присвячені різним аспектам і напрямам фізико-неорганічної хімії — хімії координаційних сполук, нано- та супрамолекулярної хімії, хімії твердого тіла, одержанню перспективних функціональних гібридних матеріалів, електрохімічним питанням. Наукова цінність виконаних досліджень українських учених для розвитку координаційної хімії, нанохімії, створення композитних матеріалів, вирішення задач енергетики і екології, медицини, біології тощо доволі значуща.

Для широкого кола хіміків-неорганіків, що займаються розробкою і вдосконаленням функціональних матеріалів, кінцевою метою має бути не синтез хімічних сполук, а створення на їх основі матеріалів з певним комплексом структурно-чутливих властивостей. Цими словами розпочав свій виступ А.Г. Білоус (ІЗНХ), темою якого були мультифероїки. На сьогодні це одна із самих “гарячих” тем хімії і фізики сегнетоелектричних і магнітних матеріалів. Мультифероїки — матеріали, в яких одночасно проявляються сегнетоелектричні та магнітні властивості, завдяки чому можна керувати електричним полем магнітними властивостями і навпаки. Про можливість існування речовин, молекули яких мають одночасно електричні та магнітні диполі, було відомо вже давно. А.Г. Бі-

лоус навіть приклади матеріалів і композитних структур, в яких проявляються подібні властивості, ознайомив присутніх з тенденціями розвитку досліджень мультифероїків у світі. Розповів про результати досліджень відділу хімії твердого тіла, що він очолює, вивчення лівосторонніх середовищ і мультифероїків на основі оксидних систем, а саме про можливість створення нових пристроїв магнітоелектроніки і шляхи покращення їх характеристик.

Енергозабезпечення та захист довкілля є самими актуальними проблемами сьогодення. Про використання іонних розплавів в якості реакційних середовищ для вирішення даних проблем розповів А.О. Омельчук. Привабливі перспективи в області енергозбереження відкриває створення ядерних реакторів нового покоління, що запрацюють на розплавлено-солевих паливних композиціях і можуть стати екологічно чистими і безпечними. Недаремно наукова спільнота розробила глобальний міжнародний проект — A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, суттєвий внесок у реалізацію якого зробили вчені ННЦ Харківського фізико-технічного інституту та ІЗНХ НАНУ. На спеціально створеному стенді досліджено вплив потужності опромінення, складу фторидного розплаву (носія ядерного палива) та тривалості контакту на корозійну стійкість конструкційних матеріалів. Вченими ІЗНХ при безпосередній участі С.В. Волкова запропоновані шляхи підвищення ефективності енергетичного потенціалу діючих атомних та теплових електростанцій шляхом використання електролізу перегрітої водяної пари для електролітичного одержання водню із гідратованих гідроксидних розплавів. Було показано, що іонні розплави є перспективними для акумулювання та перетворення енергії Сонця в електричну, для прямого окиснення вугілля з одержанням електроенергії та твердих побутових відходів з отриманням синтез-газу, інших цінних сполук для хімічного синтезу. В останньому випадку іонні розплави виконують функції не лише реакційного середовища, але й каталізаторів. Фундаментальні результати досліджень в галузі каталітичного окиснення органічних сполук були отримані саме в ІЗНХ під керівництвом академіка НАН України С.В. Волкова.

Одержанню нових комплексних сполук і особливо дослідженню їх функціональних властивостей було присвячено виступ В.І. Пехньо. Увагу учасників сесії зосереджено на актуальній темі зменшення втрат енергії та шкідливого навантаження у процесах тертя та пошуку нових мастильних матеріалів. У результаті досліджень, що ведуться в ІЗНХ останніми роками, синтезовані нові координаційні сполуки міді з β-дикарбонільними лігандами та молібдену з гідрок-

самовими кислотами, вивчені їх будова, спектрально-структурні характеристики, протизносні та антифрикційні властивості. Отримані координаційні сполуки молібдену і міді запропоновано в якості присадок до ефірів рослинних масил, що забезпечує у процесах тертя формування на металевих поверхнях наночастинок з покращеними протизносними властивостями.

У виступі В.В. Павліщука (ІФХ ім. Л.В. Писаржевського НАН України) значна увага була приділена принципам фізико-неорганічної хімії, що були закладені і розвинуті С.В. Волковим і знайшли подальший розвиток у працях вітчизняних і зарубіжних дослідників. Наразі особливу цікавість для групи науковців, якими керує В.В. Павліщук, представляють останні праці школи академіка С.В. Волкова, присвячені координаційній хімії процесів, що перебігають у гетерофазних системах. Запропоновані підходи дозволяють описати утворення гомо- і гетерополядерних координаційних сполук у твердому стані як продукт гетерофазної взаємодії зародку монокристалу з реагентами, що знаходяться в розчині — тобто зародок монокристалу виступає як повноправний учасник хімічної взаємодії, в результаті якої утворюється складний полядерний каркас. Плідні ідеї, пропозиції і доброзичливі зауваження, які висловлював С.В. Волков автору виступу під час опонування його дисертацій, виступів на конференціях і в бесідах, справили значний вплив на його дослідження.

Підтримуючи обговорення заданої тематики, професор І.О. Фрицький (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) у своєму виступі звернув увагу на створення нових гібридних біфункціональних наноматеріалів, основаних на двохшарових наночастинок типу ядро—оболонка. Вони складаються з двох (або більше) матеріалів, кожен з яких виконує певну функцію. Головним у створенні таких об'єктів є поступове формування кожного шару необхідного матеріалу. З введенням другого матеріалу у склад наночастинок стає можливою функціоналізація при створенні частинок — флуоресцентних маркерів, носіїв ліків, їх захист від факторів навколишнього середовища, магнітне видалення наночастинок з розчину. Цей підхід було використано для захисту від окиснення частинок комплексів заліза (II) із спіновим переходом. Через помітну чутливість сполук заліза (II) до окиснення були отримані моно- та багатоядерні наночастинок, де функцію ядра виконує бістабільний, саме гібридний матеріал, а ззовні він захищений оболонкою полімеру. У доповіді були розглянуті властивості одержаних гібридних біфункціональних наноматеріалів та перспективи їх практичного застосування.

Спіновий обмін через вуглеводневий спейсер — міф чи реальність? Таким запитанням розпочав свій виступ професор В.Ф. Шульгін (Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського). Для відповіді на це питання були проаналізовані особливо-

сті будови спейсерованих біядерних комплексів міді (II) на основі ацилгідрозонів дикарбонових кислот — сполук, що містять два катіони металу, координаційні поліедри яких зв'язані аліфатичним містком (спейсером), та дані досліджень методами магнетохімії (полікристалічні зразки) і спектроскопії ЕПР (рідкі розчини). Одержані результати знайдуть використання при синтезі нових координаційних сполук із передбаченими магнітними, каталітичними властивостями.

У доповіді професора Ю.В. Коровіна (ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України) були розглянуті типи гетероядерних лантанідвмісних комплексних сполук з макроциклічними лігандами (біядерні лантанід-лантанідні комплекси, гетероядерні сполуки з калікс-[4]-арен-порфіринами, лантанід-фталокіаніни, поліфлуоресцентні зонди, наносполуки на основі гетероядерних Ln-комплексів), вивчені їх спектри люмінесценції, представлені структури, схематичні формули наноструктурних агрегатів і наносполук. Синтезовані гетероядерні комплексні сполуки можуть виявитися перспективними з точки зору їх функціональності — створення на їх основі гібридних наноматеріалів біомедичного та спеціального призначення.

Виступ, який стосувався взаємодії біядерних кластерів ренію з фосфоліпідами і вищими карбоновими кислотами при формуванні мікрочасток, професор О.В. Штеменко (УДХТУ, Дніпропетровськ) присвятив розгляду питань хімічної взаємодії між компонентами гетерогенної системи фосфоліпід—кластер ренію при утворенні ліпосомних форм, створенню твердих мікрочастинок на основі гібридних систем, застосуванню таких матеріалів у біології та медицині і механізми їх біологічної дії.

Професор Р.С. Гладішевський (ЛНУ ім. І. Франка) ознайомив учасників з останніми науковими роботами з кристалохімії нових халькогенгалогенідних сполук родію та осмію: умови утворення, визначення структур, кристалохімічні закономірності та фізичні властивості сполук. Кристалічні структури розшифровано *ab initio* на основі рентгенівських порошкових дифракційних даних. У структурі сполуки  $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$  можна виділити фрагменти  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ — $2[\text{SeBr}_3]^+$ , а в  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  —  $[\text{Cl}_3\text{Rh}]$ — $\text{Se}_9$ — $[\text{RhCl}_3]$ . У структурах сполук  $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_3\text{Cl}_8$  і  $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$  (лінійний полімер) присутні зв'язки Os—Os, структура  $\text{OsS}_{1.18}\text{Se}_{0.82}$  належить до типу марказиту.

Професор Є.П. Ковальчук (ЛНУ ім. І. Франка) запропонував тему — „Функціоналізація поверхні твердих тіл”, де йшлося про модифікацію поверхні нанорозмірних частинок срібла 2-,3-,4-тіоанілінами. Методом електрохімічної десорбції визначено ступінь покриття і оцінена латеральна взаємодія хемосорбованих частинок на поверхні масивного срібла. Розглянута стратегія модифікації поверхні металів і вуглецю хімічним та електрохімічним відновленням катіонів фенілдіазонію, дана порівняльна характеристика поверхневих шарів.

Складні оксиди зі структурою перовскіту (титанати, цирконати) широко використовуються як матеріали з особливими діелектричними властивостями (сегнето-, п'єзоелектрики, конденсатори). Результати вивчення різними методами (ДТА, ІКС, РФА і РФС) термодеструкції оксалатних прекурсорів синтезу оксидів перовскітового сімейства ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  і  $\text{PbZrO}_3$ ), які є основою багатьох матеріалів з особливими діелектричними і напівпровідниковими властивостями, були розглянуті у доповіді В.В. Приседського і В.М. Погибка (ДНТУ, НТЦ "Реактив-електрон" НАНУ). Встановлено склади рентгеноаморфних проміжних продуктів і показано, що термодеструкція відбувається за розгалуженими паралельними механізмами, частина з яких веде до низькотемпературного синтезу нанодисперсних перовскітів. Розроблено метод отримання нанодисперсних порошків і компактних наноструктурних матеріалів, який дозволяє знизити на 300–350 °С температуру спікання і підвищити електрофізичні параметри у порівнянні з керамічною технологією.

Проблема створення та оптимізації термоелектричних матеріалів сьогодні вирішується шляхом хімічного дизайну, тобто варіюванням складу та будови сполук, виходячи з характеру фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах. На прикладі систем  $\text{TI}-\text{B}^{\text{IV,V}}-\text{C}^{\text{VI}}$  (де  $\text{B}^{\text{IV,V}}$  — Sn, Pb, Bi;  $\text{C}^{\text{VI}}$  — Se, Te) професором І.Є. Барчієм (УжНУ) проілюстровано нові підходи щодо пошуку термоелектричних матеріалів на основі тернарних сполук та їх твердих розчинів, конструкційних матеріалів на основі евтектичних сумішей, проаналізовано зміну характеру типу хімічного зв'язку від бінарних сполук до тернарних, а також при переходах  $\text{Sn}^{+4} \rightarrow \text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Pb}^{+2}$ , механізм формування твердих розчинів і їх вплив на термоелектричні параметри матеріалів.

Доповідь професора Ю.В. Холина (ХНУ ім. В.Н. Каразіна) присвячена впливу ефектів кооперативності на рівноваги сорбції та іонного обміну, що відбуваються на поверхні гібридних матеріалів, а також прийомом обробки експериментальних ізотерм сорбції та іонного обміну, що дозволяють виявити ефекти кооперативності та вказати їх характер (позитивна чи негативна кооперативність). Ефективним засобом кількісної характеристики цих ефектів є модель полідентатного зв'язування, застосування якої показано на прикладах сорбції хлоридів низки металів силсесквіоксанами, модифікованими похідними піридинієвих солей та етилендіаміну.

Електрохімічну поведінку гетероядерних комплексів у процесах сплавотворення плідно вивчають у НТУУ "ХПІ". У представленому професорами М.Д. Сахненко та М.В. Вєдь матеріалі розглянута проблема врахування впливу гетероядерних комплексів на формування маршрутів електрохімічних реакцій та кінетику їх перебігу.

Передумовами іонних рівноваг у розчинах електролітів є природа сплавотвірних елементів, один з яких входить до складу катіонного комплексу, а інший — до оксометалату (оксоаніону). Типовим прикладом може стати гальванохімія подвійних або багатокомпонентних сплавів вольфраму з металами рідини феруму, розмаїття функціональних властивостей яких привертає увагу як науковців, так і виробників.

Експериментальний матеріал професора Ф.Й. Данилова (УДХТУ) стосувався явища компенсаційного ефекту в електродних процесах з адсорбційною природою поляризації. Температурно-кінетичні дослідження електродних процесів, що протікають в умовах фіксованої адсорбції електроннеактивних органічних речовин, дозволили кількісно оцінити зміни основних активіаційних параметрів. Виявлено фундаментальний взаємозв'язок ентальпії активації і предекспоненціального множника, який названо компенсаційним ефектом. Наслідком цього ефекту є перетин ареніусівських залежностей при так званій критичній температурі, коли можливе звернення інгібуючої дії адсорбції ПАР на кінетику електродних реакцій. Аналіз літературних даних показав, що подібні явища спостерігаються не тільки в електрохімічних, але й гетерогенно-каталітичних та деяких інших системах.

Поза програмою сесії наші гості — директор Інституту високотемпературної електрохімії Уральського відділення РАН професор Ю.П. Зайков та професор В.А. Хохлов ознайомили присутніх з діяльністю інституту в межах основного наукового напрямку — високотемпературної фізичної хімії та електрохімії розплавлених і твердих електролітів. Інститут вирішує фундаментальні проблеми, серед яких: синтез, структура, фізико-хімічні властивості електролітів, іонно-електронних провідників, електродних і комутуючих матеріалів; будова і властивості міжфазних кордонів електролітів з металами, неметалевими матеріалами і газами; термодинаміка та кінетика електрохімічних процесів; електрохімічні джерела струму і способи перетворення енергії; ресурсозберігаючі та екологічно безпечні електрохімічні технології одержання, рафінування, захисту металів, переробки природної і техногенної сировини, включаючи ядерні матеріали.

Учасники сесії та гості тепло привітали академіка С.В. Волкова з ювілеєм, побажали йому міцного здоров'я і творчого довголіття для здійснення всіх планів і наукових задумів. Завершуючи сесію, він дав високу оцінку представленим доповідям та побажав усім науковим колективам і окремим науковцям чіткіше усвідомлювати, що гетерогенна гетерофазна координаційна хімія — це функціональний шлях розвитку хімічної науки і, зокрема, пріоритетних напрямів фізико-неорганічної та нанохімії: координаційної хімії, хімії твердого тіла, хімії метастабільного стану (нано- та інш.), особливо чистих речовин, „green“-хімії тощо.

*Л. Коваль, Т. Глуцук*