



003492780

*На правах рукописи*

***Цокур Марина Николаевна***

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ  
СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II), ЖЕЛЕЗА (III) И  
НЕОДИМА (III) С НЕКОТОРЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

**Специальность 02.00.01 – неорганическая химия**

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар 2009

Работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и  
информационно-вычислительных технологий в химии  
ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет»


- Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
Зеленов Валерий Игоревич
- Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
Боковинова Татьяна Николаевна  
доктор химических наук, профессор  
Доценко Сергей Павлович
- Ведущая организация:** Южный федеральный университет,  
г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «25» декабря 2009 г. в 14-00 часов в ауд. 231 на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан «25» ноября 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



Ф.А. Колоколов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Развитие координационной химии на современном этапе направлено не только на разработку методов синтеза и получение новых веществ, но и на модификацию уже широко применяемых методов получения комплексных соединений. Одним из перспективных методов синтеза комплексных соединений является электрохимический метод, имеющий ряд преимуществ перед классическими методами синтеза, так, например, использование в электрохимических реакциях в качестве реагентов металлов в свободном виде, а не их соединений, включающих атомы посторонних элементов, позволяет избежать загрязнения конечного продукта. Так как электрохимические процессы в основном идут в одну стадию, то они легко поддаются регулировке, что позволяет получать координационные соединения, которые нельзя синтезировать другими методами.

Наиболее часто используемым является электрохимический метод синтеза при постоянном токе, имеющий существенный недостаток, связанный с адгезией образующегося комплексного соединения к поверхности электрода и, как следствие, невозможностью дальнейшего проведения электрохимического синтеза. Для решения вышеуказанных проблем можно использовать электрохимический синтез с применением импульсного тока переменной скважности (прямоугольноимпульсного биполярного сигнала переменной скважности), что позволяет проводить процессы синтеза в заданных условиях: менять время катодного и анодного импульса в пределах 1 мс – 10 с, сохраняя соотношение между указанными величинами от 1:1 до 1:10.

В настоящей работе объектами исследования являются комплексные соединения меди (II), железа (III) и неодима (III) с биологически активными карбоксилатными лигандами (салициловой, никотиновой, бензойной, фталевой, яблочной кислотами), которые могут проявлять синергизм, так как металлы, используемые в качестве комплексообразователей, являются «металлами жизни».

Большинство процессов, протекающих в биологических системах, включает в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами, поэтому особый интерес представляет получение и исследование строения смешаннолигандных комплексных соединений. Необходимо также отметить усиление синергизма в смешаннолигандных комплексных соединениях меди (II) содержащих два биоактивных лиганда (салициловая, никотиновая, бензойная кислоты).

Гетерометаллические комплексные соединения карбоновых кислот с редкоземельными металлами и железом (III) могут применяться в качестве лекарственных препаратов при онкологических заболеваниях, иммунодефиците и заболеваниях крови. Также путем пиролиза этих соединений возможно получение смешанных оксидов железа (III) и неодима (III) определенной структуры, которые широко используются в современной технике для записи и хранения информации, в микроволновых устройствах, в качестве датчиков

сенсорных устройств, катализаторов различных окислительно-восстановительных реакций.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темой научно-исследовательской работы кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Кубанского государственного университета «Координационные соединения и материалы на их основе».

**Цель и задачи работы:** Целью настоящей работы является получение модифицированным электрохимическим методом синтеза смешаннолигандных комплексных соединений меди (II) с рядом карбоновых кислот (салициловой (HSal), никотиновой (HNic), бензойной (HBen)) и пиридином (Py), гетерометаллических комплексных соединений железа (III) и неодима (III) с фталевой (H<sub>2</sub>Ftal) и яблочной (H<sub>2</sub>Mal) кислотами, установление их состава и строения.

В связи с указанной целью были поставлены и решены следующие задачи:

1. Определить оптимальные параметры процесса электрохимического синтеза (изменение плотности тока в ходе процесса, влияние методики синтеза на выход по току, подбор оптимального времени и скважности импульсов) при использовании постоянного и импульсного токов.
2. Синтезировать электрохимическим методом с применением импульсного тока переменной скважности смешаннолигандные комплексные соединения меди (II) с бензойной, никотиновой, салициловой кислотами и пиридином; гетерометаллические комплексные соединения железа (III) и неодима (III) с яблочной и фталевой кислотами.
3. Установить состав и предполагаемое строение полученных комплексных соединений методами ИК и ЭПР спектроскопии, рентгенофазового и термogravиметрического анализов.
4. Изучить продукты сжигания гетероядерного фталата и малата неодима (III) и железа (III), установить структуру и состав образовавшихся оксидов.

**Научная новизна.**

1. Впервые для получения комплексных соединений электрохимическим методом синтеза предложено и апробировано использование импульсного тока переменной скважности, позволяющего повысить выход конечного продукта и избежать процесса адгезии комплексного соединения к поверхности электрода.
2. Изучено влияние ряда факторов (плотность тока, времени и скважность импульсов) на выход конечного продукта при электрохимическом синтезе; на основании этого были предложены оптимальные параметры синтеза данных соединений.
3. Впервые электрохимическим методом синтеза с применением импульсного тока переменной скважности получены бинарные и смешаннолигандные координационные соединения меди (II) с бензойной, никотиновой, салициловой, фталевой кислотами и пиридином;

моноядерные и гетерометаллические координационные соединения железа (III) и неодима (III) с яблочной и фталевой кислотами.

4. Для полученных соединений по данным ИК спектроскопии определен способ координации карбоновых кислот.
5. По данным ЭПР спектров установлена геометрия координационного узла в бинарных и смешаннолигандных комплексных соединениях меди (II) с бензойной, никотиновой, салициловой, фталевой кислотами и пиридином.
6. Из гетерометаллических комплексных соединений железа (III) и неодима (III) путем пиролиза получены смешанные оксиды состава  $\text{FeNdO}_3$  со структурой перовскита.

**Практическая значимость работы.** Оптимизированная методика электрохимического синтеза с применением импульсного тока переменной скважности может быть использована в будущем для синтеза других координационных соединений d- и f-элементов.

Полученные в результате работы данные: зависимости плотностей тока от времени синтеза, выхода по току от условий синтеза и другие параметры процесса синтеза могут применяться исследователями, работающими в области электрохимического синтеза координационных соединений d- и f-элементов.

Предложен способ получения прекурсоров сложных оксидов со структурой перовскита, имеющих широкое практическое применение в современной технике для записи и хранения информации, в микроволновых устройствах, в качестве датчиков сенсорных устройств, катализаторов различных окислительно-восстановительных реакций.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на: XVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина, г. Екатеринбург, 2006 г.; Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых ученых», г. Астрахань, 2006 г.; Тринадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, г. Таганрог, 2007 г.; Всероссийской конференции с международным интернет – участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии», г. Ижевск, 2007 г.; VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2007 г.; XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, г. Одесса, 2007 г.; конференциях грантодержателей регионального конкурса Краснодарского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края «ЮГ РОССИИ» «Вклад фундаментальных исследований в развитие современной инновационной экономики Краснодарского края», г. Краснодар, 2006-2008 гг.; школе-семинаре «Организация патентно-информационных исследований на разных стадиях НИР и ОКР», г. Краснодар, 2009 г.

**Публикации.** Основное содержание работы нашло отражение в 28 публикациях, в том числе в 8 статьях и 2 патентах.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (217 наименований). Работа изложена на 123 страницах, включает 13 рисунков и 12 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи, определена научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных по электрохимическому синтезу известных к настоящему моменту координационных соединений некоторых d и f-элементов с карбоксил- и карбонилсодержащими лигандами, рассмотрены преимущества электрохимического синтеза перед традиционными методами получения комплексных соединений. Приведены результаты анализа применяемой аппаратуры и режимов работы при синтезе, используемых растворителей и фоновых электролитов. Дана характеристика функциональных групп используемых в работе лигандов, как металлсвязывающих центров d- и f-элементов. Приведены возможные основные области практического применения комплексных соединений d и f-металлов с кислородосодержащими лигандами. Обсуждены возможные физико-химические методы исследования комплексных соединений в растворе и твердой фазе. Описано применение продуктов пиролиза гетероядерных координационных соединений в высокотехнологичных процессах.

**Во второй главе** описаны используемые методы синтеза гомо- и гетероядерных фталатов и малатов неодима (III) и железа (III), а также комплексных соединений меди (II) с некоторыми ароматическими карбоновыми кислотами: салициловой, никотиновой, бензойной, фталевой и пиридином, в том числе разнолигандных комплексов; методы исследования состава и строения синтезированных комплексных соединений. Представлены блок-схемы установок для проведения синтеза при использовании методики с постоянным и импульсным током, схема двухэлектродной ячейки для электрохимического синтеза.

**В третьей главе** представлено обсуждение результатов электрохимического синтеза полученных комплексных соединений. Приведены и обсуждены результаты физико-химического изучения синтезированных координационных соединений: состав полученных веществ (СНН – анализ, УФ спектроскопия, метод ионного обмена, комплексонометрическое титрование) и строение ИК и ЭПР спектроскопия, термогравиметрия и рентгенофазовый анализ).

# 1. Электрохимический синтез координационных соединений меди (II), железа (III) и неодима (III) с карбоксилатными лигандами.

Электрохимические синтезы координационных соединений проводились при 25 °С в двухэлектродной ячейке (рисунок 1), снабженной термостатирующей рубашкой и трубкой для продувки раствора воздухом в целях доокисления металла.

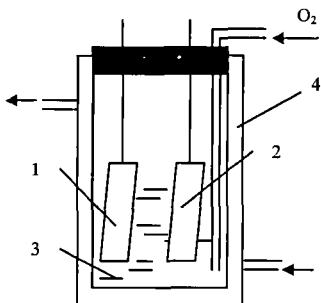


Рисунок 1 - Схема двухэлектродной ячейки для электрохимического синтеза: 1,2-электроды, 3-раствор электролита, 4-рубашка термостата

Электрохимический синтез координационных соединений проводили в насыщенном спиртовом растворе лиганда или смеси лигандов в соотношении 1:1 (в случае с никотиновой кислотой, которая хорошо растворима в воде, использовали водный раствор), с добавлением хлорида лития в качестве фонового электролита. В качестве электродов использовались медные пластины или спрессованные железные таблетки (железо восстановленное 00). При получении гетероядерных координационных соединений железа (III) и неодима (III) в раствор вводили добавки хлорида неодима (III).

На первом этапе проводили электрохимические синтезы при постоянном токе. По результатам пробных синтезов была определена начальная плотность электрического тока поступающего на электроды, при которой не происходит осаждение материала электрода вместе с комплексным соединением, которая составила для меди - 6-8 мА/см<sup>2</sup>, для железа - 18-20 мА/см<sup>2</sup>.

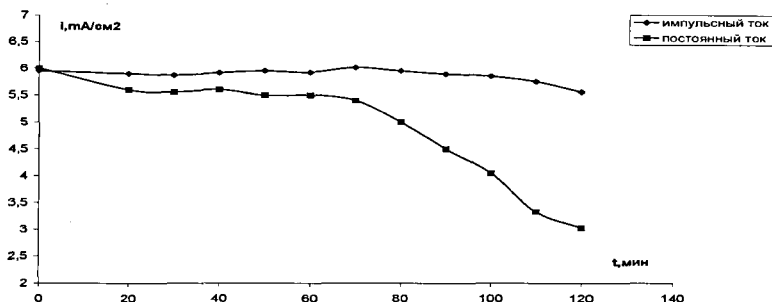


Рисунок 2 - Зависимость плотности анодного тока от времени синтеза фталата меди (II)

При электрохимическом синтезе с постоянным током через 70-90 минут (рисунок 2) наблюдается падение плотности тока из-за солевой поляризации - образования на поверхности электрода плотного слоя осадка, оседающего в виде пленки на электроде и мешающего дальнейшему транспорту вещества к его поверхности. Выход по току является достаточно высоким, однако процесс приходится вести в периодическом режиме из-за необходимости очистки поверхности электрода.

Для предотвращения адгезии комплексного соединения к поверхности электродов, наблюдающейся при постоянном токе, установку модифицировали, применив специальную приставку, преобразующую постоянный ток в биполярный прямоугольноимпульсный сигнал. Растворители, фоновый электролит и другие условия синтеза при использовании методики с импульсным током были такие же, как и в случае с постоянным током.

Как показывает зависимость плотности тока от времени синтеза фталата меди (II) (рисунок 2), при использовании методики с импульсным током, в течение двух часов практически не происходит изменение плотности тока. Это объясняется очисткой поверхности электродов вследствие использования прямоугольноимпульсного биполярного сигнала переменной скважности, в то время как при использовании методики с постоянным током уже после 70 минут синтеза плотность тока начинает резко падать и к 110 минутам электрохимического синтеза достигает порогового значения, при котором невозможно проведение синтеза.

Одним из определяющих факторов при электрохимическом синтезе координационных соединений с применением импульсного тока является соотношения времени прямого и обратного импульсов. Нами исследовалась зависимость выхода продукта от времени импульсов подаваемых на электроды (таблица 1).

Таблица 1 - Зависимость выхода по току от времени импульсов при синтезе бензоата меди (II)

Время обратного : время прямого импульса, с	Скважность процесса*	Выход по току, %
1:10	1,1	34,04
5:10	1,5	39,21
5:5	2	93,20
10:5	3	24,10
10:10	2	23,79

\*Скважность- это один из классификационных признаков импульсных систем, определяющий отношение периода следования (повторения) импульсов одной последовательности к их длительности.

Из таблицы 1 видно, что максимальный выход продукта наблюдался при соотношении времени прямого и обратного импульсов 5 с : 5 с.



На следующем этапе определяли оптимальную начальную плотность электрического тока поступающего на электроды, при которой наблюдается максимальный выход продукта. Полученные значения составляют для меди - 6 мА/см<sup>2</sup>, для железа - 20 мА/см<sup>2</sup>.

Для сравнения двух методик получения координационных соединений кулонометрически определяли количество электричества, прошедшее через ячейку в течение определенного времени. Для обеспечения равных условий при использовании импульсного тока применялся диодный мост. Затем по полученным данным рассчитывали выход по току. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Условия и соответствующие им выходы по току электрохимического синтеза комплексных соединений меди (II) (время синтеза 2 часа)

Лиганд	Фоновый электролит, растворитель	Методика с постоянным током		Методика с импульсным током	
		Диапазон плотности электрического тока, мА/см <sup>2</sup>	Выход по току, %	Диапазон плотности электрического тока, мА/см <sup>2</sup>	Выход по току, %
HNic	LiCl, H <sub>2</sub> O	6,10-0,20	67,69	5,7-6,0	91,23
H <sub>2</sub> Ftal	LiCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6,00-3,03	53,45	5,7-6,1	89,67
HBen	LiCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6,20-0,40	68,03	6,0-6,2	93,20
HSal	LiCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6,19-3,86	65,18	5,9-6,0	87,03

Как видно из таблицы 2 значения выхода по току при импульсном режиме синтеза координационных соединений больше чем при постоянном токе. Это можно объяснить тем, что при электрохимическом синтезе с импульсным током выход по току остается практически постоянным во времени (ток обратной полярности предотвращает адгезию комплексного соединения к поверхности электродов). В то время как при синтезе с постоянным током он высок только в начале процесса, а затем быстро снижается из-за образования поверхностной пленки, препятствующей подходу к поверхности металла новых молекул лиганда и выходу из нее в раствор ионов металла, что значительно замедляет процесс и снижает общую электропроводность системы.

Состав комплексных соединений, как показали данные элементного и термогравиметрического анализа, не зависит от способа их получения (импульсный режим или постоянный ток).

На основании данных о составе координационных соединений и литературных данных можно предположить электродные процессы, представленные в таблице 3.

Таблица 3 - Реакции, протекающие при электрохимическом синтезе координационных соединений

На аноде	На катоде	В растворе	Побочные процессы
Синтез бинарных координационных соединений меди (II)			
$\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	$2\text{HL} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{L}^- + \text{H}_2\uparrow$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- \rightarrow \text{CuL}_2$	$\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$
Синтез разнолигандных координационных соединений меди (II)			
$\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	$2\text{HL1} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{L1}^- + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{HL2} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{L2}^- + \text{H}_2\uparrow$	$\text{Cu}^{2+} + \text{L1}^- + \text{L2}^- \rightarrow \text{CuL1L2}$	$\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$
Синтез координационных соединений железа (III)			
$\text{Fe}^0 - 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$2\text{HL} + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{L}^{2-} + \text{H}_2\uparrow$	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{L}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2\text{L}_3$	$\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightarrow \text{FeL}$
Синтез гетероядерных координационных соединений железа(III) и неодима(III)			
$\text{Fe}^0 - 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$2\text{HL} + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{L}^{2-} + \text{H}_2\uparrow$	$\text{Nd}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 3\text{L}^{2-} \rightarrow \text{NdFeL}_3$	$\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightarrow \text{FeL}$ $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{L}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2\text{L}_3$ $2\text{Nd}^{3+} + 3\text{L}^{2-} \rightarrow \text{Nd}_2\text{L}_3$

## 2. Исследование полученных комплексных соединений методами ИК, ЭПР спектроскопии и термогравиметрии.

Для определения структуры всех полученных комплексных соединений были использованы несколько физико-химических методов исследования. По данным ИК спектроскопии определялись функциональные группы лигандов, участвующих в координации с металлом, а по данным метода ЭПР - геометрия координационного полиэдра. Данные термогравиметрии использовались для определения расположения молекул растворителя во внутренней или внешней координационной сфере. Сочетание этих трех методов позволяет с достаточной точностью описать структуру координационного соединения.

В используемых лигандах координирующей способностью обладают карбоксильная, гидроксильная группы, а также атом азота пиридинового кольца. В связи с этим при анализе ИК спектров особое внимание уделялось характеристическим полосам поглощения вышеуказанных групп.

Для карбоксильной группы характерна группа слабых полос поглощения в области 2500-2800  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к  $\nu(\text{OH})$  связанных в димеры карбоновых кислот, и сильная полоса поглощения, относящаяся к  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в области 1700  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах комплексных соединений эти полосы исчезают и появляются полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний ионизированной карбоксильной группы в области 1560-1600  $\text{см}^{-1}$  и 1400  $\text{см}^{-1}$  соответственно, что говорит о координации карбоксильных групп лигандов с атомами металлов.

Анализ ИК спектров бинарных комплексных соединений меди (II) и соответствующих лигандов приведен в таблице 4. Для определения дентатности и степени ионности-ковалентности связи M-L широко используется разность  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$ . Как показали результаты

сравнения значений  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  полученных веществ с литературными данными в исследуемых комплексных соединениях карбоксильная группа координирована бидентатно, так как значение  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  для комплексов во всех случаях менее  $200 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 4 - Характеристичные полосы поглощения в ИК спектрах карбоновых кислот и их комплексных соединений с медью (II)

Отнесение/ соединение	Волновое число, $\text{см}^{-1}$						
	HNic	CuNic <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> Ftal	CuFtal·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	HBen	CuBen <sub>2</sub> ·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	HSal
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	1595	-	1597	-	1562	-
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-	1425	-	1448	-	1408	-
$\Delta\nu$	-	170	-	149	-	154	-
$\nu(\text{OH})$	3400	3429	3374	3427	3409	3439	3200
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1717	-	1684	-	1685	-	1660
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1417	-	1404	-	1425	-	1385
$\delta(\text{OCO})$	811	850	831	868	935	933	895

В ИК спектрах комплексных соединений никотиновой кислоты с медью (II) интенсивные полосы поглощения при  $1483 \text{ см}^{-1}$  и  $1596 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{N})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$  никотиновой кислоты, практически не смещаются и расположены при  $1473 \text{ см}^{-1}$  и  $1595 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет сделать вывод об отсутствии координации по атому азота пиридинового кольца.

В ИК спектре фталата меди (II) отсутствие полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  указывает на связывание всех карбоксильных групп многоосновной кислоты металлом, а наличие лишь одной полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  при  $1597 \text{ см}^{-1}$  указывает на равноценность всех связанных групп.

Из анализа ЭПР спектров (рисунок 3) следует, что для соединений CuBen<sub>2</sub>·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CuNic<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O спектр инвертирован:  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  (таблица 5), что говорит о нахождении неспаренного электрона на орбитали  $d(z^2)$ , и, следовательно, комплексы имеют структуру, сжатого по одной из осей октаэдра. Такая конфигурация возможна при цис-конфигурации координационного узла.

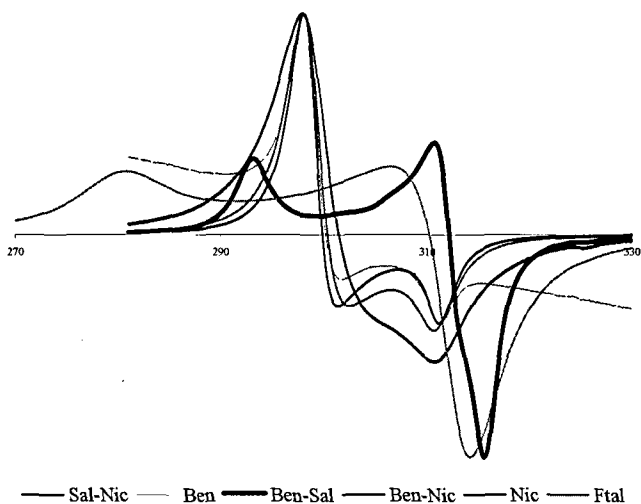
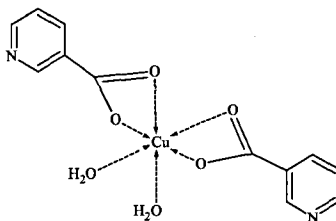


Рисунок 3 - Спектры ЭПР порошков исследуемых комплексных соединений меди (II)

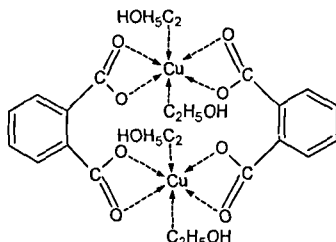
Таблица 5 - Значения параметров спин-гамильтониана для комплексов меди (II)

Соединение	$g_{  }$	$g_{\perp}$
$\text{CuSal}_2 \cdot \text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.0970	-
$\text{CuBen}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.0903	2.1691
$\text{CuFtal} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.3173	2.0882
$\text{CuNic}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.0945	2.1715
$\text{CuBenNic} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.0925	2.1648
$\text{CuSalBen} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.2204	2.0886

Карбоксильная группа при этом бидентатна, атомы кислорода неэквивалентны, причем образующие более короткую связь лежат на одной оси октаэдра, а образующие более длинную связь находятся на одной оси с молекулами растворителя:



В случае комплексов меди (II) с фталевой кислотой типичным является соединение со структурой вытянутого октаэдра и расположением неспаренного электрона на орбитали  $d(x^2-y^2)$ . Следовательно, возможна следующая островами-мостиковая структура координационного узла:

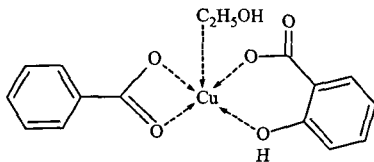


Отнесение полос поглощения в ИК спектрах смешаннолигандных координационных соединений приведено в таблице 6.

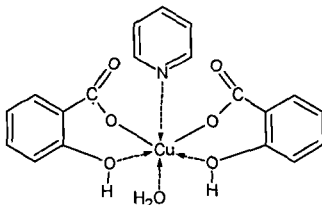
Таблица 6 - Характеристичные полосы поглощения в ИК спектрах смешаннолигандных комплексных соединений меди (II)

Отнесение/ соединение	Волновое число, см <sup>-1</sup>			
	CuNicBen-3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CuNicSal-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CuSalBen-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CuSal <sub>2</sub> Py-H <sub>2</sub> O
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1596	1599	1603	1603
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1458	1423	1450	1454
$\Delta\nu$	138	176	153	149
$\nu(\text{OH})$	3445	3379	3437	3309
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	-	-	-
$\nu(\text{C}-\text{O})$	-	-	-	-
$\delta(\text{OCO})$	850	881	860	895

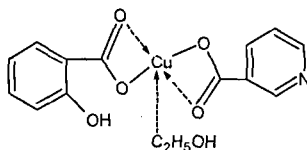
Для синтезированных смешаннолигандных координационных соединений меди (II) с салициловой кислотой существует возможность координации по оксигруппе. Интенсивные полосы поглощения соответствующие деформационным колебаниям оксигруппы в кислоте наблюдаются при 1089 см<sup>-1</sup>. В спектрах смешаннолигандных комплексных соединений CuSal<sub>2</sub>Py-H<sub>2</sub>O и CuSalBen-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH эта полоса смещается соответственно к 1070 см<sup>-1</sup>, что позволяет сделать вывод о участии гидроксогруппы в координации. Анализ ЭПР спектра смешаннолигандного координационного соединения меди (II) с салициловой и бензойной кислотами показал, что структура соединения представляет собой вытянутый октаэдр с расположением неспаренного электрона на орбитали  $d(x^2-y^2)$ . Поэтому возможна следующая структура смешаннолигандного комплекса меди (II) с бензойной и салициловой кислотами:



Согласно литературным данным при наличии молекул пиридина в координационной сфере меди (II) в спектре поглощения проявляются полосы 1579, 1296, 1250, 1089, 760  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям гетероциклического кольца, что и наблюдается в ИК спектре  $\text{CuSal}_2\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, можно предположить следующее строение данного комплексного соединения:



Как уже отмечалось ранее для никотиновой и салициловой кислот возможно два вида координации. Однако, в случае смешаннолигандного координационного соединения меди (II) с салициловой и никотиновой кислотами отсутствие смещения  $\delta(\text{OH})$  свидетельствует о координации только по карбоксильной группе, причем обе эти группы связаны бидентатно. По данным ЭПР спектров  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ , поэтому комплекс имеет структуру сжатого по одной оси октаэдра:



В случае координационного соединения  $\text{CuBenNic}\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  не наблюдается существенных отличий в сравнении с ИК спектрами бинарных комплексов. Спектр ЭПР для него инвертирован, что говорит о том, что неспаренный электрон находится на орбитали  $d(z^2)$ , и, следовательно, комплексы имеют структуру, сжатого по одной из осей октаэдра.

При анализе термограмм смешаннолигандных координационных соединений меди (II) во всех случаях на первом этапе до 200  $^{\circ}\text{C}$  происходит потеря молекул растворителя (этилового спирта), разрушение структуры координационного узла наблюдается в температурном диапазоне 200 – 300  $^{\circ}\text{C}$ , а при более высоких температурах происходит образование соответствующих оксидов (таблица 7).

Таблица 7 - Результаты термогравиметрического анализа смешаннолигандных комплексных соединений меди (II)

T, °C	Ts, °C	ΔH	T, °C	Ts, °C	ΔH
CuSal <sub>2</sub> ·Py·H <sub>2</sub> O			CuBenNic·3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		
65-125	70	>0	140-195	185	>0
185-213	200	>0	195-225	213	>0
214-240	227	>0	225-260	232	>0
240-287	250	>0	260-322	289	>0
287-325	296	>0	324-447	409	>0
325-454	440	>0			
CuSalBen·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			CuNicSal·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		
65-140	80	>0	70-155	100	>0
205-300	260	>0	205-290	260	>0
305-370	320	>0	290-340	305	>0

Комплексообразование железа (III) и неодима (III) в гомоядерных координационных соединениях с дикарбоновыми кислотами происходит при участии двух карбоксильных групп. Об этом свидетельствует то, что полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  исчезает и появляется несколько полос ассиметричных валентных колебаний карбоксил-иона в области 1510-1650  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие двух и более полос показывает, что связанные карбоксильные группы являются неравноценными. В случае гетероядерных малата и фталата неодима (III) и железа (III) также наблюдается смещение и расщепление полос поглощения ассиметричных валентных колебаний, но в спектрах гомоядерных малатов и фталатов эти полосы смещены на 15-40  $\text{cm}^{-1}$  в длинноволновую область.

Таблица 8 - Характеристичные полосы поглощения в ИК спектрах гетерометаллических комплексных соединений железа (III) и неодима (III)

Отнесение / соединение	Волновое число, $\text{cm}^{-1}$						
	Nd <sub>2</sub> Ftal <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> Ftal <sub>3</sub>	NdFeFtal <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Mal	Nd <sub>2</sub> Mal <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> Mal <sub>3</sub>	NdFeMal <sub>3</sub>
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1585, 1604	1589, 1628	1562, 1610	-	1578, 1550	1602, 1525	1563, 1625
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1412	1417	1413, 1385	-	1425	1420	1423, 1398
$\Delta\nu$	173	172	149	-	153	182	140
$\nu(\text{OH})$	3377	3418	3402	3445	3310	3340	3345
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	-	-	1735, 1683	-	-	-
$\nu(\text{C}-\text{O})$	-	-	-	1405	-	-	-
$\delta(\text{OCO})$	920	871	852	965	975	975	975

В ИК-спектре гетерометаллического координационного соединения железа (III) и неодима (III) с фталевой кислотой наблюдаются отличия от спектров соответствующих гомометаллических соединений. Так для гетероядерного соединения две полосы поглощения  $\nu_s(\text{COO}^-)$  при 1413 и 1385  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Подобное расщепление колебаний может свидетельствовать о мостиковом характере связи. Существенные различия спектров гомо- и гетероядерных комплексов подтверждают образование разных комплексных соединений (таблица 8).

При определении количества и характера связывания молекул растворителя наряду с химическими методами анализа использовались результаты термогравиметрического анализа гомо- и гетероядерных фталатов и малатов неодима (III) и железа (III), приведенные в таблице 9.

Термический анализ малата неодима (III) и железа (III) показал, что при 65-230  $^{\circ}\text{C}$   $\text{NdFe}(\text{Mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  теряет кристаллизационную воду, а при температуре около 300-320  $^{\circ}\text{C}$  происходит разрушение самого малат иона, который при 600  $^{\circ}\text{C}$  переходит в смешанный оксид. Процессы связанные с дегидратацией полученных координационных соединений яблочной кислоты сопровождаются эндозффектами, это связано с затратами энергии на разрушение связей комплекса с сольватными молекулами воды, удаление адсорбционной воды начинается уже при температуре 50  $^{\circ}\text{C}$  и продолжается до 100-120  $^{\circ}\text{C}$ . В дальнейшем при повышении температуры происходит удаление прочно связанной координационной воды.

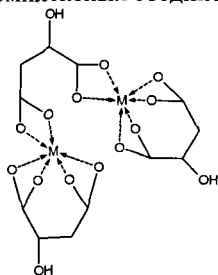
Таблица 9 - Результаты термогравиметрического анализа комплексных соединений яблочной и фталевой кислот

T, $^{\circ}\text{C}$	Ts, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\text{H}$	T, $^{\circ}\text{C}$	Ts, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\text{H}$
$\text{NdFe}(\text{Mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			$\text{NdFe}(\text{Ftal})_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
65-230	95	>0	70-150	100	<0
230-260	246	<0	150-250	190	<0
320-380	342	<0	250-320	300	<0
380-600	561	<0	320-390	380	<0
$\text{Fe}_2(\text{Mal})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			$\text{Fe}_2(\text{Ftal})_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
65-130	100	<0	125-200	180	>0
230-310	300	<0	220-350	305	<0
310-420	380	<0	350-405	365	<0
			490-600	550	>0
$\text{Nd}_2(\text{Mal})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			$\text{Nd}_2(\text{Ftal})_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
70-130	100	>0	120-190	160	>0
245-440	320	<0	320-450	410	<0
440-490	470	<0	450-600	510	<0
490-680	640	<0			

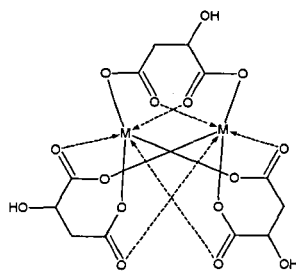


Несколько другие изменения происходили при термическом анализе соединений фталевой кислоты. На первом этапе – отщепление сольватных молекул спирта при 70 - 190 °С сопровождается эндозффектом, затем согласно литературным данным идет образование бензоатов соответствующих металлов, начиная с 300 °С, а далее оксидов соответствующих металлов. Необходимо отметить, что образование смешанного оксида из фталата неодима (III) и железа (III) происходит при более низких температурных значениях, чем в случае гетероядерного координационного соединения яблочной кислоты.

Тот факт, что температуры обезвоживания и полного термолитиза гомо- и гетероядерного координационных соединений различны может служить подтверждением образования индивидуальных соединений, но лишь в комплексе с другими физико-химическими методами исследования полученных соединений. Это вызвано по-видимому различной природой связывания металлов с лигандом в гомо- и гетероядерных координационных соединениях. На основании литературных данных и полученных результатов можно сделать предположение о следующем строении координационного узла гомо- и гетероядерных фталатов и малатов, где М – Fe (III), Nd (III), например для комплексных соединений яблочной кислоты:



островно-мостиковая структура



тип «китайский фонарик»

С целью анализа возможного практического применения синтезированных гетерометаллических комплексных соединений неодима (III) и железа (III) был проведен их термолитиз и определение структуры полученных продуктов.

Объектами исследования являлись фталат и малат железа (III) и неодима (III) состава  $FeNdFtal_3 \cdot 4C_2H_5OH$  и  $FeNdMal_3 \cdot 5H_2O$ . Гетероядерные карбоксилаты прокачивали при температуре 800 °С в течение двух часов, в результате чего происходило их разложение, приводящее к полному разрушению кристаллической структуры исходных комплексов.

Сравнение штрихдиаграмм полученных сложных оксидов (рисунок 4) и штрихдиаграммы перовскита  $NdFeO_3$  (FSI 01-089-6644) показало их идентичность, на основании чего можно сделать вывод, что полученные оксиды имеют структуру перовскита состава  $NdFeO_3$ .

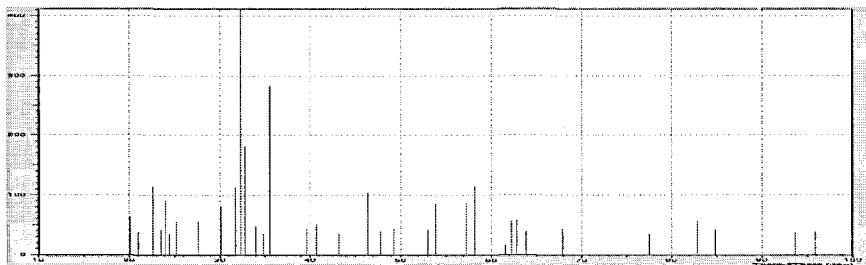


Рисунок 4 - Штрихдиаграмма продукта пиролиза фталата неодима (III) и железа(III) после комплексной обработки

Интерес к этим соединениям вызван, прежде всего, их уникальными сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами. Оксидные материалы на основе перовскитов широко используются в современной технике для записи и хранения информации, в микроволновых устройствах, в качестве датчиков сенсорных устройств, катализаторов окислительно-восстановительных реакций, в создании тонкослойных мембран для отделения кислорода, обладающих смешанной (электронной и кислородионной) проводимостью.

Традиционные методы синтеза смешанных оксидов со структурой перовскита трудо- и энергоемки, перовскиты получаемые спеканием оксидов неоднородны и содержат примеси, ухудшающие их физико-химические характеристики. По литературным данным смешанный оксид  $\text{NdFeO}_3$  был получен в Пенсильванском университете (США) методом прокаливании смеси  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 72 часов. Таким образом, для получения смешанного оксида со структурой перовскита состава  $\text{FeNdO}_3$  нами предложен менее трудо- и энергоемкий метод.

#### Выводы:

1. Установлено, что применение электрохимического синтеза с импульсным током переменной скважности имеет ряд преимуществ перед синтезом с постоянным током, в частности отсутствие процессов пассивации электродов и значительное увеличение выхода по току (на 20-30 %) продуктов синтеза.
2. Впервые получены гетероядерные координационные соединения неодима (III) и железа (III) с яблочной и фталевой кислотами состава  $\text{NdFeMal}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdFeFtal}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$  и смешаннолигандные координационные соединения меди (II) с бензойной, никотиновой, салициловой кислотами и пиридином состава  $\text{CuBenNic} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CuBenSal} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CuNicSal} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CuSal}_2 \cdot \text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
3. По данным ИК спектров полученных комплексных соединений все используемые карбоновые кислоты в комплексах находятся в депротонированной форме и координируются бидентатно по

карбоксильной группе. В  $\text{CuSalBen}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{CuSal}_2\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{O}$  салициловая кислота координируется также по спиртовой группе; в  $\text{CuNicBen}\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{CuNicSal}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  пиридиновый атом азот никотиновой кислоты не участвует в координации.

4. В ИК спектрах гетерометаллических координационных соединений железа (III) и неодима (III) с фталевой и яблочной кислотами наблюдается расщепление полос поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксильных групп кислот, что свидетельствует о их неравноценности. Исходя из характера расщепления установлено, что структура комплексов островно-мостиковая или типа «китайский фонарик».
5. На основании спектров ЭПР установлено строение и геометрия координационного узла в бинарных и смешаннолигандных комплексных соединениях меди (II): в соединениях  $\text{CuBen}_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CuNic}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuBenNic}\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  спектр инвертирован и неспаренный электрон находится на орбитали  $d(z^2)$  - комплексы имеют структуру сжатого по одной из осей октаэдра; а комплексы  $\text{CuBenSal}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CuNicSal}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CuSal}_2\cdot\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuNic}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuFal}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  имеют структуру вытянутого октаэдра и неспаренный электрон расположен на орбитали  $d(x^2-y^2)$ .
6. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продукты термолитиза гетероядерных фталата и малата неодима (III) и железа (III) является смешанным оксидом  $\text{NdFeO}_3$  со структурой перовскита, на основании чего можно предложить эффективный способ получения перспективного неорганического материала.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Зеленов, В.И. Электрохимический синтез координационных соединений / В.И. Зеленов, М.Н. Цокур, И.В. Шабанова // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2005. – №4. - С. 74-82.
2. Зеленов, В.И. Модифицированный способ получения ацетилацетоната меди / А.Е. Катков, В.Т. Панюшкин, Т.П. Стороженко, В.И. Зеленов, А.В. Чернова, М.Н. Цокур // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2005. – №2. - С. 88-90
3. Панюшкин, В.Т. Смешанные полиядерные комплексы Nd (III) и Fe (III) с яблочной и лимонной кислотой / В.Т. Панюшкин, Т.П. Стороженко, В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // депонент ВИНТИ №487В2004 25.03.2004, 14 с.
4. Зеленов, В.И. Исследование спектров поглощения пиридоксина в присутствии ионов металлов / В.И. Зеленов, Т.П. Стороженко, М.Н. Цокур // депонент ВИНТИ №1483-132006 29.11.2006, 10 с.
5. Зеленов, В.И. Электрохимический синтез карбоновых и оксикарбоновых кислот с переходными элементами / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // XVI Российская молодежная научная конференция, посвященная

- 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина: тез. докл. - Екатеринбург, 2006 г. - С. 102-103.
6. Зеленов, В.И. Хелаты лантаноидов для нужд сельского хозяйства / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // Всероссийская научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых ученых»: мат. конф. - Астрахань, 2006 г. – С. 53-54.
  7. Зеленов, В.И. Электрохимический синтез координационных соединений карбоновых и оксиароматических кислот d-элементов – прекурсоров наноматериалов / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // Тринадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: мат. конф. - Ростов-на-Дону, Таганрог, 2007 г. - С. 264.
  8. Зеленов, В.И. Синтез координационных соединений некоторых β-дикетонов с d- и f-элементами / В.И. Зеленов, Л.И. Лысенко, М.Н. Цокур, А.В. Чернова, У.А. Цух// Тринадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: мат. конф. - Ростов-на-Дону, Таганрог, 2007 г. - С. 265.
  9. Зеленов, В.И. Современные способы получения наноматериалов пиролизом комплексных соединений / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур// Тринадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: мат. конф. - Ростов-на-Дону, Таганрог, 2007 г. - С. 265-266.
  10. Зеленов, В.И. Синтез координационных соединений некоторых β-дикетонов с d- и f-элементами / В.И. Зеленов, Л.И. Лысенко, А.В. Чернова, У.А. Цух, М.Н. Цокур // Всероссийская конференция с международным интернет – участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии»: тез. докл. - Ижевск, 2007 г. - С. 103.
  11. Зеленов, В.И. Координационные соединения d-элементов с карбоновыми кислотами / В.И. Зеленов, М.Н. Цокур // VIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке»: мат. конф. - Томск, 2007 г. - С. 95-96.
  12. Зеленов, В.И. Синтез координационных соединений некоторых металлов с карбоновыми кислотами – прекурсоров наноматериалов / В.И. Зеленов, М.Н. Цокур, Т.П. Стороженко // IV Всероссийская научная конференция молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах»: мат. конф. - Анапа, 2007 г. – С. 139-140.
  13. Зеленов, В.И. Экологически безопасные наноматериалы в растениеводстве / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // XII Международная конференция «Экологическая и экономическая безопасность: проблемы и пути решения»: мат. конф. - Туапсе, 2007 г. - С. 236-238.
  14. Зеленов, В.И. Электрохимический синтез координационных соединений карбоновых кислот и d-элементов - прекурсоров наноматериалов / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // XXIII Международная Чугаевская

- конференция по координационной химии: тез. докл. - Одесса, 2007 г. - С. 417-418.
15. Шабанова, И.В. Наноматериалы в сельском хозяйстве: изучение и применение / И.В. Шабанова, М.С. Долотова, М.Н. Цокур // научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. - Краснодар: КубГАУ, 2007. - №27(3). - Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2007/03/pdf/16.pdf>.
  16. Зеленов, В.И. Электрохимический синтез комплексных соединений d- и f-элементов с производными органических кислот и области их применения / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: тез. докл. - Одесса, 2007 г. - С.743.
  17. Зеленов, В.И. Синтез и исследование координационных соединений некоторых d-элементов с карбонилсодержащими лигандами / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур, Т.П. Стороженко, А.В. Чернова // Конференция грантодержателей регионального конкурса Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края «ЮГ РОССИИ» «Вклад фундаментальных исследований в развитие современной инновационной экономики Краснодарского края»: мат. конф. - Краснодар, 2007 г. - С. 68-70.
  18. Зеленов, В.И. Синтез координационных соединений металлов прекурсоров нано- и других функциональных материалов / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур, Т.П. Стороженко, А.В. Чернова // Конференция грантодержателей регионального конкурса Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края «ЮГ РОССИИ» «Вклад фундаментальных исследований в развитие современной инновационной экономики Краснодарского края»: мат. конф. - Краснодар, 2006 г. - С. 28.
  19. Зеленов, В.И. Электрохимический синтез координационных соединений меди с некоторыми ароматическими кислотами / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // депонент ВИНТИ №926-В2007 28.09.2007, 12 с.
  20. Зеленов, В.И. Электрохимический синтез координационных соединений некоторых карбоновых кислот и d-элементов / В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур // X Молодежная конференция по органической химии: тез. докл. - Уфа, 2007 г. - С. 304.
  21. Зеленов, В.И. Электросинтез координационных соединений Cu (II) с некоторыми ароматическими кислотами / 11 Московская международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых: мат. конф. - Москва, 2007 г. - Режим доступа: <http://www.mephi.ru/ns2008/default.asp?page=50>.
  22. Зеленов, В.И. Способ получения ацетилацетонатов металлов меди (II) и цинка (II) / В.И. Зеленов, М.Н. Цокур, Т.П. Стороженко, А.В. Чернова, Катков А.Е., Ильченко Д.П. // Патент Р.Ф. №2281935 зарегистрирован 20 августа 2006 г. - 5 с.
  23. Зеленов, В.И. Электросинтез координационных соединений Cu (II) с некоторыми ароматическими и аминокислотами / В.И. Зеленов, И.В.

- Шабанова, М.Н. Цокур // XXXV Научная конференция студентов и молодых ученых вузов южного федерального округа: тез. докл. – Краснодар, 2008 г. – С. 232.
24. Зеленев, В.И. Исследование закономерностей процессов электрохимического синтеза координационных соединений – прекурсоров нано- и других функциональных материалов / В.И. Зеленев, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур, Т.П. Стороженко, А.В. Чернова, Ф.А. Колоколов // Конференция грантодержателей регионального конкурса Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края «ЮГ РОССИИ» «Вклад фундаментальных исследований в развитие современной инновационной экономики Краснодарского края»: мат. конф. - Краснодар, 2008 г. - С. 127-128.
  25. Зеленев, В.И. Способ получения гетерометаллического малата Fe (III) Nd (III) / В.И. Зеленев, М.Н. Цокур, И.В. Шабанова // Патент Р.Ф. №2351602 зарегистрирован 10 апреля 2009 г. – 9 с.
  26. Зеленев, В.И. Электрохимический синтез бензоата меди (II) / В.И. Зеленев, М.Н. Цокур, И.В. Шабанова // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78, №11. – С 1930.
  27. Зеленев, В.И. Электрохимический синтез комплексных соединений меди (II) с некоторыми аминокислотами / В.И. Зеленев, М.Н. Цокур, И.В. Шабанова // Известия вузов. Химия и химическая технология– 2009. – Т. 52, №4. – С 114-116.
  28. Зеленев, В.И. Электрохимический синтез координационных соединений – прекурсоров наноматериалов / В.И. Зеленев, М.Н. Цокур, И.В. Шабанова // Материалы школы-семинара «Организация патентно-информационных исследований на разных стадиях НИР и ОКР» - Краснодар, 2009 г. - С. 27-28.

*Цокур Марина Николаевна*

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ  
СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II), ЖЕЛЕЗА (III) И  
НЕОДИМА (III) С НЕКОТОРЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

**Автореферат**

---

Бумага тип. № 2. Печать трафаретная  
Формат 60x84 1/16 Уч.-изд. л. 1,3  
Тираж 100 экз. Заказ № 715

Кубанский государственный университет.  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,  
Центр «Универсервис», тел. 21-99-551