

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: *Хімія*

Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 17, випуск 1 (41), 2012

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І. М. Коваль (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В. О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андрієвський, Ю. Ф. Ваксман, В. В. Глебов, Л. М. Голубенко, Л. М. Дунаєва, В. В. Заморов, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, О. В. Сминтина, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; І. С. Волошановський, д-р хім. наук, професор; Б. М. Галкін, д-р біол. наук, професор; Г. Л. Камалов, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук (*відповідальний секретар*)

Мова видання: українська, російська, англійська

**Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації:
серія KB № 11461-334P від 07.07.2006**

**Відповідно до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України**

ЗМІСТ

Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна, А. І. Дивакова, О. В. Мазепа ТЕМПЛАТНА КОНДЕНСАЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ «ГІДРАЗИДИ – SnCl_4 – АЛЬДЕГІДИ – CH_3CN »	5
Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіусе, Г. М. Джига, С. В. Топоров ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ БЕНТОНІТІВ УКРАЇНИ	13
С. М. Лєвшов, І. П. Ковалевська, Н. П. Єфрюшина, З. Д. Клименко, В. П. Доценко СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИЛІКАТУ КАЛЬЦІЮ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, АКТИВОВАНОГО ІОНАМИ Eu^{2+}	20
О. А. Голіченко, Ю. С. Петросян, О. В. Штеменко СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНІЮ (III) З ІНДОЛІЛ-3-ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ	28
Є. М. Фадєєв, О. В. Снурнікова, С. С. Смола, А. Ю. Коровін, С. В. Топоров, Н. В. Русакова ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДІЕТИЛЕН- ТРИАМІНПЕНТААЦЕТАТУ ЄВРОПІУ (III)	36
О. М. Нікіпелова, А. В. Мокієнко, Л. Б. Солодова, К. К. Цимбалюк, О. А. Ціома, Х. О. Коєва, М. В. Шевченко, А. В. Латаєва ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ПЕЛОЇДІВ ПРИЧОРНОМОРСЬКИХ ЛИМАНІВ.....	46
О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ЛАНТАНУ ІЗ РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	52
О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Ю. В. Ішков КИСНЕВИЙ ЕЛЕКТРОД НА ОСНОВІ ДЕЯКИХ ПОРФІРИНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ ..	58
О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, О. А. Лаврека КІНЕТИКА МАСОПЕРЕНОСУ В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ «ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛ – ДИПОЛЯРНИЙ РОЗЧИННИК – ВОДНИЙ РОЗЧИН ЛЕГКОГІДРОЛІЗОВАНИХ КАТІОНІВ».....	64
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	72

СОДЕРЖАНИЕ

Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А. И. Дивакова, А. В. Мазепа ТЕМПЛАТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИСТЕМАХ ТИПА «ГИДРАЗИДЫ – SnCl_4 – АЛЬДЕГИДЫ – CH_3CN »	5
Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. М. Джига, С. В. Топоров ИК-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА БЕНТОНИТОВ УКРАИНЫ	13
С. М. Левшов, И. П. Ковалевская, Н. П. Ефрюшина, З. Д. Клименко, В. П. Доценко СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ АКТИВОВАНОГО ИОНАМИ Eu^{3+}	20
А. А. Голиченко, Ю. С. Петросян, А. В. Штеменко СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЯ(III) С ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ	28
Е. Н. Фадеев, О. В. Снурникова, С. С. Смола, А. Ю. Корвин, С. В. Топоров, Н. В. Русакова ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТА ЕВРОПИЯ (III)	36
Е. М. Никипелова, А. В. Мокиенко, Л. Б. Солодова, К. К. Цимбалюк, Е. А. Циома, К. А. Коева, М. В. Шевченко, А. В. Латаева ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПЕЛОИДОВ ПРИЧЕРНОМОРСКИХ ЛИМАНОВ	46
О. В. Перлова, В.Ф. Сазонова ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	52
А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Ю. В. Ишков КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	58
А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, Е. А. Лаврека КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ «ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ – ДИПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – ВОДНЫЙ РАСТВОР ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ КАТИОНОВ»	64
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	72

УДК 541.49: 546.814. 131 + 547.288.3

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, А. И. Дивакова¹, А. В. Мазепа²¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

химический факультет, кафедра общей химии и полимеров

Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина.

тел.(0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ ukr.net

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина.

**ТЕМПЛАТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИСТЕМАХ ТИПА
«ГИДРАЗИДЫ – SnCl_4 – АЛЬДЕГИДЫ – CH_3CN »**

Изучены продукты взаимодействия в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных ($\text{R}=\text{H}$, OH) – SnCl_4 – R'- бензойные альдегиды ($\text{R}'=\text{H}$, 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) – CH_3CN » и установлено, что в случае (**R**, **R' = H**) выделяют гидразоны (HL), а во всех остальных – комплексы-неэлектролиты состава $[\text{SnCl}_4(\text{HL})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1$ (I), 2 (II); $\text{R} = \text{OH}$, $\text{R}' = \text{H}$) и $[\text{SnCl}_4(\text{L} \cdot \text{H})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0, 1$; $\text{R} = \text{H}$, OH , $\text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (III-VI)). В комплексах реализуется бидентатная $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}$, $\text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ – координация кетонной (**R' = H**) или снольной, протонированной по третичному атому азота альдегидного фрагмента ($\text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) формы лиганда. Деструкция I-VI начинается дегидрохлорированием, однако в случае I, II удаление хлора протекает в одну стадию в интервале 230-310 °C, а в случае III-VI – в две и при более высоких температурах (280-310 и 320-405 °C). Исследовано поведение I - VI под действием электронного удара.

Ключевые слова: кислота Льюиса (SnCl_4), гидразиды, гидразоны, темплатная конденсация, координационные соединения.

Известно, что комплексы металлов с гидразонами можно синтезировать разными методами: взаимодействием солей металлов с предварительно полученными конденсациями гидразидов и альдегидов гидразонами (а); с использованием в качестве исходных соответствующих комплексов металлов с гидразидами (b) либо альдегидами (с), а также темплатной конденсацией в системах соль металла – гидразид – альдегид (d) [1, 2]. Выбор метода в каждом отдельном случае зависит от свойств изучаемых объектов. Ранее нами было исследовано взаимодействие SnCl_4 с бензоил-(2-гидроксibenzoил-)гидразонами бензойного (HBb, 2-OH-HBb) и *p*-N,N-диметиламинобензойного (HBdb, 2-OH-HBdb) альдегидов в ацетонитриле и установлено, что комплексы образуются только при наличии заместителей в гидразидном или (и) в альдегидном фрагментах их молекул [3]: $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (1), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb} \cdot \text{H})]$ (2), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb} \cdot \text{H})]$ (3). Показано что гидразоны координируются к SnCl_4 бидентатно через атом кислорода карбонильной (1) или оксиазинной (2, 3) групп и азота азометиновой. Совершенствование методик синтеза координационных соединений олова(IV) с указанными гидразонами особенно важно в плане создания веществ, характеризующихся синергизмом действия биологически активных составляющих [4-6]. Поэтому, в продолжение описанных выше исследований нами для синтеза комплексов олова (IV) с гидразонами был выбран метод темплатной конденсации, не требующий предварительного синтеза гидразонов.

Цель данной работы: выделение продуктов, образующихся в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных (R=H, OH) кислот – SnCl_4 – бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды – CH_3CN » и сравнение их с комплексами (1-3), а также установление влияния наличия и природы заместителя в ароматическом кольце гидразида и альдегида на состав, строение и выход продуктов темплатной конденсации.

Экспериментальная часть

В работе использованы SnCl_4 «осч» ($\rho=2,03$ г/мл), гидразиды 2-R-бензойных (R = H, OH), 3-R-2-нафтойных (R=H, OH) кислот «хч», бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды «ч», органические растворители «осч».

Синтез $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (I), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-HLb})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Ldb-H})]$ (IV) $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (V) и $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-Ldb-H})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (VI) проводили по следующей методике: к горячим взвесям, содержащим $3 \cdot 10^{-3}$ моль гидразидов в 10 мл ацетонитрила прибавляли $3 \cdot 10^{-3}$ моль SnCl_4 . Полученные светло-желтые растворы выдерживали при 50-55 °С (5 мин.) до прекращения выделения из них белого дыма, а затем прибавляли эквимолярное количество бензальдегида или диметиламинобензальдегида (насыщенный при данной температуре раствор). Образующиеся растворы выдерживали при 50 °С до начала кристаллизации (10-20 мин.), а затем оставляли при 20 °С для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли, промывали эфиром (I, II после перекристаллизации из смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 1$), сушили при 80 °С до постоянной массы и анализировали. Выход комплексов и результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты химического анализа и выход комплексов I-VI

№	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %					Выход, %
	Sn	N	C	H	Cl		Sn	N	C	H	Cl	
I	20,94	8,82	36,25	3,08	24,98	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$	21,08	8,70	36,22	3,11	25,21	50,6
II	19,02	8,90	41,77	3,12	22,45	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	18,76	8,85	41,73	3,16	22,44	55,6
III	22,34	7,86	36,41	3,18	26,89	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	22,49	7,96	36,38	3,22	26,91	91,4
IV	20,23	7,12	41,28	3,30	24,48	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	20,55	7,27	41,54	3,29	24,58	93,0
V	21,70	7,72	35,40	2,93	25,84	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$	21,87	7,74	35,38	2,95	26,17	86,3
VI	18,64	8,64	41,62	3,45	21,98	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	18,70	8,82	41,59	3,47	22,37	92,6

Элементный анализ выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, содержание хлора определяли меркурометрически [7], олова – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima – 2100 DV» фирмы «Perkin – Elmer». Сольватный состав в I, II, VI

подтверждали их изотермическим закаливанием при $t_{\text{макс}}$ первого эндо-эффекта по ДТА на их термогравиграммах (160 °C (I), 220 °C(II) и 240 °C(VI)) с последующим элементным анализом продуктов закалки. Убыль массы практически совпала с рассчитанной Δm по ТГ соответствующих эффектов – 10,9% (I), 12,5% (II), 7,2% (VI), а содержание хлора в образовавшихся продуктах ($I_{\text{зак}}$ – 28,41%, $II_{\text{зак}}$ – 25,81 % и $VI_{\text{зак}}$ – 23,82 %), по сравнению с исходными соединениями (табл. 1), соответственно увеличивалось и практически совпадало с вычисленным для несольватированных комплексов.

Молярную электропроводность (λ) 0,001 М растворов комплексов в DMF (I-VI) и нитробензоле измеряли на кондуктометре «Эксперт-002» при 25 °C. Тип электролита определяли в соответствии с [8]. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20-1000 °C (скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон – Al_2O_3). ИК-спектры (4000-400 см^{-1}), таблетируемых с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, а масс-спектры – на приборе MX-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220°C.

Обсуждение результатов

Исследование продуктов, образующихся в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных ($R = \text{H}, \text{OH}$) кислот – SnCl_4 – R'- бензойные альдегиды ($R' = \text{H}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) – CH_3CN » показало, что в случае $R = \text{OH}, R' = \text{H}$ и $R = \text{H}, \text{OH}, R' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ независимо от мольного соотношения исходных компонентов и порядка их добавления образуются комплексы олова с продуктами конденсации аминогруппы гидразида с кислородом карбонила бенз- и диметиламинобензальдегидов. В случае отсутствия заместителей одновременно в ароматических кольцах гидразида и альдегида из реакционной смеси кристаллизуются соответствующие бензоил- и 2-нафтоилгидразоны бензальдегида (% Sn = 0, % Cl = 0; $t_{\text{пл.}}$ = 210 и 170°C соответственно), выход которых составляет 60-65 %.

Использование в качестве исходных гидроксозамещённых гидразидов и бензальдегида приводит к образованию комплексов с мольным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1 : 1 : 4 – $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (I), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-HLb})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (II), где 2-OH-HBb и 3-OH-HLb – гидрокси(бензоил-) нафтоилгидразоны бензальдегида. Выход I, II составляет 50-55%, а в качестве побочного продукта образуются гидразоны, для очистки от которых потребовалась перекристаллизация.

При замене альдегида на диметиламинобензойный независимо от гидразида ($R = \text{H}, \text{OH}$) образуются комплексы с гидразонами, мольное соотношение в которых сохраняется таким, как и в I, II: $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb} \cdot \text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Ldb} \cdot \text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb} \cdot \text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-Ldb} \cdot \text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (VI), где HBdb, HLdb, 2-OH-HBdb, 3-OH-HLdb – бензоил-, 2-нафтоил-, 2-гидроксibenзоил- и 3-гидроксibenзоил-гидразоны диметиламинобензальдегида соответственно. Следует отметить, что выход комплексов III – VI по сравнению с I, II увеличился вплоть до 86-93 %.

Присутствие в комплексах в качестве лиганда соответствующих гидразонов было доказано методом масс-спектрометрии. В масс-спектрах I, II

присутствуют пики ионов с m/z $36[\text{HCl}]^+$, $225[\text{SnCl}_3]^+$ и соответствующего гидразона $239[2\text{-OH-HBb-1}]^+$, $281[2\text{-OH-HLb-1}]^+$, а в III-VI – $36[\text{HCl}]^+$ и комплексных частиц $[\text{M-HCl}]^+([\text{SnCl}_3(\text{L})]^+$, где (L) –соответствующий гидразон). Среди оловосодержащих частиц наибольшей интенсивностью обладает пик для изотопа олова ^{120}Sn . Такое различие в масс-спектрах комплексов (I, II) и (III-VI) может свидетельствовать о различном способе связывания гидразонов с атомом олова в них.

Наличие четырёх ионов хлора в составе внутренней координационной сферы комплексов I-VI было установлено на основании изучения их поведения в ДМФА, а (I-III, V) дополнительно в нитробензоле. В растворе ДМФА электропроводность комплексов постепенно возрастает (значения их λ сначала находятся в пределах $52\text{-}57 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, а затем в течение 24-48 ч достигают значений $62,0\text{-}82,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, характерных для двухионных электролитов [10]). Комплексы (I-III, V) являются неэлектролитами в нитробензоле ($\lambda = 5,6\text{-}6,0 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$). Все комплексы хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, средне – в метаноле и ацетонитриле (II, IV, VI), нитробензоле (I-III, V) и практически нерастворимы в диэтиловом эфире и хлороформе.

Термораспад комплекса I и десольватированного II начинается при 230°C и проходит в две стадии. Из них первая в интервале $230\text{-}310$ ($260\downarrow$, $280\uparrow$) (I) и $230\text{-}400^\circ\text{C}$ ($280\downarrow\uparrow$) (II) сопровождается убылью массы по ТГ $28,0$ (I) и $23,3\%$ (II) и обусловлена удалением хлора, на что указывает его отсутствие в продукте закалки I при 300°C . На второй ($320\text{-}700$ ($620\uparrow$)(I) и $400\text{-}850^\circ\text{C}$ ($750\uparrow$)(II) происходит окислительная термодеструкция со значительной убылью массы ($46,0 - 46,6\%$) с образованием SnO_2 , масса которого меньше теоретически вычисленной на $11,7$ (I) и $9,2\%$ (II). Вероятно, процесс термоллиза частично сопровождается образованием летучих оловосодержащих частиц. В качестве примера на рис. 1 приведена термогравиграмма (I).

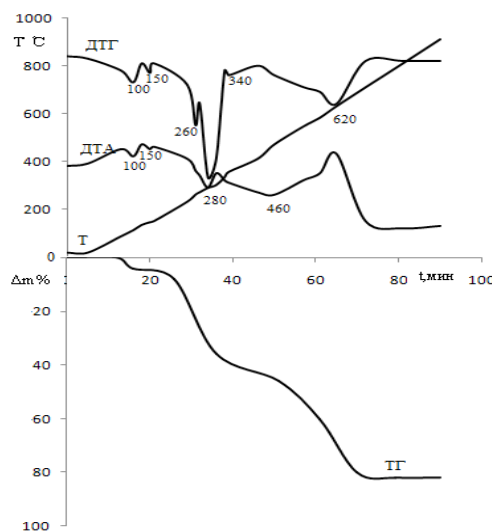


Рис. 1. Термогравиграмма (I).

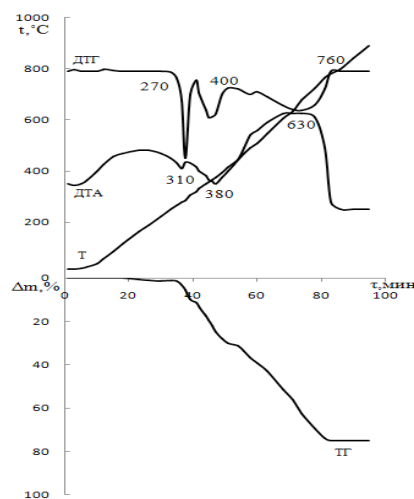


Рис. 2. Термогравиграмма (V).

Термораспад III-V и десольватированного VI также начинается удалением хлора, однако, в отличие от I, II, при более высокой температуре и в две стадии: первая в интервале 290-310(300↓) (III, IV), 270-320(310↓) (V), 260-310(310↓) °C (VI) с убылью массы по ТГ 13,0, 18,0, 12,0, 13,3 % и вторая – 310-380 (375↑)(III), 310-400(380↑) (IV), 320-400 (380↑) (V), 310-530 (390↑) °C (VI) с убылью массы по ТГ 16,0-17,0 (III-V), 23,3% (VI). Это было доказано определением хлора в продукте закалки (V) при 380 °C, на термогравиграмме которого присутствовал термически стабильный участок в узком интервале температур 400-420 °C. Заканчивается термолит при 760-770 °C после интенсивного экзо-эффекта третьей стадии (630 (III-V), 620 °C(VI)) с убылью массы по ТГ (46-49%) и образованием SnO_2 . Следует отметить, что масса его только в случае III меньше теоретически вычисленной на 10,6%, а для остальных комплексов – практически соответствует (2,0-3,7%). В качестве примера на рис. 2 приведена термогравиграмма (V).

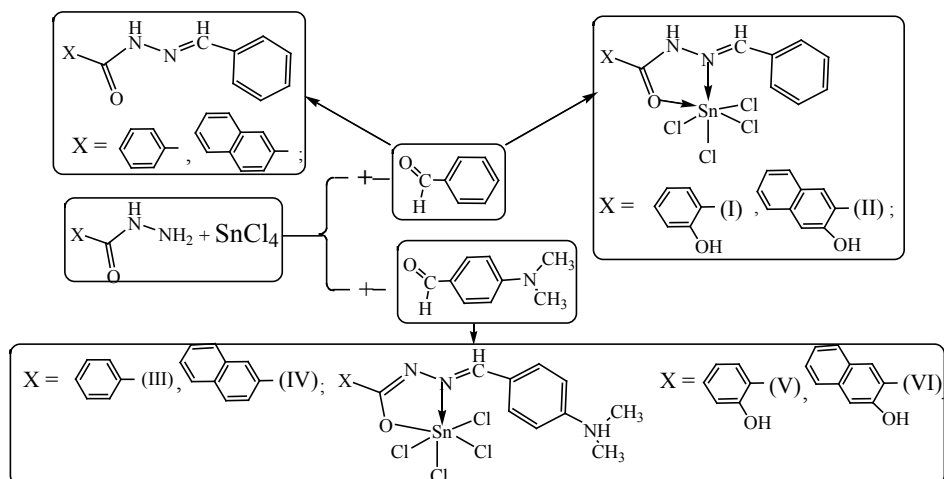
Способ координации гидразонов в комплексах доказывали методом ИК спектроскопии сравнением спектров I-VI и ранее полученных комплексов (1-3) [3] с использованием литературы [9].

В спектрах I, II в высокочастотной области наблюдаются полосы поглощения при 3460-3400, 3190-3152 см^{-1} и 3073-3041 см^{-1} , которые можно идентифицировать как $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CH})$ кольца. В области 1620-1530 см^{-1} наблюдается пять полос при 1630-1620 $\nu(\text{C=O})$, 1615-1607 $\nu(\text{CH=N})$, 1603-1600 $\nu(\text{C=C})$, 1549 и 1528-1520 см^{-1} $\{\sigma(\text{NH}) + \nu(\text{NCO})\}$. С учётом того, что в спектре комплекса (1) указанные полосы наблюдались в тех же областях спектра, а $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{CH=N})$ и $\{\sigma(\text{NH}) + \nu(\text{NCO})\}$ были понижены по сравнению с 2-гидроксibenзоилгидразоном бензальдегида (3180, 1636, 1618, 1560 см^{-1}), в комплексах I, II сохраняется кетонная форма лиганда, которая связывается с атомом олова через атомы кислорода карбонильной и азота азометиновой групп. Это находит подтверждение в наличии частот $\nu(\text{Sn-O})$ 570-565 см^{-1} и $\nu(\text{Sn-N})$ 460-453 см^{-1} . Следует отметить, что также, как и в (1), в спектрах I, II сохраняется приведенная выше частота валентных колебаний гидроксогруппы гидразидного фрагмента, что свидетельствует об отсутствии её координации с атомом олова. Таким образом реализуется координационный узел SnCl_4ON .

В отличие от I, II в ИК спектрах III, IV в высокочастотной области спектров отсутствуют полосы $\nu(\text{NH})$ и наблюдаются только $\nu(\text{CH})$ кольца при 3043-3030 см^{-1} . Уменьшение числа полос наблюдается и в области 1620-1530 см^{-1} : присутствуют только три полосы поглощения при 1621-1618, 1608-1606 и 1586 см^{-1} , первую из которых можно идентифицировать как $\nu_{(\text{CH=N})}$, а остальные как $\nu(\text{C=C})$. Этот факт, а также сходство спектров III, IV и комплекса (2), свидетельствует о том, что при темплатной конденсации произошло смещение амидной таутомерной формы лиганда в сторону имидольной с последующим её депротонированием в результате образования связи Sn-O. Замыкание цикла в III, IV происходит через азометиновый атом азота. Подтверждается это присутствием в их спектрах частот, ответственных за колебания связей Sn-O(550-540 см^{-1}) и Sn-N(457-453 см^{-1}). Спектры V, VI в области колебаний основных функциональных групп обнотипны с III, IV за исключением наличия в высокочастотной области частот $\nu(\text{OH})$ гидразидного фрагмента, не участвующей в связывании с оловом (аналогично со спектром комплекса (3): $\nu(\text{OH}) = 3460-3410$ и $\nu(\text{CH}) = 3065-3033$, $\nu(\text{CH=N}) = 1625-1620$, $\nu(\text{C=C}) = 1608-1605$ и 1586 см^{-1})

С учётом данного способа связывания, результатов элементного анализа и измерения электропроводности в комплексах **III-VI** на координационном узле олова (SnCl_4ON) формируется отрицательный заряд. Так как в молекулах лигандов присутствует высокоосновный атом азота ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), можно предположить, что за счёт его протонирования происходит компенсация отрицательного заряда также, как это было установлено для комплексов (2, 3).

Таким образом, в I-VI реализуется одинаковый координационный узел SnCl_4ON , но с различными таутомерными формами O,N – координированных гидразонов: в (I, II) – амидная, а в (III-VI) – имидная. При этом в (III-VI) на координационном узле олова появляется отрицательный заряд, компенсация которого происходит за счёт протонирования вакантного третичного атома азота диметиламиногруппы альдегидного фрагмента. Результаты темплатной конденсации можно представить следующей схемой:



Из неё видно, что на состав образующихся продуктов зависит от наличия заместителей в ароматическом кольце гидразида или альдегида. По работе можно сделать следующие выводы:

1. Наличие электронодонорной (^+M -эффект) OH – группы в гидразидах гидроксизамещённых кислот, по сравнению с незамещёнными, способствует темплатной конденсации с бензальдегидом и образованию хелатных комплексов с гидразонами (I, II), **стабильность которых возрастает** благодаря увеличению электронной плотности на атоме кислорода карбонила и образованию внутримолекулярной водородной связи, подобно описанному в [10].
2. Введение диметиламинной группы, проявляющей более сильный, по сравнению с 2-ОН-, ^+M -эффект, в бензальдегидный фрагмент приводит к перераспределению электронной плотности в молекулах и образованию независимо от наличия гидроксо-группы в ароматическом кольце гидразида комплексов (III-VI). **Видимо решающим фактором при этом является изменение таутомерной формы лиганда с кетонной на енольную с компенсацией образующегося при этом отрицательного заряда на олове за счёт протонирования атома азота ($\text{HN}^+(\text{CH}_3)_2$).**

3. Синтез комплексов с гидразонами темплатной конденсацией является более удобным и характеризуется высоким выходом 85-93%, по сравнению с системами «гидразоны – SnCl_4 – CH_3CN » только в случае образования комплексов с енольной формой лиганда, т.е. при наличии вакантного донорного атома азота в ароматическом кольце. Выход комплексов с кетонной формой лиганда гораздо ниже (50-52 %), видимо, за счёт протекания побочных реакций. Их синтезировать целесообразно из полученных предварительно гидразонов и SnCl_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. – Ростов на/Д.: ЛаПО, 2000. 355с.
2. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия, 1987. 288 с.
3. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г., Самбурский С.Э. Продукты взаимодействия SnCl_4 с R-бензоилгидразонами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз)альдегидов в ацетонитриле // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, №3. – С.77-84.
4. Wajid Rehman, Amin Badshah, Musa Kaleem Baloch, Saqib Ali. Synthesis, characterization and biological screening of Tri-benzyl tin(IV) complexes of Some Schiff Bases // J. of the Chinese Chem. Soc. – 2004. – Vol. 51. – P. 929-934.
5. Sevim Rollas, Ş. Guniz Kucukguzel. Biological Activities of Hydrazone Derivatives // Molecules. – 2007. – Vol. 12. – P. 1910-1939.
6. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філінова Т.О., Сейфулліна І.Й., Подуст В.С. Антибактеріальна активність ізонікотиноїлгідразону саліцилового альдегіду та його комплексів // Мікробіологія і біотехнологія. – 2009. – №1(5). – С. 44-55.
7. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965. – 104 с.
8. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P.81-122.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
10. Narang K.K., Aggarwal A. Salicylaldehyde salicylhydrazone complexes of some transition metal ions // Inorg. Chim. Acta. – 1974. – Vol.9. – P.137-148.

Стаття надійшла до редакції 10.01.12

Н. В. Шматкова¹, І. Й. Сейфулліна¹, А. І. Дивакова¹, О. В. Мазепа²

¹Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського,
Люстдорфська дор. 86, 65080, Одеса, Україна

ТЕМПЛАТНА КОНДЕНСАЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ «ГІДРАЗИДИ – SnCl_4 – АЛЬДЕГІДИ – CH_3CN »

Резюме

Вивчено продукти взаємодії в системах «гидразиди 2-R-бензойних, 3-R-2-нафтойних (R = H, OH) кислот – SnCl_4 – R'-бензойні альдегіди (R'=H, 4-N(CH₃)₂)

– CH_3CN » і встановлено, що в випадку ($R, R' = \text{H}$) виділяються гідразони (HL), а у всіх інших – комплекси-неелектроліти з ними, складу $[\text{SnCl}_4(\text{HL})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1$ (I), 2 (II); $R = \text{OH}, R' = \text{H}$) и $[\text{SnCl}_4(\text{L} \cdot \text{H})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0, 1$; $R = \text{H}, \text{OH}, R' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (III-VI)). У комплексах реалізується бідентатна $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}$, $\text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ – координація кетонної ($R' = \text{H}$) або енольної, протонованої по третичному атому Нітрогену альдегідного фрагменту ($R' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) форми ліганду. Деструкція I-VI починається дегідрохлоруванням, проте у разі I, II видалення хлору протікає в одну стадію в інтервалі 230-310 °C, а в разі III -VI – в дві і при більш високих температурах (280-310 і 320-405 °C). Досліджено поведінку I - VI під дією електронного удару.

Ключові слова: кислота Льюїса (SnCl_4), гідразиди, гідразони, темплатна конденсація, координаційні сполуки.

N. V. Shmatkova¹ I. I. Seifullina¹, A. I. Divakova¹, A. V. Mazepa²

I.I. Mechnikov Odessa National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

²A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

TEMPLATE CONDENSATION IN SYSTEMS SUCH AS «HYDRAZIDES – SnCl_4 – ALDEHYDES – CH_3CN »

Summary:

The products of interaction in the systems «hydrazides of 2-R-benzoic, 3-R-2-naphthoic acids ($R = \text{H}, \text{OH}$) – SnCl_4 – R'- benzoic aldehydes ($R' = \text{H}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) – CH_3CN » were studied and was found, that in the case of ($R, R' = \text{H}$) were isolated hydrazones (HL), while all the others – complexes, non-electrolytes with them $[\text{SnCl}_4(\text{HL})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1$ (I), 2 (II); $R = \text{OH}, R' = \text{H}$) and $[\text{SnCl}_4(\text{L} \cdot \text{H})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0, 1$; $R = \text{H}, \text{OH}, R' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (III-VI)). In the complexes is realized bidentate $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}$, $\text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ – coordination of ketone ($R' = \text{H}$) or the enol, the protonated tertiary nitrogen atom of the aldehyde fragment ($R' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) form of the ligand. Degradation of I-VI begins dehydrochlorination, but in case I, II removal of chlorine proceeds in one stage in the range of 230-310 °C and in the case of III-VI – in two stages at higher temperatures (280-310 and 320-405 °C). The behavior of I - VI under electron impact was investigated.

Keywords: Lewis acid (SnCl_4), tin (IV), hydrazides, hydrazones, template condensation, coordination compounds.

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе¹, А. М. Джига¹, С. В. Топоров²

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

¹ кафедра неорганической химии и химической экологии,² кафедра аналитической химии,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина. E-mail: TLR@edu.onu.ua

ИК-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА БЕНТОНИТОВ УКРАИНЫ

Проведено сравнительное ИК-спектральное исследование трех образцов бентонитов Дашуковского, Горбского и Кировоградского месторождений. Показаны возможности ИК-спектроскопии не только для идентификации структуры основной фазы бентонитов — монтмориллонита, но и определения примесных минералов.

Ключевые слова: ИК-спектральное исследование, бентониты, фазовый состав.

Бентониты не являются истинными минералами и наряду с основной фазой монтмориллонита в них присутствуют α -кварц, а в зависимости от месторождения — примеси каолинита, гетита, анатаза и другие. Кроме того, необходимо принять во внимание способность монтмориллонита подвергаться в природных условиях разрушению, в результате чего снижается кристалличность образца, увеличивается содержание аморфного кремнезёма. В этой связи, исследование образцов бентонитов из разных регионов демонстрируют не только общие ИК-спектральные характеристики, но и свойственные каждому образцу особенности.

Цель работы — на основании анализа литературных данных обобщить ИК-спектральные характеристики бентонитов разного происхождения и провести сравнение ИК-спектров образцов бентонитов трех месторождений Украины.

Методика эксперимента

В работе использовали образцы природных бентонитов из трех месторождений Украины: Горбское — Bent(G) (ТУ У 26.8 05792908.005.: 2005), Дашуковское — Bent(D) (ТУ У 14.2-00223941-006:2010), Кировоградское — Bent(K) (ТУ У 14.2-23231149-001-2002). Образцы исследовали методом ИК-спектроскопии (Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400-4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1}). Спектры полученных образцов снимали в прессованных таблетках с KBr, которые готовили при соотношении 1 мг вещества на 200 мг KBr и прессовали под давлением 7 т/см² в течении 30 с.

Результаты эксперимента и их обсуждение

ИК-спектроскопия является очень чувствительной к природе и содержанию октаэдрических атомов (Al, Fe, Mg) в структуре слоистых силикатов, а, следовательно, и к тем изменениям, которые происходят на разных стадиях предварительной обработки минералов [1]. Кроме того, этот метод является весьма продуктивным для определения основного минерала и примесей в нем, а именно кварца и каолинита [1, 2], а также незаменим при исследовании структурных изменений,

происходящих в слоистых силикатах при их модифицировании разными способами (гидротермальная, кислотнo-термальная обработка, прокаливание и др.) [1-17].

При анализе ИК-спектров природных и модифицированных бентонитов выделяют две основные области. В первой области $4000-3000\text{ см}^{-1}$ находятся полосы валентных колебаний ОН-групп, связанных с октаэдрическими катионами, а также молекул воды, ассоциированных посредством водородных связей. Во второй области $1400-400\text{ см}^{-1}$ сосредоточены полосы силикатной структуры. При этом однозначно идентифицируются полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям ОН-групп и молекул воды, а также к валентным колебаниям силикатной структуры. Область деформационных колебаний силикатной структуры идентифицируется неоднозначно.

В таблице 1 обобщены далеко не все литературные данные, касающиеся идентификации спектров природных бентонитов. Видно, что только авторы [15] разделили отнесение полос валентных колебаний ОН-групп, связанных с октаэдрическими (Al, Fe, Mg) катионами. В остальных случаях эти полосы не конкретизируются. Полосу при 3697 см^{-1} , которая является характерной для фазы каолинита, также без уточнения относят к валентным колебаниям ОН-групп, координированных октаэдрическими катионами (в табл. обозначены М-ОН).

Таблица 1

Волновые числа (ν , см^{-1}) максимумов поглощения в ИК-спектрах природных бентонитов (по литературным данным)

Структурная группа	Валентные колебания	Деформационные колебания
М-ОН	3697[4]; 3689[6]	-
Al-Al-OH	3625[3]; 3627[16]; 3620[15]; 3635[17]	915[3]; 915[15]; 919[8]
Al-Fe ³⁺ -OH	3590[3]	870-890 [3,8,15]
Al-OH-Mg	3670[3]	843-850 [1,3,8]; 836[4]
Fe ³⁺ -Fe ³⁺ -Mg	3565[15]	820 [19]
H ₂ O	3430[3,4]; 3434[17]; 3424[16]; 3430[15]	1640[3,4,17]; 1635[16]; 1630[15]
Si-O (тетраэдр)	1050[3]; 1035[8]; 1045[8]	520-540 и 480[15]
Si-O (аморфный)	1090[8]; 1113[4]; 1100[2]	795-800[2,8]; 529[4]; 417[16]; 513[17]; 460[16]
Al-O-M (M = Al, Mg, Li)	-	625[8]; 621[2]
Al-O-Si Si-O-Si	-	524; 469 [8]
Si-O-Al	-	516[16]; 468[17]; 520[2,13]; 524[1,2]
Si-O-Mg	-	670[13]; 435[6]
α -SiO ₂ (α -кварц)	1050 [15]	799 и 779 (дублет)[1,2]; 780; 510; 470[15]; 692[4]

При идентификации деформационных колебаний силикатной структуры наблюдаются некоторые несоответствия. Например, полосы при 670 и 435 см^{-1} относят к колебаниям структурного фрагмента Si-O-Mg [5, 14]; в то же время авторы [15] полосу при 435 см^{-1} относят к валентным Fe^{+3} -O-колебаниям.

На рис. 1 представлен общий вид ИК-спектра природного бентонита Горбского месторождения (П-Bent(G)), который согласуется с описанным в литературе [1-14] и отражает характерные для основной фазы монтмориллонита полосы в области валентных и деформационных колебаний структурных групп, а также полосы явно обнаруживаемых примесей – коалинита и α -кварца. Результаты идентификации ИК-спектров трех образцов П-Bent обобщены в табл. 2, а на рис. 2 а, б представлены отдельные участки спектров, наглядно демонстрирующие общие свойства, а также особенности для каждого образца. Спектры указывают на то, что образцы являются полифазными.

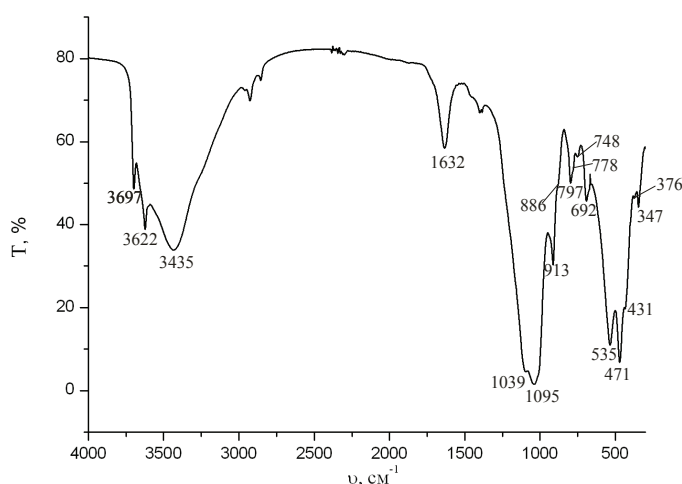


Рис. 1 ИК-спектр природного бентонита Горбского месторождения – П-Bent(G)

Острая и интенсивная полоса с хорошим разрешением при 3697 см^{-1} в области валентных колебаний ОН-группы, связанной с октаэдрическими катионами, наряду с полосой деформационных колебаний при 915 см^{-1} для П-Bent(G) и П-Bent(K), указывает на присутствие в этих образцах кристаллического каолинита. В случае П-Bent(D) полоса 3697 см^{-1} проявляется в виде плеча, что свидетельствует о малом содержании каолинита в этом образце бентонита. Таким образом, в исследуемых образцах содержание каолинита разное и уменьшается в ряду П-Bent(G) > П-Bent(K) >> П-Bent(D). Такая последовательность подтверждается также изменением интенсивности полосы при 748 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний Si-O в каолините. Четкая средней интенсивности полоса при 748 см^{-1} проявляется только в случае П-Bent(G), для которого содержание каолинита наибольшее. Для двух других образцов эта полоса проявляется в виде слабовыраженных изгибов. По характерному дублету при 798 и 779 см^{-1} можно заключить, что образцы П-Bent(D) и П-Bent(K) содержат свободную фазу α - SiO_2 (α -кварца). В случае П-Bent(G) этот дублет перекрывается более широкой полосой аморфного

SiO_2 около 800 см^{-1} , поэтому в спектре наблюдается широкая полоса при 797 см^{-1} с плечом при 778 см^{-1} . По данным РФА образец П-Bent(G) более аморфный, чем два других образца бентонита; исследуемые образцы являются полифазными минералами [18].

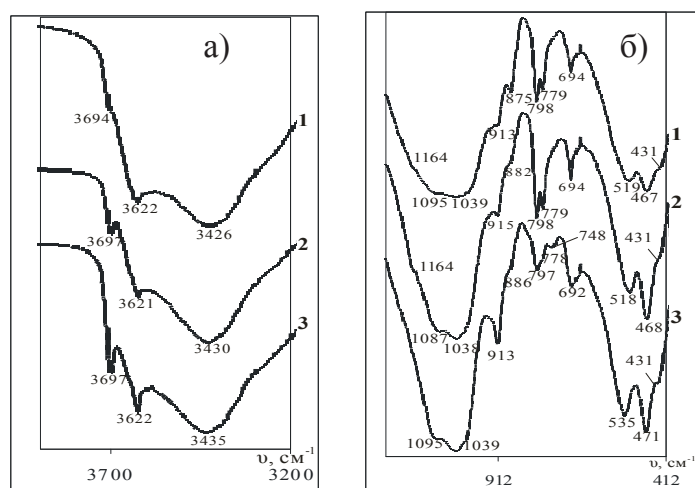


Рис. 2. ИК-спектры образцов природных бентонитов:

- 1 – П-Bent(D);
- 2 – П-Bent(K);
- 3 – П-Bent(G)

Анализ ИК-спектров образцов в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп, связанных с октаэдрическими катионами, а также в ассоциированных молекулах воды указывает на четко фиксируемую полосу для Al-Al-OH при 3622 см^{-1} . В то же время полоса при $913\text{--}915 \text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивной является для П-Bent(G), а для П-Bent(D) проявляется в виде изгиба. Полоса при 875 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям ОН-группы в структурном фрагменте Al-Fe-OH и наиболее четко выражена для П-Bent(D). Для двух других образцов эта полоса проявляется в виде изгиба. Полосы валентных колебаний ОН-групп молекул воды для трех образцов имеют одинаковую форму, однако отличаются значениями волновых чисел в точке максимума (рис. 1б, табл. 2). Для П-Bent(D) эта полоса наиболее интенсивная, а максимум по сравнению с двумя другими образцами сдвинут в низкочастотную область: П-Bent(D) (3426 см^{-1}) < П-Bent(K) (3430 см^{-1}) < П-Bent(G) (3435 см^{-1}). Очевидно, можно говорить об ослаблении энергии водородных связей в указанном ряду. В то же время, в области деформационных колебаний молекул воды проявляется симметричная по форме интенсивная полоса при $1632\text{--}1634 \text{ см}^{-1}$, при этом в случае П-Bent(D) она наиболее интенсивная.

В области валентных колебаний силикатной структуры для трех образцов, кроме полосы валентных колебаний Si-O-Si (тетраэдрический Si) при 1039 см^{-1} , отчетливо проявляются колебания при $1087\text{--}1095 \text{ см}^{-1}$, а в случае П-Bent(D) и П-Bent(K) также при 1164 см^{-1} . Эти данные подтверждают наличие в природных образцах бентонитов свободного (аморфного) SiO_2 . Структура их тетраэдрической сетки не изменяется, и доказательством этого являются данные РФА – происходит смещение только первого угла отражения для фазы монтмориллонита, остальные межплоскостные расстояния остаются без изменения [18].

Следует также отметить, что для образца П-Bent(D) все деформационные колебания Si-O, в том числе и относящиеся к α -кварцу (778, 779 и 694 см^{-1}), являются более интенсивными, чем для двух других образцов, что, очевидно, связано с более высокой степенью кристалличности этого образца.

Таблица 2

Волновые числа (ν , см^{-1}) максимумов поглощения в ИК-спектрах воздушно-сухих природных бентонитов Украины

Структурные группы	M-OH	Al-Al-OH	Al-Fe-OH	H ₂ O	Si-O-Si	Остальные частоты
П-Bent(G)						
Валентные колебания	3697	3622	-	3435	1095 пл; 1039	431 пл; 376; 347
Деформационные колебания	-	913	886 пл	1632	797; 778 пл; 748; 692; 535; 471	
П-Bent(D)						
Валентные колебания	3692 пл	3622	-	3426	1164 пл; 1095 пл; 1039	431 пл; 397; 372; 344 пл
Деформационные колебания	-	913 изгиб	875	1634	798; 779; 694; 519; 467	
П-Bent(K)						
Валентные колебания	3697	3621	-	3430	1164 пл; 1087 пл; 1038	431 пл; 397; 372; 347 пл
Деформационные колебания	-	915	882 пл	1632	798; 779; 694; 518; 468	

Таким образом, ИК-спектральные исследования показали: природные бентониты трех месторождений Украины являются полифазными минералами – наряду с основной фазой монтмориллонита в разных количествах находятся каолинит, α -кварц и аморфный SiO₂; доминирующая фаза монтмориллонита, независимо от происхождения бентонита, характеризуется одинаковыми спектральными характеристиками структурных групп, относящихся к октаэдрической (Al-O) и тетраэдрической (Si-O) сеткам.

Литература

1. Komadel P., Madejova J. Acid action of clay minerals // Develop. in Clay Scien. – 2006. – Vol. 1. – P. 263-287.
2. Madejova J., Bujdak J., Janek M., Komadel P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite// Spectrochimica Acta Part A – 1998. – Vol. 54. – P. 1397-1406.
3. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
4. Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. Determination of structural modification in activated montmorillonite clay FT-IR spectroscopy // Spectrochimica Acta Part A. – 2006. – Vol. 64. – P. 273-278.

5. Komadel P., Janek M., Madejova J., Weekes A., Breen C. Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1997. – Vol. 93, Iss. 23. – P. 4207-4210.
6. Vicente-Rodriguez M.A., Suarez M., Bafiares-Mufioz M.A., Lopez-Gonzalez J.D. Comparative FT-IR study of the removal and structural modifications during acid silicates of octahedral cations treatment of several // Spectrochimica Acta Part A – 1996. – Vol. 52. – P. 1685-1694.
7. Komadel P., Madejova J., Janek M. Dissolution of hectorite in inorganic acid // Clays and Clay Minerals. – 1996. – Vol. 44, № 2. – P. 228-236.
8. Komadel P., Schmidt D., Madejova J., Blahoslav C. Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions // Applied Clay Science – 1990. – Vol. 5. – P. 113-122.
9. Rhodes C.N., Brown D.R. Surface Properties and Porosities of Silica and Acid-treated Montmorillonite Catalyst Supports : Influence on Activities of Supported ZnCl_2 , Alkylation Catalysts // J. Chem. Soc., Faraday Trans.– 1993. – Vol. 89, Iss. 9. – P. 1387-1391.
10. Rhodes C.N., Franks M., Parkes G. M. B., Brown D.R. The effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl_2 alkylation catalysts // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1991. – Vol. 12. – P. 804-807.
11. Rhodes C.N., Brown D.R. Structural Characterisation and Optimisation of Acid-treated Montmorillonite and High-porosity Silica Supports for ZnCl_2 , Alkylation Catalysts // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1992. – Vol. 88, Iss. 15. – P. 2269-2274.
12. Bodoardo S., Figueras F., Garrone E. IR study of bronsted acidity of Al-pillared montmorillonite // Journal of catalysis – 1994. – Vol. 147. – P. 223-230.
13. Alabarse F.G., Conceicao R.V., Balzaretti N.M., Schenato F., Xavier A. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure // Applied Clay Science – 2011. – Vol. 51. – P. 202-208.
14. Dellisanti F., Minguzzi V., Valdre G. Thermal and structural properties of Ca-rich Montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear // Applied Clay Science – 2006. – Vol. 31. – P. 282-289.
15. Cotica L.F., Freitas V.F., Santos I.A., Barabach M., Anaissi F.J., Miyahara R.Y., Sarvezuk P.W.C. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation, and thermal stability // Applied Clay Science – 2011. – Vol. 51. – P. 187-191.
16. Moraes D.S., Angelica R.S., Costa C.E.F., Rocha Filho G.N., Zamian J.R. Bentonite functionalized with propyl sulfonic acid groups used as catalyst in esterification reactions // Applied Clay Science – 2011. – Vol. 51. – P. 209-213.
17. Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene // Applied Clay Science – 2011. – Vol. 51. – P. 385-389.
18. Rakytskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshouk G.V., Volkova V.Ya. The influence of structure-phase changes in natural and chemically modified bentonites on the catalytic activity of surface Pd(II)-Cu(II) complexes // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering, 3–7 septem. 2012. : Book Conf. Proc. – Lviv, 2012. – P. 297-298.

Стаття надійшла до редакції 15.01.12

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе¹, Г. М. Джига¹, С. В. Топоров²

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

¹кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,

²кафедра аналітичної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: TLR@edu.onu.ua

ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ БЕНТОНІТІВ УКРАЇНИ

Резюме

Проведено порівняльне ІЧ-спектральне дослідження трьох зразків бентонітів Дашуковського, Горбського та Кіровоградського родовищ. Показані можливості ІЧ-спектроскопії не тільки для ідентифікації структури основної фази бентонітів — монтмориллоніту, але й для визначення домішкових мінералів.

Ключові слова: ІЧ-спектральне дослідження, бентоніти, фазовий склад.

T. L. Rakytskaya¹, T. A. Kiose¹, A. M. Djiga¹, S. V. Toporov²

Odessa I.I. Mechnikov National University,

¹Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,

²Department of Analytical Chemistry,

2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082, Ukraine. E-mail: TLR@onu.edu.ua

IR SPECTRAL STUDY OF STRUCTURES AND PHASE COMPOSITIONS OF UKRAINIAN BENTONITES

Summary

A comparative IR spectral study of samples of three bentonites from Dashukovskoye, Gorbskoye, and Kirovogradskoye deposits was carried out. Capabilities of IR spectroscopy not only for the identification of a structure of montmorillonite — the main phase of bentonites, but also for the determination of impurity phases is shown.

Keywords: IR spectral study, bentonites, phase composition.

УДК 546.284: 546.661: 535.37

**С. М. Левшов, И. П. Ковалевская, Н. П. Ефрюшина, З. Д. Клименко,
В. П. Доценко**Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Отдел химии лантанидов,
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина
e-mail: SSCLab@ukr.net**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТА
КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu^{2+}**

Проведен термодинамический анализ возможных химических процессов, протекающих в системе $\text{CaO}:\text{SiO}_2=3:2$. Установлены оптимальные условия получения твердых растворов замещения состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$. Показано, что эффективная люминесценция ионов Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ с максимумом при 625 нм создает предпосылки для использования этого материала в качестве люминофора для светоизлучающих диодов белого свечения.

Ключевые слова: силикаты ЩЗМ, европий, синтез, люминесценция.

Очевидные преимущества светоизлучающих диодов (СИД) белого свечения по сравнению с традиционными электрическими источниками света стимулируют поиск новых люминофоров, которые частично или полностью преобразуют электролюминесценцию (In,Ga)N-структур ($\lambda_{\text{em}} = 360\text{--}470$ нм) в видимый свет. Считается, что одним из наиболее эффективных излучателей для создания новых люминесцентных материалов для СИД являются ионы Eu^{2+} , характеризующиеся широкополосным свечением, обусловленным межконфигурационным переходом $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$. Влияние химического состава и кристаллической структуры соединения на спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu^{2+} послужило предметом многочисленных исследований, результаты которых систематизированы в обзорной работе [1].

Среди наиболее перспективных материалов для создания СИД важное место занимают активированные ионами Eu^{2+} силикаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), что обусловлено высокой эффективностью их люминесценции при возбуждении в области 360–470 нм и сравнительно слабо выраженным эффектом температурного тушения свечения вплоть до 450 К [2]. В работах [3–5] отмечена потенциальная возможность использования активированного ионами Eu^{2+} силиката состава $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ в качестве люминофора для создания СИД белого свечения. Получение люминесцентных материалов состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ осуществляются методом твердофазных реакций при температуре не менее 1300 °С, но даже в этом случае в зависимости от условий синтеза некоторые количества примесных фаз (CaSiO_3 , $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) могут быть обнаружены в конечных продуктах посредством рентгенофазового анализа (РФА) либо люминесцентной спектроскопии [3,5]. Сведения о спектрально-люминесцентных свойствах $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ имеют ограниченный характер, в частности, отсутствуют данные о результатах люминесцентных и кинетических измерений при низких температурах, что не позволяет сделать заключение о микроструктуре центров свечения Eu^{2+} в материалах состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$.

Силикат кальция состава $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ встречается в природе в виде минерала ранкинита, характеризующегося моноклинной кристаллической структурой и пространственной группой $P2_1/a(14)$. Результаты рентгеноструктурного исследования ранкинита, проведенного автором [6], указывают на присутствие в его структуре трех кристаллографически неэквивалентных позиций атомов кальция с координационным числом Ca^{2+} , равным 7. Полиэдры CaO_7 неэквивалентны и заметно искажены, о чем свидетельствуют средние значения межатомных расстояний $\text{Ca}-\text{O}$: $\text{Ca1}-\text{O}$ 2.49 ± 0.20 Å, $\text{Ca2}-\text{O}$ 2.42 ± 0.12 Å, $\text{Ca3}-\text{O}$ 2.47 ± 0.13 Å. Так как при формировании твердых растворов состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ ионы Eu^{2+} изоморфно замещают ионы Ca^{2+} , следует ожидать формирования трех типов центров свечения Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Цель настоящей работы заключалась в оптимизации подходов к синтезу материалов состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$, а также в более детальном исследовании их спектрально-люминесцентных свойств.

Методика синтеза твердых растворов состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$.

Объектами исследования служили твердые растворы состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.0001-0.01$), полученные путем твердофазных реакций и золь-гель методом. Для получения объектов исследования методом твердофазного синтеза были использованы CaCO_3 (х.ч.), SiO_2 (аэросил А-300), H_3BO_3 (ч.д.а.). Активатор вводили в шихту в форме водного раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ известной концентрации. Содержание плавня H_3BO_3 в исходной шихте составляло 5.0 – 20.0 мол.%. Исходную шихту подвергали трехстадийной термической обработке при 1300°C в течение 12 ч на воздухе. Для обеспечения восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} полученные на воздухе образцы подвергали дополнительной термической обработке при 900°C в среде 5% H_2 –95% N_2 в течение 3 ч.

Для получения объектов исследования золь-гель методом в качестве исходных реагентов были использованы растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (х.ч.) и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ известной концентрации. Раствор, содержащий нитраты металлов и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в стехиометрическом соотношении, выдерживали при $65 \pm 2^\circ\text{C}$ и pH 0-1 в течение 4-5 ч для обеспечения гелеобразования. Полученный гель высушивали при 80°C до образования ксерогеля, который затем тщательно измельчали и подвергали двухстадийной термической обработке при 1300°C в течение 8 ч на воздухе. Для обеспечения восстановления ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} полученные на воздухе образцы подвергали дополнительной термической обработке при 900°C в среде 5% H_2 –95% N_2 в течение 3 ч.

Фазовый состав продуктов синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА), выполненном на дифрактометре ДРОН-0.5 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Регистрацию спектров возбуждения и люминесценции в ближней УФ- и видимой области спектра проводили на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при температурах 77 и 293 К.

Результаты и их обсуждение

В системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ существуют соединения CaSiO_3 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и Ca_3SiO_5 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Известно, что первичным соединением, образующимся в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ вне зависимости от соотношения исходных компонентов, является Ca_2SiO_4 . Формирование соединений

иного химического состава в указанной системе термодинамически менее вероятно [7]. Для анализа химических процессов, протекающих в системе при соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ для избранной температуры синтеза 1300°C (1573 K), нами были проведены дополнительные термодинамические расчеты. В качестве источника необходимых термохимических данных была использована работа [7]. Расчет изменения величины свободной энергии Гиббса системы $\Delta G_{1573, \text{p-ции}}^\circ$ при соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ в результате протекания химических процессов при 1573 K проводили по известным уравнениям:

$$\Delta H_{T, \text{p-ции}}^\circ = \Delta H_{298, \text{p-ции}}^\circ + \int_{298}^{1573} \Delta C_p dT \quad (1)$$

$$\Delta S_{T, \text{p-ции}}^\circ = \Delta S_{298, \text{p-ции}}^\circ + \int_{298}^{1573} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (2)$$

$$\Delta G_{T, \text{p-ции}}^\circ = \Delta H_{T, \text{p-ции}}^\circ - T \Delta S_{T, \text{p-ции}}^\circ \quad (3)$$

где $\Delta H_{298, \text{p-ции}}^\circ$ и $\Delta H_{T, \text{p-ции}}^\circ$ – изменение энтальпии системы, вследствие химического превращения, при температуре 298 K и T , Дж/моль; $\Delta S_{298, \text{p-ции}}^\circ$ и $\Delta S_{T, \text{p-ции}}^\circ$ – изменение энтропии системы, вследствие химического превращения, при температуре 298 K и T , Дж/моль·К; ΔC_p – изменение изобарной теплоемкости системы, Дж/моль; $\Delta G_{T, \text{p-ции}}^\circ$ – изменение свободной энергии Гиббса системы, вследствие химического превращения, при температуре T , Дж/моль.

В рассматриваемой системе возможно протекание следующих химических реакций:

- 1) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \alpha\text{-CaSiO}_3 + \frac{1}{2} \text{CaO}$;
- 2) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$;
- 3) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{CaO} + \frac{1}{2} \text{SiO}_2$;
- 4) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \frac{1}{2} \text{SiO}_2$.

Расчетные значения величин $\Delta H_{1573, \text{p-ции}}^\circ$, $\Delta S_{1573, \text{p-ции}}^\circ$ и $\Delta G_{1573, \text{p-ции}}^\circ$ для указанных выше реакций приведены в таблице 1.

Видно, что наиболее термодинамически вероятной является химическая реакция (3), приводящая к образованию $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. При дальнейшем обжиге полученной по реакции (3) шихты можно ожидать протекания следующих процессов, потенциально приводящих к образованию $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$:

- 5) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$;
- 6) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-CaSiO}_3$;
- 7) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-CaSiO}_3 = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$.

Таблица 1

Расчетные значения ΔH°_T , ΔS°_T и ΔG°_T для химических процессов, протекающих в системе при соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ при $T = 1573 \text{ K}$ (1300°C)

Реакция	$\Delta H^\circ_{1573, \text{p-цип}}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S^\circ_{1573, \text{p-цип}}, \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$	$\Delta G^\circ_{1573, \text{p-цип}}, \text{ Дж/моль}$
1	-94.66	-1.38	-92.49
2	-110.20	-5.08	-102.21
3	-124.67	10.45	-141.11
4	-108.92	15.19	-132.81
5	-95.72	-20.63	-63.27
6	-94.66	-1.38	-92.49
7	-1.06	-19.22	+29.17

Приведенные в табл. 1 данные указывают, что образование $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ возможно только в результате реакции (5) и требует значительных энергетических затрат. С учетом этого нами была предпринята попытка устранения кинетических барьеров на пути образования $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ путем применения плавня и посредством проведения синтеза целевого соединения золь-гель методом.

Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при температуре 1300°C и различной длительности термической обработки, приведены на рис. 1. Видно, что рентгенограмма продукта обжига, полученного с использованием H_3BO_3 в течение 8 ч (рис. 1б), содержит рефлексы фаз $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, что соответствует результатам термодинамической оценки (см. табл. 1). Последние отсутствуют на дифрактограммах образцов при увеличении длительности обжига до 12 ч. На основании результатов РФА и измерений интегральной интенсивности люминесценции $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ установлено, что оптимальное содержание H_3BO_3 в исходной шихте составляет 20.0 мол. %.

Согласно данным РФА на первом этапе синтеза $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ золь-гель методом происходит формирование $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ с незначительным содержанием $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. При этом профиль соответствующих рентгеновских дифрактограмм оказался идентичен дифрактограмме, приведенной на рис. 1б. Полное превращение $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ наблюдается при увеличении длительности обжига реакционной смеси до 8 ч. Очевидно, что применение золь-гель метода к синтезу люминесцентных материалов на основе $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ позволяет сократить время термической обработки и не требует применения посторонних веществ в качестве плавня.

Образцы, полученные путем твердофазных реакций и золь-гель методом, обладают идентичными спектрально-люминесцентными свойствами. Как видно из рис. 2, спектры люминесценции $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ при 293 К представляют собой полосу в области 500-800 нм с полушириной $\delta = 3495 \text{ см}^{-1}$ и максимумом при 625 нм, которая, очевидно, обусловлена электронными переходами $4f^65d^1(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^75d^0$ в ионах Eu^{2+} [1,5].

При понижении температуры до 77 К полоса люминесценции сужается ($\delta = 2670 \text{ см}^{-1}$), а ее максимум смещается в длинноволновую сторону до 645 нм. Наблюдаемое смещение максимума полосы люминесценции при понижении

температуры может быть обусловлено двумя причинами: неэквивалентностью центров свечения Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, а также уменьшением заселенности высоколежащих компонент $4f^65d^1$ -конфигурации иона Eu^{2+} . Можно полагать, что чрезвычайно длинноволновое положение максимума полосы люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ по сравнению с типичными для оксидных соединений ЩЗМ ($\lambda_{\text{max}} = 380\text{--}460$ нм, [1]) обусловлено сильной искаженностью полиэдров EuO_7 , а также природой координирующего аниона $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

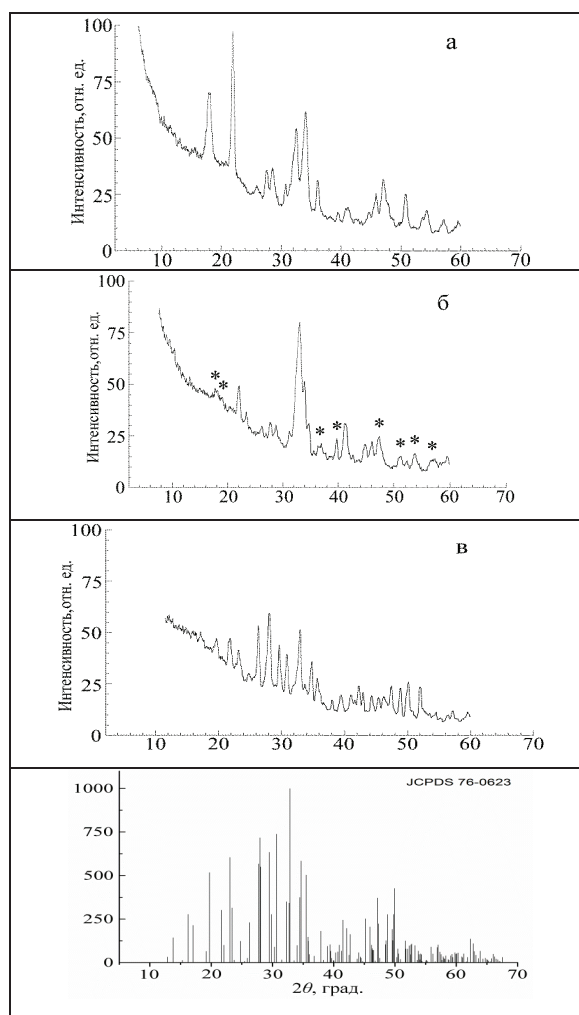


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных с использованием в качестве плавня H_3BO_3 при температуре 1300°C , при соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ и длительности термической обработки на воздухе:

а) 4 ч; б) 8 ч; в) 12 ч

* – характеристичные рефлексы $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

В спектрах возбуждения этой люминесценции, представленных на рис. 3, наблюдается ряд широких перекрывающихся полос в области 250-550 нм, обусловленных переходами $4f^75d^0 \rightarrow 4f^65d^1$ в ионах Eu^{2+} .

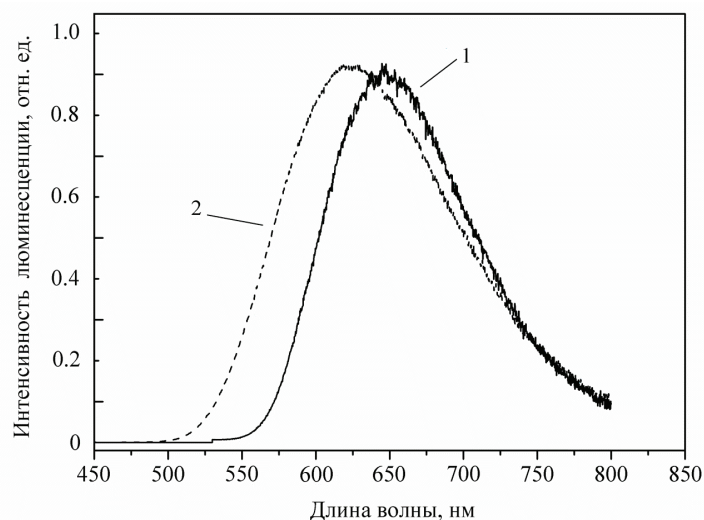


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции $\text{Ca}_{2.985}\text{Eu}^{2+}_{0.015}\text{Si}_2\text{O}_7$ при 77 К (1), 293 К (2) и $\lambda_{\text{exc}} = 440$ нм

При 293 К максимумы наиболее интенсивных из них находятся при 345 и ~480 нм. Эффективная люминесценция $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ при возбуждении в области излучения диодов (In,Ga)N ($\lambda_{\text{em}} = 360\text{-}470$ нм) создает предпосылки для использования этого материала в качестве люминофора для создания светоизлучающих диодов белого свечения.

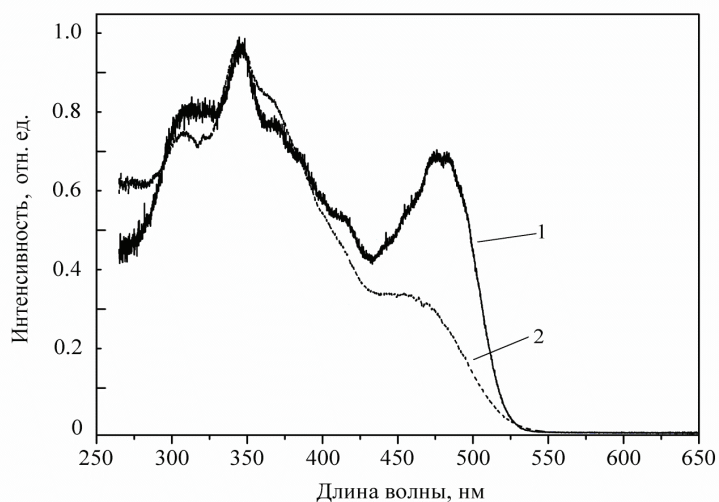


Рис. 3. Нормированные спектры возбуждения люминесценции $\text{Ca}_{2.985}\text{Eu}^{2+}_{0.015}\text{Si}_2\text{O}_7$ при 77 К (1), 293 К (2) для $\lambda_{\text{em}} = 660$ нм

Как видно из рис. 3, понижение температуры сопровождается некоторыми изменениями в спектре возбуждения люминесценции, наиболее отчетливым из которых является существенное увеличение относительной интенсивности полосы с максимумом при 480 нм. Это можно объяснить суперпозиционным характером полосы люминесценции ионов Eu^{2+} , занимающих три неэквивалентные кристаллографические позиции в структуре $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Вследствие существенного перекрытия полос люминесценции и возбуждения этих центров Eu^{2+} они не могли быть разделены спектрально в наших экспериментах. Анализ кинетики люминесценции показал, что кривые затухания для различных точек контура полосы люминесценции близки к одноэкспоненциальным и могут быть охарактеризованы временными константами (τ), равными $\tau = 3.342 \pm 0.060$ и 2.618 ± 0.042 мкс при 77 и 293 К, соответственно. Указанные значения τ являются близкими к типичным для ионов Eu^{2+} в неорганических кристаллах [8].

Таким образом, методом термодинамического анализа установлено, что наиболее вероятным процессом, протекающим в системе $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ при 1573 К, является образование $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Формирование индивидуального $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ в указанной системе возможно лишь при условии интенсификации процессов массопереноса. Чрезвычайно длинноволновое положение максимума полосы люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 625$ нм) позволяет рассматривать $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ в качестве перспективного люминофора для создания СИД белого свечения.

Литература

1. Dorenbos P. Energy of the first $4f \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // J. Lumin. – 2003. – Vol. 104. – P. 239-260.
2. Toda K., Kawakami Y., Kousaka S., Ito Y., Komeno A., Uematsu K., Sato M. New silicate phosphors for a white LED // IEICE Trans. Electron. – 2006. – Vol. E89-C, № 10. – P. 1406-1412.
3. Qian F., Fu R., Agathopoulos S., Gu X., Song X. Synthesis and luminescence properties of a broad-band red phosphor $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ for warm white light-emitting diodes // J. Lumin. – 2012. – Vol. 132. – P. 71-75.
4. Zhang X., Lu Z., Meng F., Lu F., Hu L., Xu X., Tang C. A yellow-emitting $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LEDs // Mater. Sci. – 2012. – V. 66. – P. 16-18.
5. Nakanishi T., Tanabe S. Preparation and luminescent properties of Eu^{2+} -activated glass ceramic phosphor precipitated with $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ // Phys. Status Solidi A – 2009. – Vol. 206, № 5. – P. 919-922.
6. Kusachi I. The structure of rankinite // Miner. J. – 1975. – V. 8, № 1. – P. 38-47.
7. Бабушкин Б. И., Мамвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов – М.: СтройИздат., 1986. – 371 с.
8. Poort S. H. M., Meyerink A., Blasse G. Lifetime measurements in Eu^{2+} -doped host lattices // J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – Vol. 9. – P. 1451-1456.

Стаття надійшла до редакції 19.02.12

**С. М. Лєвшов, І. П. Ковалевська, Н. П. Єфрюшина, З. Д. Клименко,
В. П. Доценко**

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Відділ хімії лантанідів,
Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна
e-mail: SSCLab@ukr.net

СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИЛІКАТУ КАЛЬЦІЮ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, АКТИВОВАНОГО ІОНАМИ Eu^{2+}

Резюме

Проведено термодинамічний аналіз можливих хімічних процесів, що відбуваються в системі $\text{CaO}:\text{SiO}_2=3:2$. Встановлено оптимальні умови отримання твердих розчинів заміщення складу $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$. Показано, що ефективна люмінесценція іонів Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ з максимумом при 625 нм створює передумови для використання цього матеріалу в якості люминофору для світловипромінюючих діодів білого свічення.

Ключові слова: силікати ЛЗМ, європій, синтез, люмінесценція.

**S. M. Levshov, I. P. Kovalevskaya, N. P. Efryushina, Z. D. Klimenko,
V. P. Dotsenko**

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Department of Chemistry of Lanthanides,
Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine
e-mail: SSCLab@ukr.net

SYNTHESIS AND LUMINESCENT INVESTIGATION ON THE CALCIUM SILICATE $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, ACTIVATED WITH Eu^{2+} IONS

Summary

The thermodynamic analysis of possible chemical processes occurring in the system $\text{CaO}:\text{SiO}_2=3:2$ was carried out. Optimized conditions for the preparation $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ firm solutions have been determined. It was shown that the effective luminescence of Eu^{2+} ions in $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ with a maximum at 625 nm creates pre-conditions for the use of this material as a phosphor for white light-emitting diodes.

Key words: silicates of the alkaline-earth metals, Europium, synthesis, luminescence.

УДК 546.719:54-386

А. А. Голиченко, Ю. С. Петросян, А. В. Штеменко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
кафедра неорганической химии,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЯ (III) С ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Разработана методика синтеза цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения (III) с индолил-3-уксусной кислотой, изучены свойства полученного вещества. Методами элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии, а также термогравиметрии подтверждены состав и строение полученного комплексного соединения.

Ключевые слова: рений, комплексные соединения, индолил-3-уксусная кислота, четверная связь

Комплексные соединения дирения (III) с галогенидными и карбоксилатными лигандами являются интересными объектами как с теоретической точки зрения вследствие наличия четверной связи рений-рений, так и с практической – проявляя противоопухолевую, антирадикальную и другие виды биологической активности [1–3]. В связи с этим синтез новых соединений и установление влияния лигандного окружения кластера Re_2^{6+} на биологическую активность комплекса в целом является актуальной задачей для химиков-синтетиков.

В качестве лиганда была выбрана индолил-3-уксусная кислота (ИУК) (синоним - гетероауксин), общей формулы $(\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (рис.1), которая была впервые выделена в 1934 году голландским химиком Ф. Кеглем из культуры плесневых грибов и других микроорганизмов, а позднее обнаружена и в высших растениях и живых организмах, в которых она образуется из триптофана [4].

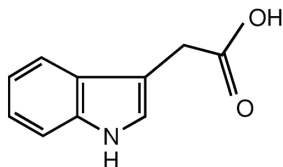


Рис. 1. Строение молекулы ИУК

Высокая физиологическая активность ИУК [5], а также сравнительная простота её синтеза из индола [6] способствовала широкому использованию её в качестве гормона роста растений.

Кроме того, ИУК и соединения на её основе могут стать принципиально новыми лекарствами против рака, поскольку обладают мощным противоопухолевым действием, а низкая токсичность природной ИУК и кластеров рения (III) позволит избежать многих негативных последствий лечения рака [7–11].

Использование такого вещества в качестве лиганда для биядерного комплексобразующего центра Re_2^{6+} является актуальной задачей, поскольку расширяет ассортимент комплексных соединений дирения (III) за счет использования лигандов, обладающих собственной биологической активностью.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного вещества использовали $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, полученный по методике [12]. Ацетонитрил квалификации «чда», а также соляную, серную, уксусную кислоты, хлорид олова (II) марки «х. ч.» применяли без дополнительной очистки, хлороформ и дихлорэтан очищали по известным методикам [13, 14].

Элементный анализ на рений и хлор проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [15, 16].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне $25000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре СФ-46. ИК-спектры снимали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr на Фурье-спектрометре Nicolet Impact 400 FTIR (США).

Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erday в интервале температур $20\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью подъёма температуры 5 град/мин .

Поскольку ИУК довольно неустойчивое вещество [6], то для удаления возможных продуктов разложения перед использованием её дополнительно очищали перекристаллизацией из метанола [17].

Результаты исследования и их обсуждение

Обнаружено, что совместное растворении $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ и ИУК в ацетонитриле приводит к медленному взаимодействию даже при комнатной температуре, в результате чего через 45 суток в ЭСП такого раствора наблюдается полное исчезновение максимума поглощения при 14705 см^{-1} , соответствующего исходному $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ [18] и образование пика при 16260 см^{-1} который, согласно литературным данным, соответствует цис-тетрахлороди- μ -карбоксилату дирения (III) [19, 20].

Нагревание описанной выше системы приводит к значительному ускорению координации ИУК и уже через 2 часа при $70\text{ }^\circ\text{C}$ происходит переход исходных веществ в цис- $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, что подтверждается данными ЭСП (рис.2).

Проведенные исследования взаимодействия $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с ИУК позволили оптимизировать условия проведения синтеза комплексного соединения рения (III) с ИУК: навеску $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ массой $0,1\text{ г}$ ($0,088\text{ ммоль}$) в 20 мл ацетонитрила смешивали с 10 мл ацетонитрильного раствора ИУК массой $0,3\text{ г}$ ($1,712\text{ ммоль}$). Раствор нагревали на протяжении двух часов при температуре не выше $70\text{ }^\circ\text{C}$ с обратном холодильником в токе аргона, далее после охлаждения испаряли ацетонитрил и перекристаллизовывали полученный сухой остаток из хлороформа. Полученный цис- $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ массой $0,068\text{ г}$ (выход $82,5\text{ \%}$) тёмно-зелёного цвета, растворяется в полярных и не растворяется в неполярных органических растворителях.

Описанные превращения могут быть представлены следующим уравнением:



Анализ данных ЭСП показал, что в видимой области проявляется максимум поглощения при 16260 см^{-1} , который, согласно литературным данным, соответствует

$\delta \rightarrow \delta^*$ переходу для тетрахлороди- μ -карбоксилатов дирения (III) цис-конфигурации (рис.3) [19, 20], что даёт основание отнести полученное соединение к такому же структурному типу.

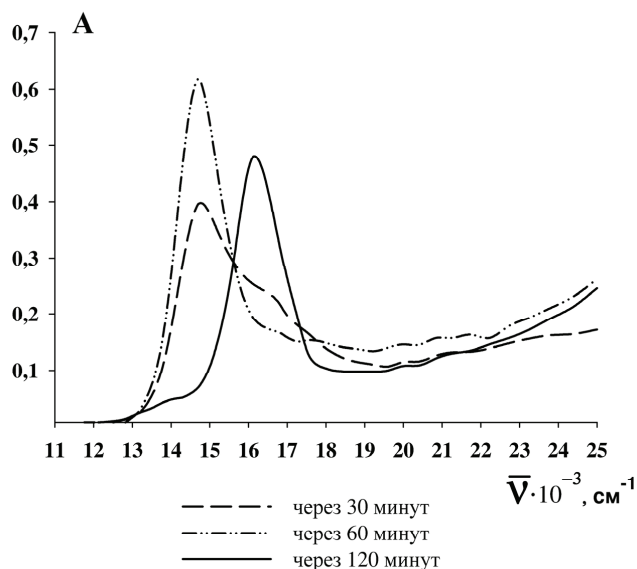


Рис. 2. ЭСП реакционного раствора $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с ИУК в ацетонитриле (молярное соотношение 1:5)

Состав полученного соединения был доказан с помощью элементного анализа: Найдено, %: Re – 39,38; Cl – 14,86. Для $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ вычислено, %: Re – 39,42; Cl – 15,01, а данные ИК-спектроскопии подтверждают строение полученного цис- $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

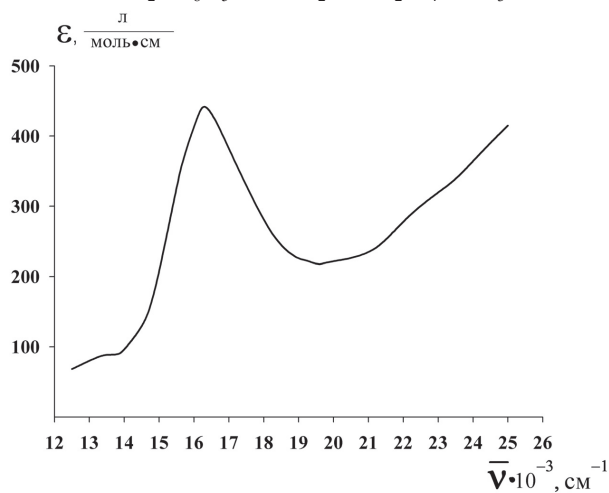


Рис. 3. ЭСП в ацетонитриле цис- $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

В ИК-спектре соединения (рис.4) присутствует интенсивная полоса в области $1420-1470\text{ см}^{-1}$, которая относится к $\nu(\text{CO})$ координированной карбоксильной группы и свидетельствует о мостиковой координации этой группы к кластеру Re_2^{6+} , что подтверждается литературными данными [21]. Кроме того, ранее было показано, что для галогенокарбоксилатов дирения (III), в отличие от биядерных кластерных соединений Rh^{2+} , Cr^{2+} и Mo^{2+} , наблюдается лишь одна из двух полос, характерных для карбоксилатных групп в интервале $1440-1470\text{ см}^{-1}$ [22]. При 740 см^{-1} наблюдается интенсивный пик, который характеризует скелетные колебания $\delta(\text{CH})$ индольного фрагмента, входящего в состав ИУК, а при 3400 см^{-1} – $\nu(\text{NH})$ [23]. Таким образом, можно утверждать о наличии в полученном соединении мостиково координированной к кластерному фрагменту Re_2^{6+} карбоксильной группы ИУК.

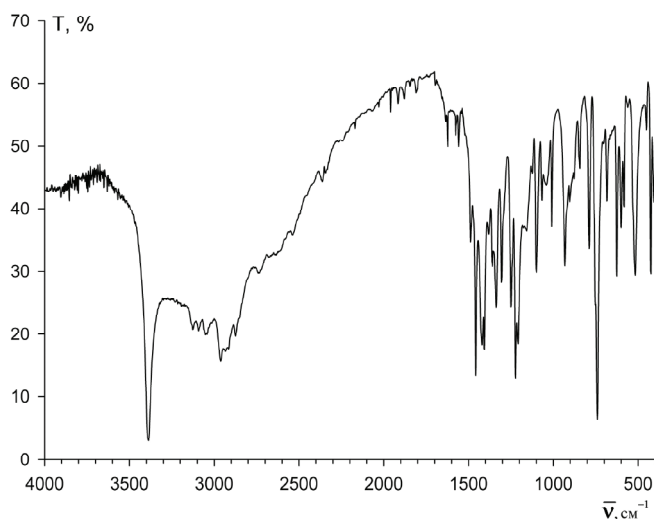


Рис. 4. ИК-спектр $\text{cis-Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в таблетках KBr

На основании данных элементного анализа, ЭСП и ИК – спектроскопии для полученного $\text{cis-Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ можно предложить следующую графическую формулу (рис.5):

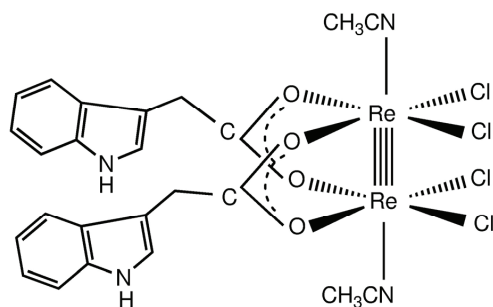


Рис. 5. Строение $\text{cis-Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Изучение термических свойств помогает подтвердить строение полученных соединений с помощью анализа энергетических эффектов процессов, происходящих при разложении веществ, а также анализа изменения массы образцов. Кроме того, иногда такие исследования приводят к нахождению методов получения новых веществ в результате разрушения других и возможные сферы их применения. Данные термического разложения $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ приведены на рисунке 6.

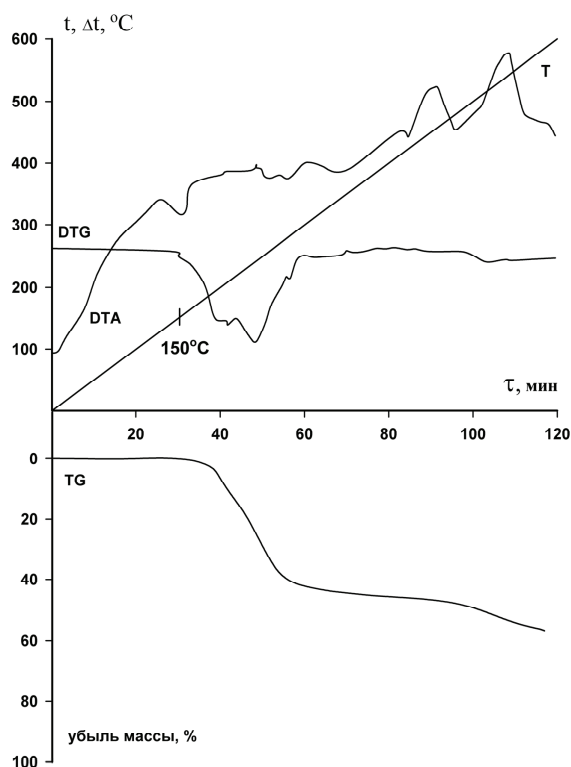


Рис. 6. Термограмма $\text{cis-Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Из рисунка 6 видно, что при температуре 150°C происходит значительное уменьшение массы исследуемого образца (эндотермический процесс). Масса образца $\text{cis-Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ после изотермической выдержки при температуре 150°C в течение 2 часов составила равна 0,092 г (исходная масса – 0,1086 г). Анализ полученного твёрдого остатка показал, что при этой температуре происходит отщепление CO_2 и образование скатола, о чем свидетельствует резкий характерный для этого вещества запах. Кроме того, декарбоксилирование было подтверждено пропусканием исходящих во время термораспада газов через склянку с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в результате чего образуется осадок CaCO_3 . Возможность разложения ИУК с отщеплением CO_2 и превращением в скатол была также подтверждена ранее в работах [6, 24]. Разложение координированной ИУК, входящей в состав полученного комплекса, проходит при меньшей температуре (150°C), чем

разложение чистой ИУК (163–165°C), что связано с каталитическим действием на этот процесс кластерного фрагмента Re_2^{6+} .

Схематически разложение ИУК изображено на рис. 7:

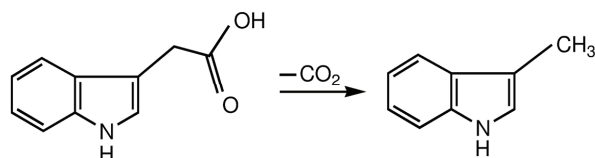


Рис. 7. Схема разложения ИУК с образованием скатола

Для подтверждения такого механизма термического разложения цис- $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ было проведено исследование полученного твёрдого остатка. Анализ данных ЭСП его раствора в ацетонитриле показал, что в видимой области отсутствуют максимумы поглощения, характерные для комплексных соединений дирения (III) с галогенидными и карбоксилатными лигандами различных структурных типов, что позволяет сделать вывод о том, что кластерный фрагмент Re_2^{6+} разрушается в результате декарбоксилирования ИУК.

Таким образом, разработана методика синтеза цис- $\text{Re}_2((\text{C}_8\text{H}_5\text{NH})\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, с помощью элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии, а также термогравиметрии подтверждены состав и строение полученного вещества. В дальнейшем будет изучена биологическая активность полученного вещества. Такие исследования вызывают большой интерес, поскольку использование лигандов, таких как ИУК, обладающих собственной биологической активностью, с большой долей вероятности вызывает усиление биологической активности галогенокарбоксилатов дирения (III).

Литература

1. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dihlorotetra μ -Isobutytratodirhenium (III): Enhancement of Cis-platin Action and RBC-stabilizing Properties // *Anticancer Research*. – 2007. – V.27. – P. 2487-2492.
2. Shtemenko N. I., Berzenina O. V., Yegorova D. E., Shtemenko A. V. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity // *Chemistry and biodiversity*. – 2008. – 5. – P. 1660-1667.
3. Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich. M. Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds // *Metal ions in biology and medicine*. – 2008. – V.10. – P.229-234.
4. Shokri D., Emtiazi G. Indole-3-acetic acid (IAA) production in symbiotic and non-symbiotic nitrogen-fixing bacteria and its optimization by Taguchi design // *Curr. Microbiol.* – 2010 – V.11. – P.217-225.
5. Oliveira D. L., Pugine S. M., Ferreira M. S., Lins P. G., Costa E. J., de Melo M. P. Influence of indole acetic acid on antioxidant levels and enzyme activities of glucose metabolism in rat liver // *Cell Biochem. Funct.* – 2007. – V.25, № 2. – P.195-201.
6. Johnson H. E., Crosby D. G. Indole-3-acetic Acid // *Org. Synth.* – 1973. – V.5. – P.654.
7. Folkes L. K., Wardman P. Enhancing the Efficacy of Photodynamic Cancer Therapy by Radicals from Plant Auxin (Indole-3-Acetic Acid) // *Cancer Res.* – 2003. – V.63, № 4. – P.776-779.
8. Folkes L. K., Wardman P. Oxidative activation of indole-3-acetic acids to cytotoxic species – a potential new role for plant auxins in cancer therapy // *Biochem. Pharmacol.* – 2001. – V.61, № 2. – P.129-136.
9. Wardman P. Indole-3-Acetic Acids and Horseradish Peroxidase: A New Prodrug/Enzyme Combination for Targeted Cancer Therapy // *Cur. Pharm. Design.* – 2002. – V.8, N.15. – P.1347-1363.

10. So-Young Kim, Myo-Kyoung Kim, Sun-Bang Kwon, Jung-Im Na, Kyoung-Chan Park, Dong-Seok Kim Tumor apoptosis by indole-3-acetic acid/light in B16F10 melanoma-implanted nude mice // *Arch. Dermatol. Res.* – 2009. – V.301, № 4. – P.319-322.
11. Олійник С. А., Штеменко Н. І., Горчакова Н. О., Штеменко О. В. Токсикологія сполук ренію: погляд на проблему // *Современные проблемы токсикологии.* – 2001. – № 1. – С.11-15.
12. Штеменко О. В., Бовикін Б. О., Кожура О. В. Синтез біядерних кластерів ренію (III) з амінокислотами // *Укр. хим. жур.* – 1997. – Т.63, № 11. – С.35-38.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
14. Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 518 с.
15. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
16. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу / Ред. и перевод Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1966. – 1111 с.
17. *Purification of Laboratory Chemicals / Sixth Edition* By W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai. – Elsevier, 2009. – 760 p.
18. Cotton F. A., Curtis N., Johnson B., Robinson W. Compounds Containing Dirhenium (III) Octahalide Anions // *Inorg. Chem.* – 1965. – Vol.4., № 3. – P.326-330.
19. Shemenko A. V., Bovykin B. A. Chemistry of binuclear Rhenium Clusters // *Rhenium and Rhenium Alloys.* – Pennsylvania: TMS publication, 1997. – P.189-197.
20. Cotton F. A., Murillo C. A., Walton R. A. Multiple Bonds between Metal Atoms. – New York: Springer Science, 2005. – 818 p.
21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
22. Мисаилова Т. В., Котельникова А. С., Голованева И. Ф., Евстафьева О. Н., Лебедев В. Г. Взаимодействие дигидрата тетрахлородиацетатодирения с донорными основаниями // *Журн. неорг. химии.* – 1981. – Т.26., Вып.3. – С.634-642.
23. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
24. Gazarian I. G., Lagrimini L. M. Anaerobic stopped-flow studies of indole-3-acetic acid oxidation by dioxygen catalysed by horseradish C and anionic tobacco peroxidase at neutral pH: catalase effect // *Biophys. Chem.* – 1998. – V.72, № 3. – P.231-237.

Стаття надійшла до редакції 27.04.12

О. А. Голиченко, Ю. С. Петросян, О. В. Штеменко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
кафедра неорганічної хімії
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ-КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНІЮ (III) З ІНДОЛІЛ-3-ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Резюме

Розроблено методику синтезу цис-тетрахлорді-μ-карбоксилату діренію (III) з індоліл-3-оцтовою кислотою, досліджені властивості отриманої речовини. Методами елементного аналізу, ЕСП та ІЧ-спектроскопії, а також термогравіметрії підтверджено склад та будову отриманої комплексної сполуки.

Ключові слова: реній, кластери, ферулова кислота, почверний зв'язок.

A. A. Golichenko, Y. S. Petrosyan, A. V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology

Department of Inorganic Chemistry

Gagarin Av. 8, Dnipropetrovsk 49005, Ukraine

**THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES
OF CIS-TETRACHLORODI- μ -CARBOXYLATE OF DIRHENIUM (III)
WITH INDOLE-3-ACETIC ACID**

Summary

The method of synthesis of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium (III) with indole-3-acetic acid is elaborated and studied the properties of the substance. By elemental analysis, EAS and IR spectroscopy and thermogravimetric analysis confirmed the composition and structure of the resulting complex compound.

Keywords: rhenium, cluster, indole-3-acetic acid, quadruple bond.

УДК 541.49:546.287:546.661:546.669:547.466

**Е. Н. Фадеев¹, О. В. Снурникова¹, С. С. Смола¹, А. Ю. Коровин¹,
С. В. Топоров², Н. В. Русакова¹**¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина.

E-mail: lantachem@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТА ЕВРОПИЯ (III)

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики комплекса Eu(III) с модифицированной диэтилентриаминпентауксусной кислотой и силикатного ксерогеля на его основе. Установлено, что неорганическая матрица способствует устранению безызлучательных потерь энергии и увеличению люминесцентного сигнала Eu(III).

Ключевые слова: золь-гель метод, европий, лютетий, люминесценция.

В последние годы все большее внимание привлекают исследования новых люминесцентных соединений как активных компонентов наноматериалов. При этом особый интерес среди излучающих веществ вызывают соединения лантанидов благодаря своим узким и характеристическим полосам люминесценции и достаточно большим значениям времени жизни возбужденных состояний [1]. Модификация неорганических кремнийсодержащих матриц комплексами лантанидов позволяет существенно улучшить их спектрально-люминесцентные характеристики. В таких гибридных органо-неорганических материалах на молекулярном уровне комбинируются фрагменты неорганических веществ, формирующие пространственную решетку, с фрагментами органических веществ, которые определённым образом распределяются внутри материалов. Эти материалы, выполненные в виде керамических порошков, стекол, пленок и волокон являются перспективными для создания лазеров, оптических преобразователей и усилителей, излучающих в широком спектральном диапазоне [2, 3].

Литературные данные свидетельствуют о том, что для получения гибридных органо-неорганических материалов на основе комплексов лантанидов оптимальным является золь-гель метод – способ получения материалов, включающий получение золя и последующий перевод его в гель. Основным преимуществом данного метода по сравнению с синтезами в расплавах является то, что получение материалов протекает при гораздо более низких температурах, а также отсутствие процессов кристаллизации и разделения фаз.

Золь-гель метод позволяет получать материалы на основе оксидов кремния, титана, алюминия, циркония, гафния, германия и т.д. [2]. Обычно их получают гидролизом алкоксидов (таких как тетраэтоксисилан или изопропилат алюминия), либо водных растворов хлоридов металлов. Однако только в случае кремнийсодержащих матриц существует наиболее широкий выбор прекурсоров в виду возможности получения большого числа стабильных соединений со связью углерод-

кремний. Кроме того, литературные данные свидетельствуют [3, 4], что улучшение люминесцентных характеристик при введении комплекса в силоксановую матрицу связано с уменьшением безызлучательных потерь энергии возбуждения по причине жесткости и инертности кремнийсодержащей основы.

В зависимости от способа получения гибридные материалы делятся на два основных типа [4]. Первый – материалы без ковалентного закрепления лигандов/комплексов в матрице: связывание осуществляется лишь за счет относительно слабых ион-дипольных и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Это самый простой путь, однако в некоторых случаях он дает вполне удовлетворительные результаты. Второй путь – ковалентное закрепление соединений в матрице: первоначально выбирается кремнийорганический прекурсор, способный связываться с определенной функциональной группой лиганда, затем производится модификация лиганда и получение комплекса, после чего выделенный комплекс добавляют в золь-гель систему на стадии гидролиза. Преимуществом данного метода по сравнению с первым является равномерное распределение излучающих центров в неорганическом носителе и как следствие – отсутствие процесса разделения фаз, связанное с ограниченной взаимной растворимостью компонентов смеси.

Выбор аминополикарбоксилатов лантанидов для получения люминесцентных золь-гель материалов объясняется их повышенной устойчивостью, что позволяет им сохраняться под действием как кислотных, так и основных сред золь-гель процесса, а так же возможность их широкой модификации [1, 2]. Поэтому представляло интерес изучить сенсбилизацию 4f-люминесценции комплекса Eu(III) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой, содержащей триметоксисилилпропильный фрагмент, при введении его в силоксановую матрицу и влияние ковалентного закрепления комплекса на интенсивность люминесцентного сигнала. Комплекс с парамагнитным ионом Lu(III) был получен для проведения ЯМР-спектроскопических исследований.

Материалы и методы исследования

Ацетаты европия (III) и лутетия (III) были получены из соответствующих оксидов (99.98%-99.99%, «Aldrich»).

В качестве прекурсора для предварительной модификации диэтилентриаминпентауксусной кислоты (DTPA) был выбран (3-аминопропил)триметоксисилан (APTMS). Известно, что оптимальным методом получения модифицированных аминополикарбоновых кислот является взаимодействие первичных/вторичных аминов с диангидами кислот. Синтез проводили по схеме 1:

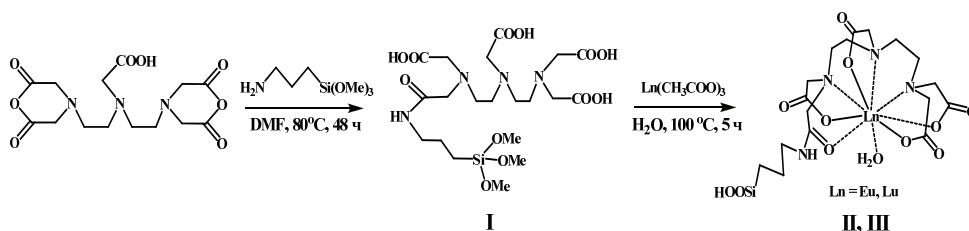


Схема 1

I. DTPA-APTMS. 1.10 г (3.08 ммоль) диангидрида диэтилентриаминпентауксусной кислоты (DTPA) растворяли в 150 мл безводного DMF при нагревании до 80°C в течение 30 мин. Затем по каплям добавляли эквимольное количество (3-аминопропил)триметоксисилана. Синтез продолжали при перемешивании и температуре 80°C в течение 48 ч. После этого раствор упаривали, отфильтровывали образовавшийся осадок и перекристаллизовывали из смеси DMF-бензол (1:1). Выход 79%. $T_{пл.} > 250$ °C (разл.). Найдено для $C_{20}H_{38}N_4O_{12}Si$, %: C, 43.47; H, 6.79; вычислено, %: C, 43.31; H, 6.91. Масс-спектр ESI, m/z: 493 ($[M-2CH_3-OCH_3]^+$), 447 ($[M-Si(OMe)_3]^+$), 391 ($[M-(CH_2)_3Si(OMe)_3]^+$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (D_2O): 0.59 т (2H, $-CH_2-Si$, $J=7.79$ Гц), 1.67 м (2H, $-CH_2-CH_2-Si$, $J=7.60$ Гц), 2.90 т (2H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Si$, $J=6.02$ Гц), 2.97 т (4H, $N-CH_2-CH_2-N$, $J=5.77$ Гц), 3.09 т (4H, $N-CH_2-CH_2-N$, $J=5.77$ Гц), 3.33 с (8H, $-CH_2-COO^-$), 3.49 с (2H, $-CH_2-CONH-$).

II. Eu-DTPA-APTMS. 55.4 мг (0.10 ммоль) DTPA-APTMS растворяли в 10 мл воды (pH = 7.0±0.5), при нагревании. Затем добавляли 43.4 мг (0.12 ммоль) ацетата европия (III) и перемешивали при 80°C в течение 5 ч. Раствор упаривали досуха и твердый остаток перекристаллизовывали из этанола. $T_{пл.} > 250$ °C (разл.). Найдено для $C_{17}H_{26}EuN_4O_{11}Si \cdot H_2O$, %: C, 31.64; H, 4.23; Eu, 23.79; вычислено, %: C, 31.78; H, 4.08; Eu, 23.65. Масс-спектр ESI, m/z: 642 ($[M-H_2O-H]^+$, 85%).

III. Lu-DTPA-APTMS получали по аналогичной методике. $T_{пл.} > 250$ °C (разл.). Найдено для $C_{17}H_{26}LuN_4O_{11}Si \cdot H_2O$, %: C, 29.97; H, 3.97; Lu, 25.43; вычислено, %: C, 29.87; H, 4.13; Lu, 25.60. Масс-спектр ESI, m/z: 664 ($[M-H_2O-H]^+$, 75%). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (D_2O): 0.71 т (2H, $-CH_2-Si$, $J=8.02$ Гц), 1.77 м (2H, $-CH_2-CH_2-Si$), 3.01 т (2H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Si$), 2.55 т (2H, $N-CH_2-CH_2-N$, $J=6.28$ Гц), 2.72 т (2H, $N-CH_2-CH_2-N$, $J=5.78$ Гц), 2.94 т (2H, $N-CH_2-CH_2-N$, $J=6.78$ Гц), 2.97 т (2H, $N-CH_2-CH_2-N$, $J=5.77$ Гц), 3.29-3.70 м (10H, $-CH_2-COO^- + -CH_2-CONH-$).

IV. Eu-DTPA-APTMS-SiO₂ (ксерогель). Смесь, состоящую из 1.12 мл (5 ммоль) тетраэтоксисилана (TEOS), 2.3 мл этанола и 1 мл 0.1 М соляной кислоты перемешивали в течение 20 мин при комнатной температуре. Затем добавляли раствор 66.1 мг (0.1 ммоль) Eu-DTPA-APTMS в 5 мл воды (pH=7.0-7.5). Продолжали перемешивание при комнатной температуре до начала гелеобразования, после этого ёмкость накрывали пленкой и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем полученный образец сушили при температуре 80-90°C 1 неделю и измельчали для дальнейших исследований. Мольное соотношение компонентов при синтезе составляло TEOS:Eu-DTPA-APTMS:H₂O = 50:1:3000.

V. SiO₂ (недопированный ксерогель) получали по методике, описанной выше, без добавления комплекса.

Полученные соединения и материалы были охарактеризованы методами элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК-, ПМР-спектроскопии.

Элементный анализ по углероду и водороду проведен по методу Хёльшера [5], контрольные сжигания проводили с помощью стандартного образца – N-метил-D-глюкамина (“Fluka”). Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексонометрическим методом с индикатором арсенazo I [6].

Масс-спектры соединений методом ESI (электроспрей) записаны на спектрометре Waters ESI TOF Premier. Спектры 1H ЯМР получены на спектрометре Bruker Avance AV 400 (400 МГц) в растворах D₂O при pH ≈ 10 (с добавлением NaOD) и температуре 25°C. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Frontier в таблетках KBr.

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали при помощи спектрофотометров Specord M40 UV/VIS. Спектры возбуждения люминесценции, молекулярной и 4f-люминесценции ионов Eu(III) в комплексах в твёрдом виде регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W) при температуре 25°C. Микрофотографирование осуществляли на электронном сканирующем микроскопе Mira 3 Tescan.

Результаты и их обсуждение

Полученные соединения (I-III) растворимы в воде при $\text{pH} > 8$ и малорастворимы в DMF и DMSO. Известно, что в водном растворе происходит гидролиз триметоксисилильных групп, однако поликонденсация замедленна, и при $\text{pH} > 10$ такие соединения находятся в виде ионов R-SiOO^- [7].

Данные масс-спектрометрии и ^1H ЯМР-спектроскопии подтверждают присоединение триалкоксисилилпропильного заместителя к молекуле ДТРА. Для регистрации масс-спектров производных аминополикарбоновых кислот применимы лишь методы с относительно «мягкой» ионизацией: MALDI и ESI. Такие методы, как электронный удар (EI) и бомбардировка быстрыми атомами (FAB) приводят к полной фрагментации молекул с образованием большого числа осколков. В масс спектрах ESI ДТРА-APTMS зафиксированы пики с m/z 493 ($[\text{M}-2\text{CH}_3-\text{OCH}_3]^+$), 447 ($[\text{M-Si(OMe)}_3]^+$) и 391 ($[\text{M}-(\text{CH}_2)_3\text{Si(OMe)}_3]^+$). В спектрах комплексов с Eu(III) и Lu(III) наиболее интенсивными являются пики, соответствующие молекулярному иону без координированной молекулы воды.

Известно, что ^1H ЯМР-спектр ДТРА состоит из двух синглетов при 3.1 и 2.60 м.д. интенсивностью 10 и 8 H, которые принадлежат, соответственно, протонам глициновых и этилендиаминовых групп [8]. Введение заместителя делает эти протоны магнитно неэквивалентными и для ДТРА-APTMS наблюдается усложнение спектра (рис. 1, а): сигналы метиленовых групп этилендиаминовых фрагментов проявляются в виде двух триплетов при 2.97 и 3.09 м.д., глициновых фрагментов – в виде двух синглетов при 3.33 и 3.49 м.д..

При 0.59, 1.67, 2.90 м.д. появляются три сигнала, соответствующие трем метиленовым группам пропильного фрагмента. Последующее комплексообразование с ионами Lu(III) приводит к смещению сигналов протонов пропильного фрагмента в область слабых полей на 0.10-0.12 м.д. (рис. 1, б). Вместо двух триплетов от протонов этилендиаминовых групп появляются четыре триплета при 2.55-2.97 м.д., а вместо двух синглетов протоновых глициновых фрагментов появляется мультиплет при 3.25-3.50 м.д.. Подобные изменения в спектрах характерны для комплексов АПК, поскольку координация металла ограничивает возможность конформационного вращения вокруг простых связей C-C и C-N, которое в случае исходных лигандов приводит к магнитной эквивалентности многих протонов.

Соотнесение данных ИК-спектроскопии для полученных образцов проведено в соответствии с литературными данными для подобных объектов [9]. На рис. 2 представлены ИК-спектры исследуемых образцов I, II и IV. Как видно, в ИК-спектре ДТРА-APTMS (рис. 2, а) по сравнению со спектром ДТРА наблюдается появление широкой полосы при 1052-1144 cm^{-1} и полосы при 911 cm^{-1} , соответствующих асимметричным и симметричным колебаниям связей Si-O-C, соответственно; полосы при 480 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связей O-Si-O; и полосы при 694 cm^{-1} , вероятно, объясняющегося валентными колебаниями связи Si-C.

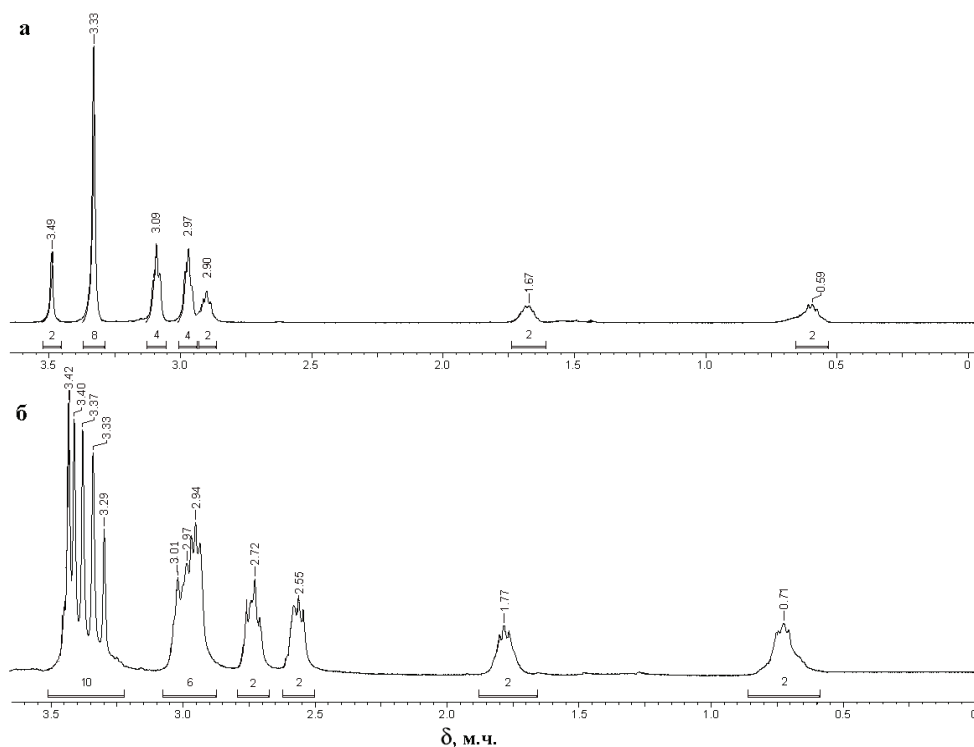


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектры DTPA-APTMS (а) и Lu-DTPA-APTMS (б) (D_2O , pH=10).

Частоты $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ находятся при 1634 см^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ – при 1385 и 1398 см^{-1} и не меняют своего положения относительно спектра DTPA. Частота, соответствующая неионизированным карбокси-группам присутствует в виде плеча при 1733 см^{-1} . Частота деформационных колебаний NH_2 -группы, присутствующая в спектре APTMS при 1577 см^{-1} , в спектре DTPA-APTMS исчезает, что подтверждает образование амидной связи, частоты от которой, вероятно, накладываются на широкую полосу ионизированных карбоксильных групп. Полосы валентных колебаний C-H находятся при 2936 , 2972 , 3026 см^{-1} .

В ИК-спектре комплекса Eu-DTPA-APTMS (рис. 2, б) наблюдается смещение полосы асимметричных колебаний карбокси-групп на 40 см^{-1} до 1594 см^{-1} , что является подтверждением координации иона Eu(III). Широкая полоса при 2548 см^{-1} , присутствующая в спектрах DTPA и DTPA-APTMS и соответствующая валентным колебаниям $\text{R}_3\text{N}^+-\text{H}$, при комплексообразовании исчезает. Частоты валентных колебаний $-\text{CH}_2-$ групп находятся при 2855 , 2927 , 2981 см^{-1} , а деформационных – при 1385 и 1446 см^{-1} . Симметричные колебания карбокси-групп проявляются в виде сигналов при 1410 см^{-1} . Полосы при 1094 и 1119 см^{-1} относятся к валентным колебаниям групп Si-OH, которые возникают в результате гидролиза. ИК-спектр также подтверждает отсутствие поликонденсации гидролизованных фрагментов: отсутствует пик, характерный для деформационных колебаний Si-O-Si при 799 см^{-1} . Полосы при 679 , 715 см^{-1} соответствуют колебаниям C-Si.

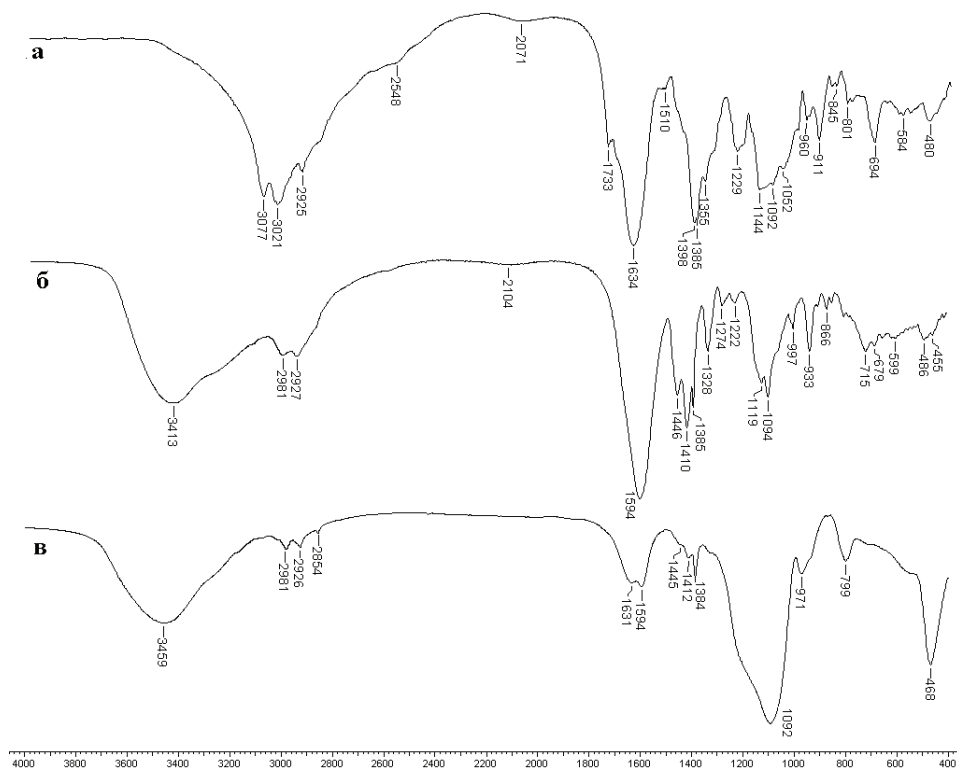


Рис. 2. ИК-спектры образцов DTPA-APTMS (а), Eu-DTPA-APTMS (б) и Eu-DTPA-APTMS-SiO₂ (в) (в таблетках KBr).

Данные ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии позволяют сделать вывод о сходном строении комплексов DTPA-APTMS с Eu(III) и Lu(III), в которых реализуется координационное число лантанида 9, что также характерно для комплексов лантанидов с DTPA [8] (схема 1).

Все рассматриваемые здесь и далее спектры возбуждения, молекулярной и 4f-люминесценции зарегистрированы для твердых образцов. Спектр возбуждения 4f-люминесценции (614 нм) Eu-DTPA-APTMS (рис. 3, а: —) состоит из узких характеристичных полос, соответствующих переходам с основного уровня 7F_0 на подуровни возбужденных состояний иона Eu(III), а также широкой полосы с максимумом при 340 нм. Согласно литературным данным, появление этой уширенной полосы может быть связано с алкоксисилилпропильным заместителем. В данной области также происходит сенсбилизация люминесценции за счет $n-\pi^*$ переходов карбонильных групп кислоты, однако интенсивность светопоглощения Eu-DTPA при 340 нм составляет лишь 24% от Eu-DTPA-APTMS, следовательно, основной вклад в появление этой полосы вносит кремнийсодержащий фрагмент. Более того, данная полоса наблюдается в спектре поглощения исходного аминопропилтриметоксисилана (APTMS) с $\epsilon = 0.17$.

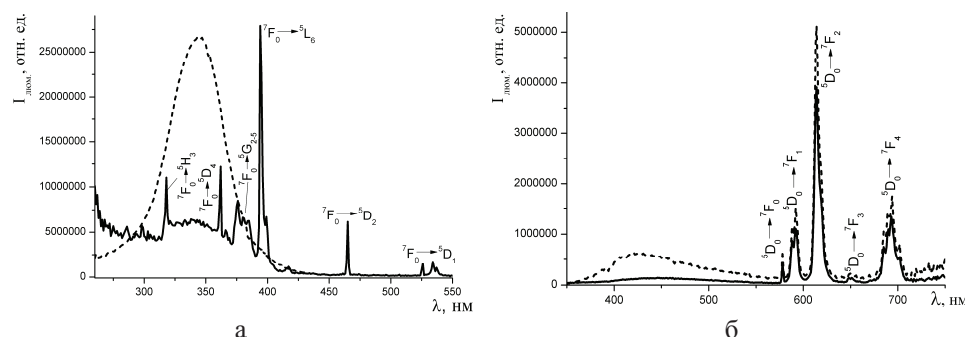


Рис. 3. Спектры возбуждения (а: $\lambda_{\text{возб}} = 614$ нм; $\lambda_{\text{люм.}} = 420$ нм) и люминесценции (б: $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм; $\lambda_{\text{люм.}} = 340$ нм) Eu-DTPA-APTMS.

В спектрах люминесценции Eu-DTPA-APTMS (рис. 3, б) наблюдаются узкие интенсивные полосы, соответствующих переходам с возбужденного уровня 5D_0 на подуровни основного уровня 7F_j ($j=0-4$), а также широкая полоса с максимумом при 420-440 нм. При возбуждении непосредственно иона Eu(III) (переход $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) излучением с длиной волны 394 нм происходит незначительное снижение интенсивности 4f-люминесценции по сравнению с Eu-DTPA. Это, вероятно, связано с тушащим действием колебательных уровней увеличившегося числа связей С-Н, а также гидролизованного силильного фрагмента. Наибольший же интерес представляет люминесценция Eu(III) при возбуждении органической составляющей комплекса. Так, при $\lambda_{\text{возб.}} = 340$ нм происходит увеличение интенсивности 4f-люминесценции в 4.9 раза по сравнению с Eu-DTPA, при $\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм наблюдается увеличение интенсивности в 2.2 раза.

Для выяснения природы широкой полосы молекулярной люминесценции с максимумом при 420-440 нм был записан спектр ее возбуждения (рис. 3, а: ---). В нем наблюдалась единственная широкая полоса с максимумом 355 нм, что позволяет сделать вывод о существенном вкладе в молекулярную люминесценцию кремний-содержащего фрагмента.

Суть золь-гель метода, используемого для получения допированного ксерогеля, состоит в прохождении трех последовательных стадий. I стадия – образование золя. На этой стадии происходят процессы гидролиза и поликонденсации исходных соединений, приводящие к образованию коллоидного раствора (рис. 4).

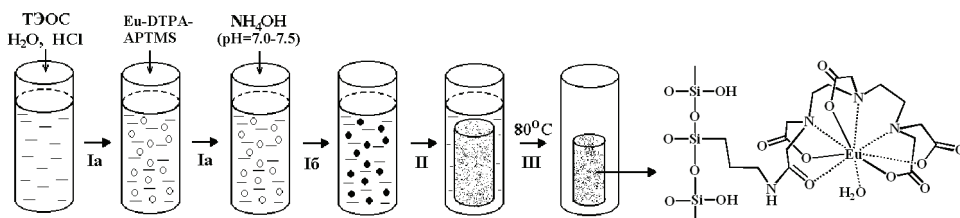


Рис. 4. Схематичное изображение золь-гель процесса и структуры получаемого материала.

На стадии II (гелеобразование) коллоидные частицы вступают в дополнительные реакции полимеризации, формируются пространственные сети из полимерных цепочек, при этом вязкость раствора увеличивается и в конечном итоге образуется гель. III стадия состоит в старении геля (гель хранится в течение некоторого времени в закрытом сосуде) и сушке при атмосферном давлении, при которой происходит удаление жидкости из пористой структуры геля.

В полученном материале комплекс ковалентно закреплен, поскольку триалкоксисилильный фрагмент связывается непосредственно с силоксановой матрицей. Причиной этого является сходная реакционная способность тетраалкокси- и триалкоксиалкилсиланов в реакциях гидролиза и сополиконденсации, что приводит также к равномерному распределению излучающих центров.

На рис. 5 представлены электронные фотографии образца ксерогеля Eu-DTPA-APTMS-SiO₂ (2 моль % Eu-DTPA-APTMS), из которых видно, что материал состоит из частиц неправильной формы как с диаметром около 20 мкм (а), так и более мелких частиц с размерами около 1 мкм (б).

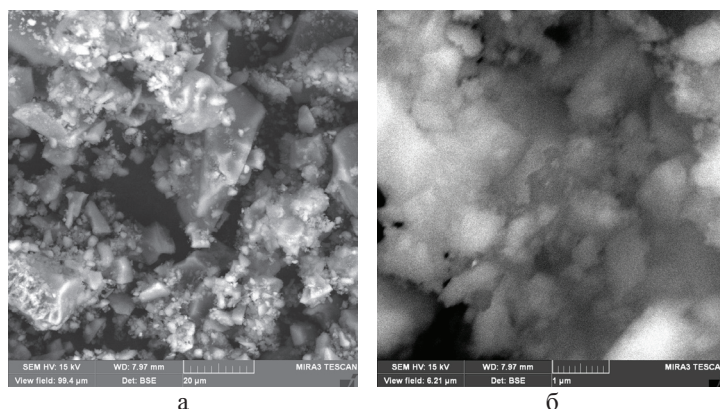


Рис. 5. Электронные фотографии образца Eu-DTPA-APTMS-SiO₂.

В ИК-спектре недопированного ксерогеля частоты деформационных колебаний связей O-Si-O и Si-O-Si находятся при 468 и 799 см⁻¹, соответственно; симметричные и асимметричные колебания связей Si-O-Si – при 970 и 1088 см⁻¹. Кроме того, оставшиеся в структуре силикагеля гидроксильные группы приводят к возникновению полосы при 1639 см⁻¹ (деформационные колебания Si-O-H) и широкой полосы при 3459 см⁻¹ (валентные колебания O-H). ИК-спектр допированного ксерогеля является суммарным наложением всех перечисленных выше полос и характерных для комплекса Eu-DTPA-APTMS, положение которых практически не претерпевает изменений, что подтверждает сохранение координационного полиэдра Eu(III) в кремнийсодержащем материале.

Характер спектров возбуждения и люминесценции ксерогеля Eu-DTPA-APTMS-SiO₂ аналогичен Eu-DTPA-APTMS. Как видно из рис. 6 (б), возбуждение с длиной волны 340 нм приводит к увеличению интенсивности полосы в области 420-440 нм. Природа и причина увеличения интенсивности данной полосы окончательно не установлены: согласно одним литературным данным [10] она связана с процессом переноса заряда на связи Si-O, согласно другим [11] – вызвана дефектами силоксановой матрицы и углеродсодержащими примесями.

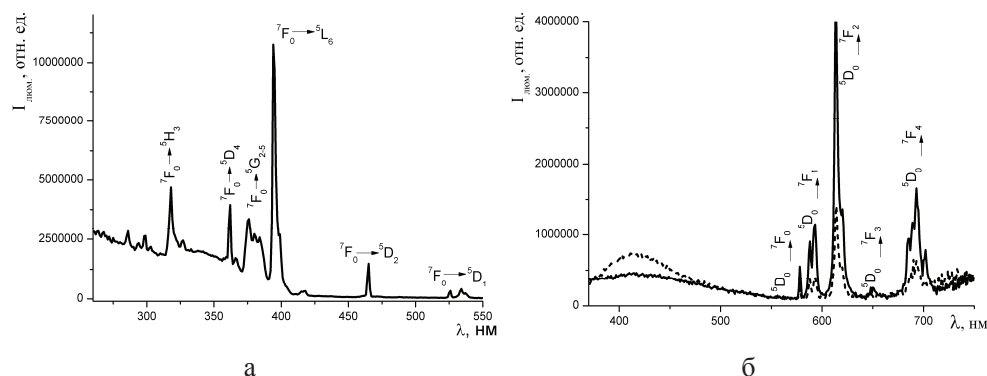


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б: $-\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм; $--- \lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) Eu-DTPA-APTMS-SiO₂.

При возбуждении светом с длиной волны 280 нм наблюдается значительно более интенсивная 4f-люминесценция. При этом в спектрах люминесценции Eu-DTPA-APTMS-SiO₂ не наблюдается полос в области ниже 450 нм, что свидетельствует о том, что в эффективном переносе энергии к иону лантанида участвует не только органическая часть молекулы комплекса, но и неорганическая матрица. Время жизни возбужденного состояния Eu(III) в силикагеле составляет 0.52 мс, в то время как время жизни Eu-DTPA-APTMS равно 0.49 мс.

При сравнении полученного материала по эффективности люминесценции с Eu-DTPA необходимо учитывать содержание излучающих центров в единице объема образца. При массовой доле комплекса в материале 15 ± 0.5 % возбуждение при 280 нм вызывает 4f-люминесценцию, интенсивность которой составляет 83.6% от интенсивности люминесценции комплекса Eu-DTPA в твердом виде. Таким образом, полученные материалы излучают в широком спектральном диапазоне – от 350 до 750 нм в зависимости от длины волны возбуждения. Помимо 4f-люминесценции иона Eu (III) (излучение красного цвета), возможно проявление интенсивной флуоресценции кремнийсодержащей матрицы (голубого цвета), что вызывает фиолетовый оттенок свечения самого материала как результат наложения излучения в разных областях.

Литература

1. Bünzli J.-C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / Bünzli J.-C., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V. 34, № 12. – P. 1048-1077.
2. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials / Binnemans K. // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – P. 4283-4374.
3. Шилова О.А. Нанокпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О.А. Шилова, В.В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 9-83.
4. Carlos L.D. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future / L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, V.Z. Bermudez [et al.] // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 509-534.
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Климова В.А. – М.: Химия. – 1975. – 224 с.
6. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. – М.: Наука. – 1966. – 380 с.

7. Brinker C.J. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing / Brinker C.J., Scherer G.W. – New York: Academic Press. – 1990. – 908 p.
8. Choppin G.R. Nuclear magnetic resonance studies of diamagnetic metal-diethylenetriaminepentaacetate complexes / G.R. Choppin, P.A. Baisden, S.A. Khan // Inorg. Chem. – 1979. – V. 18, № 5. – P. 1330-1332.
9. Yan B. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1, 10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method / B. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni // Mater. Chem. and Phys. – 1997. – V. 51. – P. 92-96.
10. Garcia J. Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels / Garcia J., Mondragon M., Tellez C. [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 1995. – V. 41. – P. 15-17.
11. Yoldas B.E. Photoluminescence in chemically polymerized SiO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems / Yoldas B.E. // J. Mater. Res. – 1990. – V. 5, № 6. – P. 1157-1158.

Стаття надійшла до редакції 22.02.12

Є. М. Фадєєв¹, О. В. Снурнікова¹, С. С. Смола¹, А. Ю. Коровін¹,
С. В. Топоров², Н. В. Русакова¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Відділ хімії лантанідів,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДИЕТИЛЕН- ТРИАМІНПЕНТААЦЕТАТУ ЄВРОПІЮ (III)

Резюме

Вивчені спектрально-люмінесцентні характеристики комплексу Eu(III) з модифікованою диетилентриамінпентаоцтовою кислотою та силікатного ксерогеля на його основі. Встановлено, що неорганічна матриця сприяє усуненню безвипромінювальних втрат енергії та збільшенню люмінесцентного сигналу Eu(III) .

Ключові слова: золь-гель метод, європій, лютецій, люмінесценція.

Y. M. Fadeyev¹, O. V. Snurnikova¹, S. S. Smola¹, A.Yu. Korovin¹, S. V. Toporov²,
N. V. Rusakova¹

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Department of Chemistry of Lanthanides,
Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

²Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine.

LUMINESCENT MATERIALS BASED ON EUROPIUM(III) DIETHYLENETRIAMINE- PENTAACETATE

Summary

Spectral-luminescent characteristics of Eu(III) complexes with modified diethylenetriaminepentaacetic acid and silica xerogel based on it are studied. It was established that the inorganic matrix leads to elimination of nonradiative energy losses and increase in Eu(III) fluorescent signal.

Keywords: sol-gel rout, europium, lutetium, luminescence.

УДК 504.054: 551.468.4(477.74):615.838.7

**О. М. Нікіпелова¹, А. В. Мокієнко¹, Л. Б. Солодова¹, К. К. Цимбалюк²,
О. А. Ціома¹, Х. О. Коєва¹, М. В. Шевченко¹, А. В. Латаєва¹**

¹Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України»,
Лермонтовський пров., 6, м. Одеса, 65014, Україна
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

²Український науковий центр екології моря Міністерства екології та природних ресурсів України, Французький бульвар, 89, м. Одеса, 65009, Україна

ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ПЕЛОЇДІВ ПРИЧОРНОМОРСЬКИХ ЛИМАНІВ

Представлено характеристику антропогенного забруднення пелоїдів причорноморських лиманів (Шаболатського/Будакського/, Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас). Обґрунтовано необхідність системного еколого-гігієнічного моніторингу лиманів.

Ключові слова: лимани, пелоїди, антропогенне забруднення

Лікувальні грязі (пелоїди) можуть забруднюватися антропогенними поллютантами, серед яких пріоритетними є пестициди, важкі метали, нафтопродукти, поверхнево – активні речовини (ПАР) і феноли [1]. Екосистема лиманів зазнає впливу ряду антропогенних чинників, тому необхідним є проведення відповідних комплексних досліджень для з'ясування стану екосистеми водоймища [2]. Все це зумовлює нагальність створення системи еколого-гігієнічного моніторингу лиманів, як невід'ємної частини курортів – джерела пелоїдів та водних об'єктів, що віднесені до категорії лікувальних [3, 4].

Оцінка антропогенного забруднення пелоїдів деяких причорноморських лиманів (Куяльницького, Хаджибейського, Тилигульського, Шаболатського/Будакського/) не проводилась з 1980 – 1990 рр. [5, 6]. Лише у 2010 р. виконано першу спробу комплексної фізико-хімічної та санітарно-гігієнічної оцінки пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману [7].

Проблема вивчення екологічного стану родовищ ускладнюється тим, що родовище пелоїдів є менш рухомим середовищем у порівнянні із атмосферою, ріками та морями. Це створює додатковий ризик накопичення токсичних речовин, які можуть мати негативний вплив при використанні пелоїдів з лікувальною метою. Характер та ступінь впливу забруднення пелоїдів на біосферу та людину практично не вивчено.

Основні компоненти забруднення відкладень – важкі метали (мідь, свинець, кадмій, ртуть, ванадій, хром, цинк), нафтопродукти, феноли. Тому, цілком очевидно важливість визначення вищезазначених хімічних компонентів та сполук в пелоїдах як критеріїв оцінки їх безпечного для здоров'я людини використання.

Характерною особливістю режиму металів у водоймищах є направленість більшості внутрішніх процесів на утворення їх важкорозчинних сполук та на седиментацію останніх. Акумуляцію металів в осадах контролюють і здійснюють декілька процесів: адсорбційне поглинання дрібнодисперсними частинками; седиментація

металовмісних зважених речовин; осадження металів з гідроксидами заліза та марганцю; асоціація з органічними речовинами; інкорпорація до кристалічної решітки.

Практично у кожному водоймищі можливий свій механізм переносу. Однак, інтенсивність кожного із перерахованих вище процесів визначається морфометричними і гідрогеологічними характеристиками та гідрохімічним режимом водоймища.

Донні відкладення водоймищ – складна сорбційна система, включає велику кількість мінеральних органічних сполук, здатних сорбувати іони і сполуки металів, причому, часто конкуруючих між собою за зв'язування металів.

Нафтопродукти, які поступають у водоймища із різних джерел, швидко включаються у круговорот речовин і можуть знаходитись у розчинній формі; емульгована плівка на поверхні води та осаджуватись на твердих частках зважених речовин, акумулюючись у донних відкладах, тобто, нафтопродукти впливають на всі екологічні ланцюги водоймища.

Вуглеводні можуть накопичуватись не тільки як продукти антропогенного надходження, але і за рахунок трансформації і деструкції органічних речовин природного походження – утворення бітумоподібних речовин – ліпідів, постійною складовою яких є вуглеводні.

Внаслідок того, що зміни, яких зазнають нафтові вуглеводні у водоймищах, повністю ще не з'ясовано, прийнято брати за антропогенну складову нафтового забруднення в природних водах і донних відкладеннях вміст полярних і неполярних вуглеводнів.

Небезпека стійких органічних забруднювачів (СОЗ) у наш час у значній мірі обумовлена їх здатністю до кумуляції, тому різноманітні захворювання можуть розвиватись навіть впродовж досить тривалих строків після впливу на організм людини тих або інших речовин. Віддаленими наслідками такого впливу являються вади розвитку, спадкові захворювання тощо [8].

Надходження СОЗ у воду можливе там, де скидаються неочищені стоки, які утворюються в ході виробництва. Для процесів, пов'язаних з утворенням СОЗ, важливо виявити всі такі стоки, визначити ступінь їх очищення і місця, куди вони скидаються. У воду СОЗ надходять і при застосуванні хімічних реагентів. У ґрунти СОЗ потрапляють, в основному, в результаті атмосферних переносів, а також тих виробничих процесів, в яких відходи виробництва викидаються на звалища, а також при застосуванні пестицидів. Ступінь забруднення ґрунтів залежить від виду хімічної речовини, технології її зберігання та застосування, пори року, клімату. Джерелами забруднення СОЗ є витоки токсичних речовин при зберіганні хімічної зброї; поховання пестицидів, боєприпасів та компонентів ракетного палива, що вміщують токсичні речовини тощо [8].

Слід зазначити наступне: якщо раніше в пелоїдах деяких причорноморських лиманів проводились періодичні визначення санітарно-хімічних показників, зокрема пестицидів, важких металів, нафтопродуктів, ПАР і фенолів, то дослідженням СОЗ не приділялось будь-якої уваги.

Мета роботи полягала в характеристиці антропогенного забруднення пелоїдів причорноморських лиманів (Шаболатського /Будакського/, Хаджибейського, Кукільницького та Бурнас) на основі визначення санітарно – хімічних показників та стійких органічних забруднювачів (СОЗ).

Матеріали і методи дослідження

Об'єкт досліджень – пелоїди причорноморських лиманів (Шаболатського /Будакського/, Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас) (далі лимани).

Комплекс досліджень пелоїдів лиманів включав наступне:

а) експедиційні виїзди на лимани з відбором проб пелоїдів: у 3-х точках Шаболатський /Будакський/ лиман (червень – вересень, щомісячно, 2010 р.; березень, квітень, липень, вересень, 2011 р.); лиман Бурнас – червень 2011 р. – у 4-х точках; Куяльницький та Хаджибейський лимани – серпень 2011 р. у 1-й точці; загалом 30 проб;

б) санітарно-хімічні дослідження пелоїдів (визначення нафтопродуктів, важких металів) [9, 10];

в) аналіз проб пелоїдів на вміст стійких органічних забруднювачів (СОЗ) (хлорорганічних пестицидів /ХОП/ – α -ГХЦГ, ГХБ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ (ліндан), гептахлор, алдрін, ДДТ та його метаболіти, поліхлорованих біфенілів /ПХБ/ – № № 8, 18, 31, 52, 44, 49, 66, 101, 110, 149, 118, 153, 138, 170, 174, 177, 180/ та поліциклічних ароматичних вуглеводнів /ПАВ/ – нафталін, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пірен, бенз (а) антрацен, хризен, бенз (b,k) флуорантен, бенз (а) пірен, бензо (g,h,i) перілен, дибенз (a,h) антрацен, індено (1,2,3-cd) пірен) виконано за стандартизованими методиками [11, 12].

Результати дослідження

Результати визначення нафтопродуктів в пелоїдах представлено в табл. 1.

Таблиця 1
Вміст нафтопродуктів у пелоїдах лиманів (мг/кг, повітряно – сухі зразки)

Назва родовища	Місяці, 2011 р.			
	березень	квітень	липень	вересень
Шаболатський лиман, т. 1	0,27	0,20	0,27	0,29
Будакський лиман, т. 2	0,33	0,20	0,33	0,26
Будакський лиман, т. 3	0,23	0,27	0,27	0,23
Куяльницький лиман	серпень			
	0,23			
Хаджибейський лиман	серпень			
Лиман Бурнас	червень			
т.1	0,36			
т.2	0,23			
т.3	0,27			
т.4	0,20			

Як видно із представлених даних, концентрації нафтопродуктів у пелоїдах складають 0,20 – 0,36 мг/кг, причому найбільш забруднені нафтопродуктами пелоїди Хаджибейського лиману – 0,57 мг/кг.

Результати визначення вмісту важких металів в пелоїдах наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Вміст важких металів у пелоїдах (мг / кг, повітряно-сухі зразки)

Назва родовища	Дата, 2011 р.	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn
Шаболатський лиман, т.1	березень	0,25	4,50	6,04	3,06	4,78
	квітень	0,29	3,27	1,03	6,75	12,81
	липень	0,56	3,84	1,56	3,83	26,15
	вересень	0,18	2,19	1,31	2,02	8,88
Будакський лиман, т.2	березень	0,99	3,54	5,42	0,47	5,94
	квітень	0,20	3,93	4,59	5,76	20,38
	липень	0,45	3,24	0,93	3,96	6,33
	вересень	0,06	2,79	5,47	2,54	1,52
Будакський лиман, т.3	березень	0,52	1,92	3,83	0,27	4,74
	квітень	0,42	2,18	2,99	2,59	12,51
	липень	0,19	3,12	0,45	5,34	21,33
	вересень	0,19	2,75	1,87	2,65	9,81
Куяльницький лиман	серпень	0,28	1,81	4,86	5,50	17,45
Хаджибейський лиман	серпень	0,34	4,04	3,95	10,10	19,64
Лиман Бурнас т.1	червень	0,46	3,21	12,51	5,34	3,93
т.2	червень	0,56	1,58	5,76	2,39	25,03
т.3	червень	0,64	1,00	4,31	3,89	6,49
т.4	червень	0,23	1,72	5,15	3,82	4,37

Отримані дані свідчать, що у пелоїдах лиманів концентрації свинцю, хрому, міді, цинку були менше «фоновому» вмісту у ґрунтах. Вміст кадмію у пробах Шаболатського (Будакського) лиману (т. 1, липень 2011 р., т. 2, березень 2011 р., т. 3, березень 2011 р.) в 1,1-2,0 рази перевищували «фоновий» вміст, що може свідчити про наявність вірогідного джерела забруднення.

Вивчення забруднення пелоїдів лиманів СОЗ показало наступне. Сума концентрацій 16 індивідуальних ПАВ у точках відбору проб коливалася від 91,7 до 107,7 мкг/кг. Згідно рекомендацій для морських донних відкладень проаналізовані пелоїди можна класифікувати як легко забруднені. Для досліджених проб донних відкладень розраховані індекси L_{mw}/h_{mw} , $Fl/Fl+py$, $Ant/178$, $Baa/228$, $Ip/ip+bghi$. Значення індексів у всіх точках вказує на антропогенний характер походження ПАВ.

Сумарні концентрації ПХБ в пелоїдах коливались в межах від 9,07 до 12,52 мкг/кг, що нижче за ГДК. Сумарний вміст ХОП в пелоїдах не перевищував ГДК, сума ДДТ і його метаболітів коливалась від 1,9 до 2,8 мкг/кг.

В досліджених пробах пелоїдів вміст пестицидів знаходиться на межі виявлення методики: ліндан < 0,00016; гептахлор < 0,00023; ДДЕ < 0,00049; ДДД < 0,00069; ДДТ < 0,00107 мг/кг. Необхідним є проведення моніторингу цих об'єктів протя-

гом більш тривалого часу та доопрацювання методики з метою зниження межі визначення.

Розрахунки показали, що значення співвідношення ліндан / α -ГХЦГ у пробах пелоїдів більше одиниці у декілька разів, що може свідчити про надходження нових порцій ГХЦГ у водний об'єкт, можливо, в результаті змивання з полів дощовою водою.

Висновки

1. Дослідження екологічного стану пелоїдів (вміст нафтопродуктів, важких металів) свідчать про відсутність значущих рівнів антропогенного забруднення, наприклад, у осадах лиману концентрації важких металів (за винятком кадмію) значно менші ГДК.

2. Визначення СОЗ, зокрема, ПАВ та деяких ХОП, свідчить про персистентність джерела забруднення пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману. Отримані результати додатково обґрунтовують необхідність проведення системного еколого-гігієнічного моніторингу лиманів, як водних об'єктів, що віднесені до категорії лікувальних.

Література

1. *Щодо* необхідності проведення еколого-гігієнічного моніторингу Шаболатського (Будакського) лиману як основи перспективного курортно-рекреаційного комплексу / Мокієнко А. В., Нікіпелова О. М., Ніколенко С. І. [та ін.] // 36. матеріалів міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря». – Одеса, 2010. – С. 267 – 270.
2. *Шибанов С. Э.* Эколого-гигиеническое регламентирование антропогенного загрязнения курортно-рекреационных ресурсов / С. Э. Шибанов // автореф. дис. ... д-ра мед. наук : спец. 14.00.07 – Гигиена. – К., 1993. – 36 с.
3. *Никипелова Е. М.* Вопросы сохранения грязевых ресурсов / Е. М. Никипелова, К. Д. Бабов, С. И. Николенко // Междунар. науч. – практ. конф. «Экологические аспекты загрязнения окружающей среды» Киев, 26-28 марта, 1996 г. : Тез. докл. – К., 1996. – Ч. 2. – С. 113 – 114.
4. *Никипелова Е. М.* Методология экологического мониторинга минеральных вод и лечебных грязей / Е. М. Никипелова, Г. Г. Булитко, А. В. Новодран // Междунар. науч. – практ. конф. «Экологические аспекты загрязнения окружающей среды» Киев, 26-28 марта, 1996г. : Тез. докл. – К., 1996 – Ч. 3. – С. 3.
5. *Оценить* последствия антропогенного воздействия на лечебные качества илов и рапы водоемов юга Украины (Куяльницкого, Хаджибейского, Тилигульского лиманов, Сивашского залива и озера Чокрак) как наиболее перспективных для курортного использования и разработать рекомендации по их охране (Заключительный отчет) / № ГР 21387635 / инвентарный № 04352398786 // Одесса, 1990. – 156 с.
6. *Детальная* разведка иловых грязей Шаболатского лимана и их бальнеологическая оценка (Одесская обл.) (Заключительный отчет). – Одесский научно-исследовательский институт курортологии / № ГР 81010902 / инвентарный № 02820073425 // Одесса, 1982. – 103 с.
7. *Нікіпелова О. М.* Характеристика фізико – хімічних властивостей, показників екологічного стану пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману / О. М. Нікіпелова, А. В. Мокієнко, Л. Б. Солодова // Труды Одесского политехнического университета. – 2011. – Вип. 1 (35). – С. 211–217.
8. *Какарека С. В.* Стойкие органические загрязнители: источники и оценка выбросов / С. В. Какарека, Т. И. Кухарчик, В. С. Хомич // Минск: РУП «Минсктиппроект», 2003. – 220 с.
9. *Методика* выполнения измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: МВВ 99–12–98. – [Чинна

- від 1998–01–12]. – Санкт-Петербург: НВФ „ЛЮМЭКС», 1998. – 12 с. – (Методика виконання вимірювань).
10. *Методические указания*. Атомно-абсорбционное определение металлов (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) в поверхностных водах суши с прямой электротермической атомизацией проб: РД 52.24. 377–95. – [Чинний від 1995–04–17]. – М.: Гидрохимический институт, 1995. – 30 с. – (Керівний документ).
11. *ASTM D5175-91 (2003) Standard Test Method for Organohalide Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Water by Microextraction and Gas Chromatography*.
12. *ISO 28540:2011* Качество воды. Определение 16 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в воде. Метод с использованием газовой хроматографии с масс-спектрометрическим обнаружением.

Стаття надійшла до редакції 28.03.12

**Е. М. Никипелова¹, А. В. Мокиенко¹, Л. Б. Солодова¹, К. К. Цимбалюк²,
Е. А. Циома¹, К. А. Коева¹, М. В. Шевченко¹, А. В. Латаева¹**

¹Государственное учреждение «Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии Министерства здравоохранения Украины»
Лермонтовський пер., 6, г. Одеса, 65014, Україна,
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

²Украинский научный центр экологии моря Министерства экологии и природных ресурсов Украины, Французский бульвар, 89, м. Одесса, 65009, Україна

ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПЕЛОИДОВ ПРИЧЕРНОМОРСКИХ ЛИМАНОВ

Резюме

Представлена характеристика антропогенного загрязнения пелоидов причерноморских лиманов (Шаболатского /Будакского/, Хаджибейского, Куяльницкого и Бурнас). Обоснована необходимость системного эколого-гигиенического мониторинга лиманов.

Ключевые слова: лиманы, пелоиды, антропогенное загрязнение

**E. M. Nikipelova¹, A. V. Mokiyenko¹, L. B. Solodova¹, K. K. Cimbaluk²,
H. A. Cioma¹, K. A. Koyeva¹, M. V. Shevchenko¹, A. V. Latayeva¹**

¹State institution «Ukrainian Scientific research Institute of Medical Rehabilitation and Resort Therapy Ministry of Health of Ukraine»
Lermontovskiy Lane, 6, Odessa, Ukraine
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

²Ukrainian scientific center of ecology of sea Ministries of ecology and natural resources of Ukraine, 89 Frantsuzsky Blvd., Odessa, 65009, Ukraine

DESCRIPTION OF ANTHROPOGENIC CONTAMINATION OF MUDS OF PRICHERNOMORSKI ESTUARIES

Summary

Description of anthropogenic contamination of muds of prichernomorski estuaries (Shabolatsky /Budaksky/, Khadzhibeysky, Kuyalnitsky, Burnas) is presented. The necessity of systemed ecologic – hygienic monitoring of estuaries is proved.

Keywords: estuaries, muds, anthropogenic contamination

УДК 544.77.052.5:661.865

О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Установлена высокая эффективность флотоэкстракционного извлечения соединений лантана из разбавленных водных растворов с помощью тонкоэмульгированных высших жирных кислот. Показано, что в качестве собирателей соединений лантана наиболее целесообразно использовать тонкоэмульгированные декановую и додекановую кислоты, обеспечивающие извлечение лантана на 90-97 % при минимальном расходе собирателя и высокой скорости процесса. С помощью тонкоэмульгированных гептановой, октановой и нонановой кислот соединения лантана могут быть извлечены на 85-93 % при оптимальных условиях проведения процесса.

Ключевые слова: лантан, флотоэкстракция, высшие жирные кислоты.

Флотация и экстракция принадлежат к числу наиболее распространенных методов концентрирования разбавленных водных растворов ценных и токсичных веществ [1-2]. Однако сведения о флотоэкстракции – процессе, сочетающем в себе достоинства флотации и экстракции (путем использования флотации для выделения из раствора тонкоэмульгированного экстрагента), крайне ограничены [3-4], что, несомненно, препятствует его внедрению в практику.

Ранее [4] для флотоэкстракционного извлечения лантана было предложено использовать тонкоэмульгированные растворы высших жирных кислот в бензоле. Однако, несмотря на несомненные достоинства (высокая степень извлечения лантана и высокая скорость процесса), данный способ введения собирателя имеет серьезный недостаток – вторичное загрязнение очищаемых растворов бензолом, используемым в качестве растворителя карбоновых кислот и являющимся высокотоксичным [5] химическим веществом.

Целью данной работы явилось изучение возможности и эффективности флотоэкстракционного извлечения соединений лантана из его разбавленных растворов с помощью тонкоэмульгированных высших жирных кислот.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили водные растворы хлорида лантана, приготовленные из химически чистой соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащие 50 мг ($3,6 \cdot 10^{-4}$ моль) металла в литре и подкисленные до pH 3,0-3,5. В качестве экстрагентов и одновременно флотационных собирателей ионов лантана использовали индивидуальные высшие жирные кислоты, содержащие в своем составе от 7 до 12 атомов углерода.

Методика проведения опытов по флотоэкстракции соединений лантана включала в себя предварительное ультразвуковое диспергирование жирных кислот, введенных непосредственно в растворы хлорида лантана с заданным значением pH.

Твердые кислоты (декановую и додекановую) вводили в растворы хлорида лантана, подогретые до 70-80°C (для плавления кислот), затем диспергировали и охлаждали полученную эмульсию до комнатной температуры. Объемные отношения водной и органической фаз варьировали в пределах от 800:1 до 20:1, что соответствовало расходу собирателя от 1,25 до 40 г/л.

Диспергирование осуществляли на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц в течение 5 мин. Образовавшиеся дисперсии (эмульсии гептановой, октановой, нонановой кислот, суспензии декановой и додекановой кислот) были устойчивы в течение 2 – 3 суток. Радиус частиц дисперсий, определенный с помощью оптического микроскопа МБИ-11, снабженного сеткой Горяева [6], колебался в пределах от 1,25 до 12,5 мкм, причем наиболее часто встречались частицы радиусом 5,0 мкм.

Флотационную обработку дисперсий осуществляли на установке для флотации путем пропускания через них диспергированного пористым материалом воздуха. Основной частью установки являлась стеклянная колонка высотой 60 и диаметром 40 мм. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шотта № 4). Воздух в колонку подавали снизу через фильтр Шотта. Объем дисперсии, заливаемой в колонку, равнялся 40 см³, расход воздуха 25 см³/мин, время флотации 30 мин. Дисперсии в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них ионов лантана [7].

Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения ионов лантана

$$\alpha = \frac{C^0 - C}{C^0} \cdot 100, \quad (1)$$

где C^0 и C – концентрация лантана соответственно до и после флотации.

Значения pH растворов определяли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для изменения значений pH использовали 0,1 М растворы HCl и KOH.

Результаты исследований и их анализ

Проведенные исследования показали (рис. 1), что достаточно эффективное флотоэкстракционное извлечение ионов лантана наблюдалось уже при введении в растворы хлорида лантана небольших (1,25- 2,00 г/л) количеств гептановой, октановой и нонановой кислот. Хотя эти количества почти в 100 раз меньше, чем при использовании экстракционного метода, с его помощью можно выделить лантан из растворов с pH 3,5 на 20 – 54 % (флотоэкстракция) по сравнению с 10-15 % (экстракция) [8]. При введении все возрастающих количеств нонановой, декановой и додекановой кислот в растворы хлорида лантана с pH 3,5 степень флотоэкстракционного выделения лантана непрерывно возрастает и достигает своего максимального значения при введении 10 г/л декановой или додекановой кислоты и 15 г/л нонановой кислоты. В случае использования в качестве собирателей гептановой и октановой кислот максимальная степень флотоэкстракционного выделения лантана наблюдается при введении 40 г/л жирных кислот. Возрастание степени флотоэкстракционного выделения ионов лантана при увеличении количества введенного собирателя объясняется увеличением в процессе диспергирования числа частиц дисперсной фазы эмульсий жирных кислот, способных связывать ионы лантана

как в результате адсорбции на поверхности капель, так и вследствие экстракции алкилкарбоксилатов лантана соответствующими жирными кислотами.

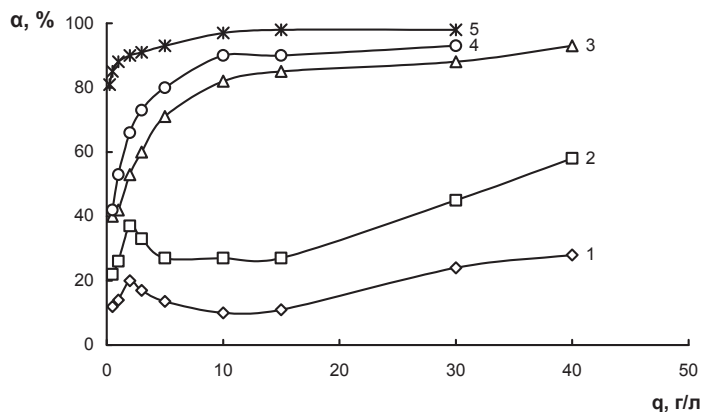


Рис. 1. Влияние расхода (q) тонкоэмульгированных гептановой (1), октановой (2), нонановой (3), декановой (4) и додекановой (5) кислот на степень (α) флотоэкстракционного извлечения лантана.

Значение pH 3,5.

Наибольший интерес с экономической точки зрения представляют исследования закономерностей флотоэкстракционного выделения ионов лантана при использовании как можно меньших количеств собирателей. Поэтому все дальнейшие опыты проводились при расходе собирателей 2 г/л, соответствующему объемному отношению органической и водной фаз 1:400.

С увеличением длины углеводородного радикала жирных кислот степень флотоэкстракционного выделения ионов лантана из растворов хлорида лантана с pH 3,5 возрастает (табл.), поскольку с увеличением длины углеводородного радикала жирных кислот растворимость образуемых ими алкилкарбоксилатов лантана уменьшается [2], что оказывает благоприятное воздействие на процесс флотоэкстракции.

Таблица

Влияние числа атомов углерода в молекуле жирной кислоты на степень (α) и значения констант скорости (K) флотоэкстракционного выделения лантана (pH 3,5)

Собиратель	$C_6H_{13}COOH$	$C_7H_{15}COOH$	$C_8H_{17}COOH$	$C_9H_{19}COOH$	$C_{11}H_{23}COOH$
α , %	20	38	52	65	90
K , мин ⁻¹	0,015	0,015	0,023	0,128	0,120

Время, необходимое для максимально полного флотоэкстракционного извлечения ионов лантана, собранных с помощью тонкоэмульгированных жирных кислот из растворов с pH 3,5, зависело от длины углеводородного радикала собирателя и составляло 30 мин в случае гептановой, октановой и нонановой кислот и 20 мин в случае декановой и додекановой кислот (рис.2).

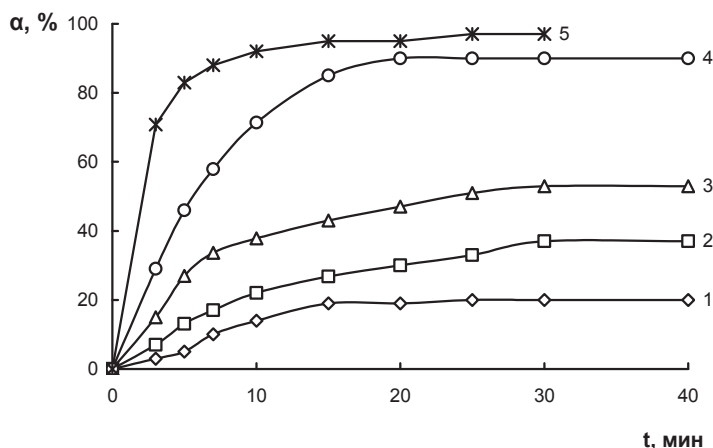


Рис. 2. Влияние времени (t) флотоэкстракции на степень (α) извлечения лантана с помощью тонкоэмульгированных гептановой (1), октановой (2), нонановой (3), декановой (4) и додекановой (5) кислот.

Кинетика процесса описывалась уравнением первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t, \quad (2)$$

где C_0 и C – концентрация лантана (моль/л) в дисперсии соответственно в начальный момент времени и в момент времени t ; K – константа скорости флотоэкстракционного процесса, мин^{-1} .

Значения констант скорости флотоэкстракционного процесса, найденные путем графического решения уравнения (2), приведены в таблице. Из таблицы следует, что при использовании в качестве собирателей декановой и додекановой кислот константы скорости флотоэкстракции намного выше, чем при использовании жирных кислот с более коротким углеводородным радикалом.

Из рис. 3 видно, что увеличивая pH растворов до 6–10 (гептановая кислота), 5–6 (октановая и нонановая кислоты) можно повысить эффективность флотоэкстракционного выделения лантана с помощью жирных кислот до 85 % (гептановая и октановая кислоты) и 93 % (нонановая кислота).

Возрастание степени флотоэкстракционного выделения лантана в области значений $\text{pH} > 3$ можно объяснить увеличением степени диссоциации ионогенных групп собирателя [2] и гидролизом ионов La^{3+} [9].

Распределение лантана между водной и органической фазами в зависимости от pH среды можно представить следующими уравнениями:



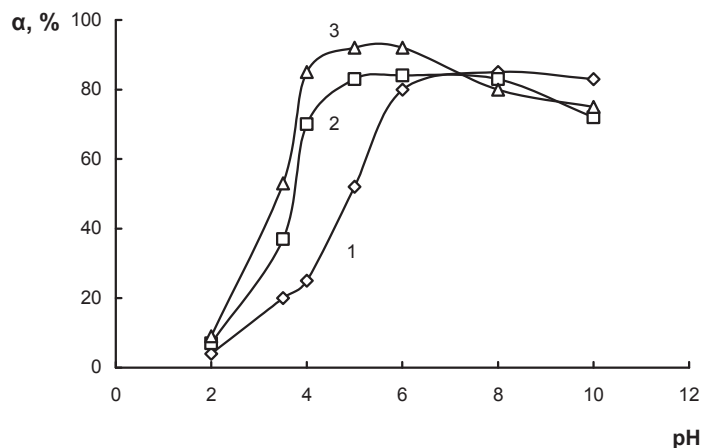


Рис.3. Влияние pH растворов хлорида лантана на степень (α) флотоэкстракционного выделения соединений лантана с помощью тонкоэмульгированных гептановой (1), октановой (2) и нонановой (3) кислот.

Расход собирателя 2 г/л.

Незначительное падение степени выделения лантана при $\text{pH} > 8$, связано, очевидно, с изменением механизма процесса извлечения лантана, который флотируется в форме гидроксида лантана в режиме пенной флотации [2].

В заключение отметим, что сопоставление результатов экстракционного [1,8] и флотоэкстракционного выделения лантана жирными кислотами показывает, что флотоэкстракцию использовать предпочтительнее, чем экстракцию, так как при этом эффективность выделения лантана выше, а расход экстрагента значительно ниже. Это можно объяснить тем, что коэффициент распределения извлекаемого вещества между водной фазой и поверхностным (адсорбционным) слоем экстрагента много (на 1 – 2 порядка) больше, чем между объемами водной и органической фаз [4]; поверхность (адсорбционный слой) каплей экстрагента, образующихся при его ультразвуковом диспергировании, много больше его поверхности при экстракции.

Литература

1. Уивер Б. Жидкостная экстракция РЗЭ / Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов : под ред. Л. Айринга. – М. : Metallurgia, 1970. – С. 107-111.
2. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно – химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация : учебное пособие. – Киев : УМК ВО, 1982. – 215 с.
3. Берлинский И. В. Термодинамические свойства гидроксосоединений лантаноидов и иттрия и их ионная флотация и флотоэкстракция : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04. – Санкт-Петербург, 2011. – 124 с.
4. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. О флотационном выделении ионов лантана и иттрия, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов собирателей // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1978. – № 5. – С.144-147.
5. Lan Q., Zhang L. Hematotoxicity in Workers Exposed to Low Levels of Benzene // Science. – 2004. – V. 306. – P. 1774-1776.

6. *Лабораторные работы* и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
7. *Пришибил Р. К.* Комплексоны в химическом анализе: пер. с чеш. Ю. И. Вайнштейн. – М.: ИЛ, 1960. – 580 с.
8. *Косынкин В. Д., Макаров В. И., Родина Т. И.* Более сорока лет в технологии редких земель // Металлургия цветных и редких металлов / под ред. Леонтьева Л. И., Холькина А. И., Беловой В. В. – Москва, 2002. – С. 221-228.
9. *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

Стаття надійшла до редакції 28.02.12

О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра физической та коллоидной химии, вул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ФЛОТОЭКСТРАКЦИЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ЛАНТАНУ ІЗ РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Резюме

Встановлено високу ефективність флотоекстракційного вилучення сполук лантану з розбавлених водних розчинів з використанням тонкоемільгованих вищих жирних кислот. Показано, що в якості збирачів найдоцільніше використовувати тонкоемільговані деканову та додеканову кислоти, за допомогою яких сполуки лантану можуть бути вилучені на 90 – 97 %. При використанні гептанової, октанової та нонанової кислот сполуки лантану можуть бути вилучені на 85-93 % за оптимальних умов проведення процесу.

Ключові слова: лантан, флотоекстракція, вищі карбонові кислоти.

O. V. Perlova, V. F. Sazonova

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Dvoryanskaya st, 2, Odessa 65026 Ukraine

LANTANIUM COMPOUNDS FLOTOEXTRACTION ISOLATION FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The high efficiency of the flotoextraction method for the lanthanum compounds removal from dilute aqueous solutions using the thin-emulsified higher carboxylic acids has been established. It is shown that the thin-emulsified decanoic and dodecanoic acids are the best collectors of the lanthanum compounds. The lanthanum compounds can be removal using these acids by 90-97 % with a minimum flow of the collector consumption and high speed of the process. With the thin-emulsified heptanoic, octanoic and nonanoic acids the lanthanum compounds can be removed by 85-93 % under the optimal conditions of the process.

Key words: lanthanum, flotoextraction, higher carboxylic acids.

УДК 541.128.3

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Ю. В. Ишков

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

Биотехнологический научно-учебный центр, проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов, проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина, 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфирина, 5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)-порфирина и их комплексов с Co (II), Mn (III), Fe (III) в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Исследованы ресурсные возможности электродов в условиях циклической нагрузки. Установлен ряд активности катализаторов в зависимости от центрального атома и заместителей.

Ключевые слова: кислородный электрод, порфирины, циклическая вольтамперометрия.

Химия порфириновых соединений и их производных активно развивается, ввиду возможности использования данных соединений не только как биологически активных веществ, но и катализаторов окислительно-восстановительных реакций и для химических источников тока.

Для широкого применения разных источников энергии необходимо расширение спектра электрокатализаторов, которые не содержат дорогие и дефицитные материалы. Исследования показали, что одним из перспективных направлений является изучение возможности использования в качестве электрокатализаторов металлоорганических комплексов, в том числе и металлопорфиринов [1–4]. Недостаточность систематических данных по влиянию структурно-функциональной модификации порфириновых соединений на их электрокаталитические свойства затрудняет понимание кинетики и механизма электрохимических процессов, протекающих на электродах химических источников тока. В связи с этим, изучение электрохимических и электрокаталитических свойств порфиринов и их комплексов с металлами является актуальным.

Цель настоящей работы – изучение электрохимических и электрокаталитических свойств некоторых порфиринов и их производных на примере кислородной реакции, которая протекает на воздушных (кислородных) катодах химических источников тока, определение наиболее эффективных катализаторов, кинетики и механизма электрохимических процессов.

Материалы и методы исследования

Объектами исследований были следующие соединения: 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФП); 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирин (ТМФП); 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирин (ТТБ); 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфирин (СОТФП); 5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)-порфирин (ТФФП) и их комплексы с Co (II), Mn (III), Fe (III).

Для исследований были изготовлены воздушные газодиффузионные электроды прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором. Активный слой электродов содержал до 2 мг/см² порфиринов или их комплексов. В качестве связующего использовали фторопласт Ф-4ДВ (15 %, мас.). Термическую обработку электродов проводили в атмосфере азота при 350°C (температура спекания фторопласта) в течение 55 минут.

Электрохимические исследования воздушных электродов на основе данных соединений проводили методом циклической вольтамперометрии на потенциостате ПИ-50-1.1 в 7 М растворе КОН при температуре 30°C, в полуэлементе с никелевым противоэлектродом. Значения потенциалов приведены относительно окисно-ртутного электрода сравнения. Методика испытаний включала предварительное смачивание активного слоя электрода щелочно-спиртовым раствором перед установлением в ячейку и последовательное измерение циклических *I-E* кривых в интервале -0,4 ÷ 0,7 В: до постоянного хода кривых; при изменении скорости сканирования. Электрохимическую активность электродов для процессов электровосстановления и электроокисления кислорода оценивали по *I-E* кривым при потенциалах -0,4 и 0,7 В, соответственно. Ресурсные возможности воздушных электродов в циклах изучали в гальваностатическом режиме. Условия циклирования, которые определяли по электрохимической активности электродов при -0,4 и 0,7 В, были следующие: плотность тока при разряде составляла 100 мА/см²; заряд осуществляли в импульсном режиме средней плотностью тока 20 мА/см². При этом при разряде на электроде протекает реакция электровосстановления кислорода с образованием пероксид- или гидроксил-иона, а при заряде – электроокисление кислорода с выделением O₂.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов электрохимических исследований кислородных электродов, приведенных в таблице 1, показал, что каталитическая активность порфиринов в реакции электровосстановления кислорода зависит от типа и числа заместителей в фенольном кольце тетрафенилпорфирина, а также изменения симметрии при введении карбонильной группы. Для ТФП наблюдается двухэлектронный механизм кислородной реакции, о чем свидетельствует наличие значительного максимума в интервале потенциалов -0,15 ÷ 0,3 В, соответствующего каталитическому электроокислению HO₂⁻. Так как электроды на основе ТФП показали низкую электрохимическую активность как в реакции электровосстановления, так и электроокисления кислорода ($j_p < 100$ мА/см²; $j_s < 20$ мА/см²), ресурсные испытания не проводили.

Введение -CH₃ группы в фенольное кольцо ТФП приводит к значительному повышению каталитической активности ТМФП как в катодной (~3 раза), так и в анодной (~6 раз) областях при сохранении механизма кислородной реакции.

Таблица 1

Электрохимические характеристики электродов на основе порфиринов и их комплексов с металлами

Параметры	ТФП	ТМФП	ТТБ	СОГФП	ТФФП	МпТФП	СоТМФП	СоТТБ	СОГФНСо	СОТФПFe
$J_{E=-0,4 В^3} \text{ мА/см}^2$	48	117	39	96	31	146	210	83	117	107
$J_{E=0,7 В^3} \text{ мА/см}^2$	5	31	12	16	3,9	30	50	20	26	32
$Q^+/Q^- \text{, \% при } \nu=100 \text{ мВ/с}$	65	87	100	69	97	59	17	-	6	70
$Q^+/Q^- \text{, \% при } \nu=20 \text{ мВ/с}$	37	62	61	61	64	34	2,3	5	0,6	51
n, цикл	-	40	-	20	-	21	100	-	100	80
$E_{K^+} \text{ мВ/цикл}$	-	-3	-	-4,7	-	-14	-0,6	-	-2,1	-3,4
$E_{a^+} \text{ мВ/цикл}$	-	2,9	-	11	-	5,6	1,2	-	2,1	4

В процессе ресурсных испытаний электроды показали хорошую устойчивость к воздействию циклической нагрузки. После 40 заряд-разрядных циклов скорость поляризации составила -3 и 3 мВ/цикл для катодной и анодной области, соответственно.

Наличие 4-х третбутильных групп в составе ТТБ снижает каталитическую активность порфирина в сравнении с ТФП. Изменение симметрии молекулы ТФП присоединением одной группы =CO повышает каталитическую активность СОТФП в реакции электровосстановления кислорода в 2, а электроокисления – в 3 раза.

Замещение ионов водорода на ионы фтора в фенольном кольце ТФП практически не изменяет величину каталитической активности для ТФФП, но, очевидно, повышает его устойчивость к воздействию ионов HO_2^- . Об этом косвенно свидетельствует величина отношения Q^+/Q^- , которая в случае ТФФП значительно выше.

Введение металла в состав каждого из порфиринов существенно повышает каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления пероксид-иона; устойчивость электродов в процессе циклирования. В зависимости от природы атома металла изменяется механизм реакции восстановления кислорода. По электрохимической активности в реакции электровосстановления кислорода исследуемые металлопорфирины составляют ряд $\text{CoTMФП} > \text{СОТФПСо} > \text{MnТФП} > \text{СОТФПFe} > \text{CoТТБ}$, а для реакции электроокисления кислорода – $\text{CoTMФП} > \text{СОТФПFe} > \text{MnТФП} > \text{СОТФПСо} > \text{CoТТБ}$. Низкая активность CoТТБ связана, очевидно, с тем, что объемные заместители в составе ТТБ затрудняют доставку кислорода к центрам генерации тока. По механизму реакции электровосстановления кислорода исследуемые металлопорфирины можно разделить на две группы: комплексные соединения с Mn (III) и Fe (III), для которых реакция протекает по двухэлектронному механизму с образованием промежуточного продукта HO_2^- , и – комплексы с Co (II), для которых наблюдается преимущественно четырехэлектронный механизм с образованием OH^- . Об этом свидетельствуют высокие значения соотношения емкостей (Q^+/Q^-) процессов электроокисления пероксид-иона и электровосстановления кислорода для MnТФП и СОТФПFe , и низкие – для комплексов с Co (II), которые являются катализаторами реакции электроокисления пероксид-иона. Поэтому отношение Q^+/Q^- значительно уменьшается, вследствие чего возрастает эффективность использования кислорода для данных комплексов. Значительное количество пероксид-иона, образующегося при катодной поляризации, низкая константа скорости его химического разложения отрицательно сказываются на ресурсных возможностях электродов на основе MnТФП и СОТФПFe . Наиболее высокую активность и устойчивость при циклировании получено для электрода на основе CoTMФП , для которого реакция протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму.

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что в реакции электровосстановления кислорода наиболее активным из порфиринов оказался 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирин, а из комплексов – его соединение с Co (II). Результаты исследования показали практическую возможность определения электрохимических характеристик органических соединений и их комплексов в составе воздушных газодиффузионных электродов, которые могут быть использованы при создании химических источников тока с воздушным или кислородным электродом.

Выводы

1. Изучено окислительно-восстановительное поведение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина, 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфирина, 5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)-порфирина и их комплексов с Co (II), Mn (III), Fe (III) в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе.

2. Установлено, что наиболее активным из порфиринов является 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирин, а из комплексов – его соединение с Co (II).

Литература

1. Самолетов О. В., Базанов М. И., Евсеев А. А., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства β-октабром-мезо-тетрафенилпорфирина и его μ-оксодимерного комплекса с железом // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47, вып. 10. – С. 21-23.
2. Евсеев А. А., Базанов М. И., Галанин Н. Е., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-фенилзамещенных кобальтовых комплексов тетрабензопорфина // Там же. – 2004. – Т. 47, вып. 10. – С. 24-27.
3. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Жилина З. И., Ишков Ю. В. Электрохимическое исследование комплекса Mn (III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода // Укр. хим. журн.. – 2006. – Т.72, № 2. – С. 101-104.
4. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Ишков Ю. В., Блайда И. А. Перезаряжаемый кислородно-цинковый элемент с катодом на основе неметаллических электрокатализаторов // Ж. «Энерготехнологии и ресурсосбережение». 2010. № 3. С. 34-37.

Стаття надійшла до редакції 02.03.12

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Ю. В. Ішков

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, Біотехнологічний науково-навчальний центр, проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів, проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських засобів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

КИСНЕВИЙ ЕЛЕКТРОД НА ОСНОВІ ДЕЯКИХ ПОРФІРИНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окислювально-відновну поведінку 5,10,15,20-тетрафенілпорфірину, 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфеніл)-порфірину, 10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфірину, 5,10,15,20-тетра-(пентафторфеніл)-порфірину та їх комплексів з Co (II), Mn (III), Fe (III) у складі кисневого газодифузійного електрода в лужному розчині. Досліджено ресурсні можливості електродів в умовах циклічного навантаження. Установлено ряд активності каталізаторів в залежності від центрального атома та замісників.

Ключові слова: кисневий електрод, порфірини, циклічна вольтамперометрія.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, Yu. V. Ishkov

Odessa National University, Biotechnological Scientific-educational Centre, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells, Problematic Research Laboratory of Drug Synthesis, Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

OXYGEN ELECTRODE ON THE BASIS OF SOME PORPHYRINES AND THEIR DERIVATIVE

Summary

The oxidation-reduction behavior of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)-porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(3,5-di-tertbutylphenyl)-porphyrin, 10,15,20-triphenyl-1-oxonaphtho-[2,3,4-c,d]-porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(penta-fluorinephenyl)-porphyrin and their complexes with Co (II), Mn (III), Fe (III) forming part of oxygen gas-diffusion electrode in alkaline solution has been studied with cyclic voltammetry. Power resources of electrodes under cyclic loading have been researched. Catalyst activity series depending on the central atom and substituents in ring.

Key words: oxygen electrode, porphyrines, cyclic voltammetry.

УДК 544.4: 544.7: 544.344.013-16-14.

А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, Е. А. Лаврека

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net

**КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
«ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ – ДИПОЛЯРНЫЙ
РАСТВОРИТЕЛЬ – ВОДНЫЙ РАСТВОР ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ
КАТИОНОВ»**

Проведен сравнительный анализ кинетики массопереноса из водной фазы гидроксоформ легкогидролизующих катионов (ЛГК — Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+}) на поверхность диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), импрегнированного ацетоном, и его немодифицированного аналога — аэросила А-300. Показано, что кинетика массопереноса ЛГК в гетерогенной системе «ДМХСА — диполярный растворитель — водный раствор ЛГК» лимитируется процессами образования сорбционноактивных нейтральных гидроксоформ в результате гидролиза ЛГК в глубине водного раствора. Сам экстракционно-сорбционный процесс перехода гидроксоформ в тонкий слой импрегнированного диполярного растворителя-гидрофилизатора и дальнейшее их закрепление на остаточных силанольных группах протекает достаточно быстро. Для А-300 кинетика массопереноса по сравнению с ДМХСА несколько ускоряется, вследствие реализации на гидратированной кремнеземной матрице А-300 дополнительного приповерхностного гидролиза ЛГК.

Ключевые слова: кинетика, массоперенос, легкогидролизующие катионы, диметилхлорсиланаэросил.

Теоретический анализ закономерностей кинетики сорбции, помимо информации, используемой для разделения, концентрирования и очистки веществ различной природы, дает возможность уточнить представления о природе и механизме процессов массопереноса. Так, изучая сорбцию комплексов платиновых металлов оксигидратными сорбентами, автор [1] предложил кинетическую модель механизма гетерогенного гидролиза, с участием слоя приповерхностной воды, активность которой существенно отличается от активности воды в глубине раствора сорбата. Этот механизм включает три стадии: обратимую адсорбцию доминирующей в растворе ионно-молекулярной формы комплекса (сорбата), реакцию акватации комплекса на поверхности сорбента (гетерогенный гидролиз) и быструю стадию закрепления гидратированного комплекса на поверхности с компенсацией поверхностного заряда. Вследствие большой скорости акватации легкогидролизующих катионов (ЛГК), ранее авторами [2–4] предложены модели сорбции с участием нейтральной формы $\text{M}(\text{OH})_n$ в качестве сорбируемой. В работе [5] нами показано, что для гидратированных оксидов кремния (IV), станума (IV) и титана (IV) сорбционноактивной может быть любая форма ЛГК в зависимости от pH раствора и степени неоднородности состава поверхностных адсорбционных центров. Однако конечной, закрепленной на поверхности оксигидратного сорбента, является нейтральная гидроксоформа, которая согласно соответствующим константам образуется как в глубине водного раствора при заданном значении pH, так и

в приповерхностном слое воды за счет дополнительного гетерогенного гидролиза сорбата. Таким образом, однозначно можно утверждать, что сама гетерогенная система еще в большей степени продуцирует образование нейтральных гидроксоформ, которые и являются преимущественно сорбционно-активными, а сам процесс их сорбции заканчивается образованием поверхностного комплекса за счет ковалентного связывания с функциональными группами сорбента.

В последнее время широкое применение [6] находят модифицированные углеводородными радикалами кремнеземные сорбенты, поверхность которых на 99 % гидрофобизирована, а остаточные матричные центры адсорбции практически не гидратированы. Использование гидрофобных органокремнеземных сорбентов для сорбции электролитов из водных сред требует предварительной гидрофилизации поверхности органическими молекулами диполярного характера [6, 7], которые закрепляясь по алкильным группам углеводородных фрагментов, образуют тонкий слой так называемой псевдожидкой фазы (ПЖФ). Активно участвуя в массопереносе, ПЖФ избирательно экстрагирует образованные в глубине водного раствора при определенных значениях pH нейтральные гидроксоформы ЛГК с последующим переходом их к остаточным силанольным группам кремнеземной матрицы [7]. Слой растворителя-гидрофилизатора можно рассматривать как псевдожидкую наноразмерную мембрану, где процессы экстракции молекул и переход их из тонкого слоя растворителя к адсорбционным центрам матрицы протекают одновременно. Известно [8], что жидкая мембрана-переносчик, как правило, определяет селективность и скорость процесса массопереноса. При исследовании кинетики установления адсорбционного равновесия в гетерогенной системе «диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА) – диполярный растворитель (ДР) – водный раствор ЛГК», нами [7] высказано предположение, что существенное влияние на механизм массопереноса ЛГК оказывают процессы в сольватно-гидратном слое, сформированном вследствие импрегнирования поверхности ДМХСА веществами диполярного характера. При этом, кинетика массопереноса в данной гетерогенной системе может лимитироваться образованием нейтральной гидроксоформы в растворе, процессами экстракции в импрегнированный слой ДР, а также сорбцией на границе раздела закрепленный слой диполярного растворителя – кремнеземная матрица ДМХСА.

Цель данной работы состояла в изучении и сравнительном анализе кинетики массопереноса гидроксоформ ЛГК в гетерогенных системах «ДМХСА – ДР – ЛГК» и «аэросил А-300 – ЛГК». Гидратированный оксид кремния (аэросил А-300) является исходной кремнеземной матрицей гидрофобного ДМХСА.

Материалы и методики исследования

Кинетику сорбции на ДМХСА и аэросиле А-300 изучали на примере водных растворов солей ЛГК – Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} с концентрацией до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, где катионы существуют только в форме моноядерных частиц [9]. Эксперименты по сорбции исследуемых элементов проводили в статических условиях в установке механического встряхивания с термостатом открытого типа Е1рап-357 при температуре 293 ± 1 К в течение 60 минут. Необходимые значения pH среды устанавливали добавлением растворов H_2SO_4 , NaOH , NH_4OH (0,1–3,0 моль/дм³) и контролировали с помощью электродной системы, состоящей из стеклянного электрода марки ЭСЛ, хлоридсеребряного электрода марки ЭВЛ-1МЗ-50 и

милливольтметра рН-121. Все исследуемые сорбционные системы содержали 0,1г аэросила А-300 или ДМХСА, предварительно импрегнированного (смоченного) 1,5 см³ ацетона (объем достаточен для полной гидрофиллизации поверхности) и высушенного воздушным путем, и 25см³ водного раствора ЛГК с заданной концентрацией соответствующего иона. После установления сорбционного равновесия в системе, концентрат отделяли от раствора, и в последнем определяли остаточную концентрацию металлов спектрофотометрически: Al³⁺ – с хромазуолом, Ga³⁺, Bi³⁺ – с ксиленоловым оранжевым, In³⁺, Cr³⁺ – с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР), Sb³⁺ – с йодидом калия, Fe³⁺ – с сульфосалициловой кислотой, Ti⁴⁺ – с хромотроповой кислотой [10]. Степень сорбции (S, %) сорбата рассчитывали по формуле: $S = (c_{исх} - c_p) \cdot 100 / c_{исх}$, где $c_{исх}$ и c_p – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе.

Для выяснения вклада в общую кинетику массопереноса в рассматриваемых гетерогенных системах кинетики гидролиза ЛГК в исходных водных растворах, нами на примере элементов-аналогов подгруппы алюминия (Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺) исследованы изменения заданных значений рН_{исх} их водных растворов через каждые 10 минут в течение 60 минут. Кинетику установления равновесных значений рН_р изучали для серии растворов при фиксированной концентрации указанных элементов 5·10⁻⁵ моль/л и рН_{исх} 5,00; 6,00, при которых наблюдаются максимальные содержания нейтральных гидроксоформ М (ОН)₃ [9].

Результаты и их обсуждение

Известно, что дисперсные аморфные кремнеземы (аэросилы) характеризуются отсутствием пор, а поэтому лимитирующей стадией массопереноса в системе «аэросил – ЛГК» выступает внешняя диффузия. Как показал анализ кинетических кривых сорбции ЛГК на А-300 и ДМХСА (рис. 1, а, б), уже в первые минуты после приведения в контакт сорбентов с раствором ЛГК сорбируется большая их часть, а для достижения равновесного состояния системы требуется определенное время.

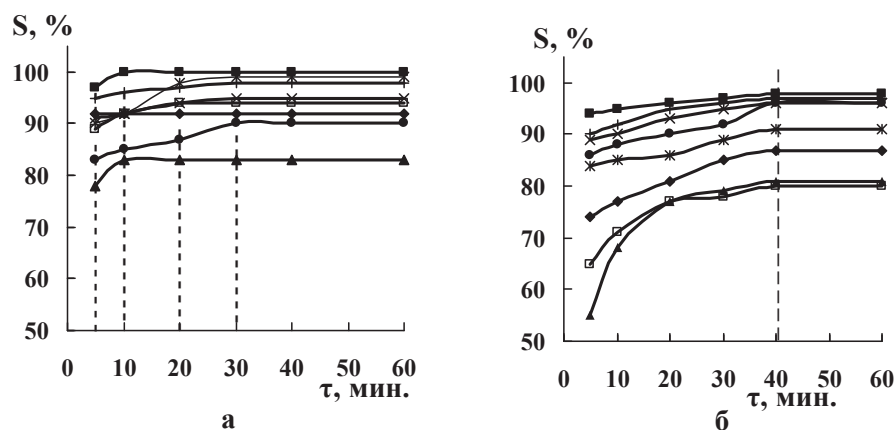


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции исследуемых элементов на аэросилах

а – А-300; б – ДМХСА : —■— Ti⁴⁺, —+— Fe³⁺, —×— Ga³⁺, —●— Al³⁺, —ж— In³⁺, —◆— Sb³⁺, —□— Cr³⁺, —▲— Bi³⁺.

В целом процесс переноса сорбата из глубины водной фазы на кремнеземную поверхность аэросилов носит двухстадийный характер – достаточно быстрая начальная стадия (5 минут), за которой следует более медленный процесс до установления равновесия в системе. Как видно из рис. 1а, в случае аэросила А-300 время установления сорбционного равновесия в гетерогенной системе зависит от склонности к гидролизу ЛГК и изменяется в пределах 10 – 20 – 30 минут. Для ДМХСА равновесие в системе достигается для всех ионов за 40 минут (рис. 1б), однако более ярко проявляются различия в кинетике, связанные с акваацией ЛГК в глубине водного раствора в пределах 5÷40 минут.

Действительно, поверхность аэросила А-300 в значительной степени гидратирована и поэтому сорбционноактивные формы ЛГК, прежде чем проникнуть к сорбционным центрам кремнеземной матрицы, вынуждены диффундировать сквозь плотный слой приповерхностный гидратной оболочки. При этом, несомненно, на границе раздела фаз поверхность аэросила – водный раствор ЛГК молекулы воды активно участвуют в гидролитических процессах с ЛГК. Известно [1], что скорость гидролиза в приповерхностном слое на несколько порядков превышает скорость гидролиза сорбата в растворе. Так, в случае гидратированного аэросила А-300, скорость установления равновесия в целом меньше (до 30 минут) по сравнению с модифицированным сорбентом ДМХСА и связана с гетерогенным гидролизом ЛГК. Определяющее влияние процессов акваации и гидролиза в приповерхностном слое на кинетику сорбции исследуемых элементов аэросилом А-300 подтверждается близкой к линейной зависимостью между временем установления равновесия в гетерогенной системе и склонностью элементов к гидролизу, характеризуемой соответствующей константой равновесия $pK_{гидр} M^{n+}$ (рис. 2).

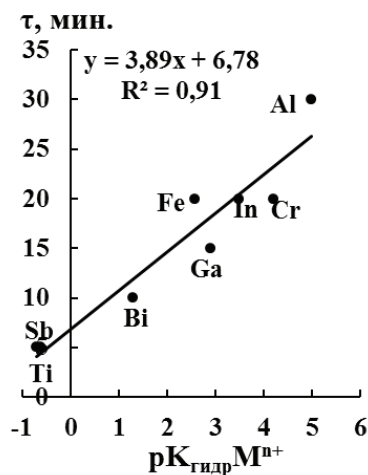


Рис. 2. Связь времени установления равновесия (τ , мин.) в гетерогенных системах «аэросил А-300 – растворы ЛГК» с величиной $pK_{гидр} M^{n+}$.

В случае системы «ДМХСА – ДР – водный раствор ЛГК» зафиксированное на рис. 1, б время достижения равновесия массопереноса 40 минут, свидетельствует об отсутствии дополнительного гетерогенного гидролиза ЛГК по сравнению с А-300 и однозначно подтверждает участие в массопереносе нейтральных молекул

$M(OH)_3$ импрегнированного органического слоя, т. е. ПЖФ. Как показал анализ кинетических кривых сорбции на ДМХСА, уже в первые пять минут после приведения в контакт ДМХСА с растворами сорбируется большая часть сорбатов (55-95 %). При этом разница в степенях извлечения исследуемых элементов за 40 минут и 5 минут $\Delta S (\%) = S_{(40\text{мин})} - S_{(5\text{мин})}$ не превышает 25 % и находится в обратной зависимости с лабильностью их аквакомплексов при образовании гидроксикомплексов (v – скорость обмена молекул воды в аквакомплексах за время τ , мин) [11], выраженной в логарифмическом виде (рис. 3). Таким образом, чем быстрее происходит образование нейтральной гидроксоформы исследуемого элемента в водном растворе, тем менее заметно изменение степени извлечения (ΔS) при достижении равновесия массопереноса в системе «ДМХСА – ДР – водный раствор ЛГК».

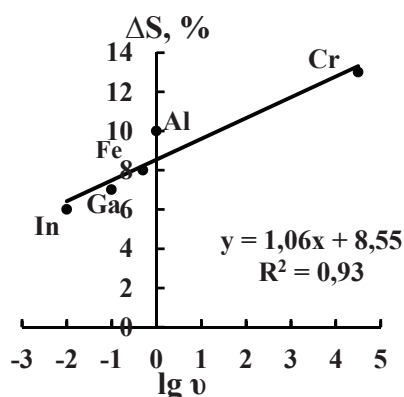


Рис. 3. Связь величины ΔS (%) со скоростью обмена (v) молекул воды в аквакомплексах ЛГК.

Дополнительным аргументом того, что в кинетику сорбции ЛГК поверхностью ДМХСА основной вклад вносит процесс гидролиза сорбата в объеме раствора, являются результаты исследования изменения значений $pH_{исх}$ водных растворов элементов подгруппы алюминия фиксированной концентрации во времени (рис. 4). Как видно, независимо от заданного значения $pH_{исх}$ 5,00; 6,00 и природы катионов, равновесие в водном растворе наступает через 40 минут. Причем, наибольшие изменения pH наблюдаются для Ga при $pH_{исх} = 5,00$ (ΔpH 0,23; кривая 3), для Al и In при $pH_{исх} = 6,00$ (ΔpH 0,45 и 0,65 соответственно; кривые 4 и 6), где преобладающим является процесс $M(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow M(OH)_3 + H^+$, то есть процесс образования нейтральной гидроксоформы, и достигается ее максимальное содержание в равновесном растворе (75; 90; 45 % согласно [9]).

Совпадение времени установления равновесия в водном растворе при гидролизе катионов (рис.4) с временем установления сорбционного равновесия в гетерогенной системе (рис. 1б) свидетельствует о лимитирующем вкладе процесса образования нейтральных гидроксоформ элементов в объеме растворов в кинетику их массопереноса на поверхность ДМХСА, а сама хемосорбция молекул сорбата по силанольным группам кремнеземной поверхности протекает достаточно быстро.

В связи с изложенным выше, для сокращения времени процесса массопереноса в системе «ДМХСА – ДР – водный раствор ЛГК» можно рекомендовать предварительную гидролитическую пробоподготовку водного раствора ЛГК (сорбата), т. е. выдержать серию водных растворов ЛГК при фиксированной температуре, заданной концентрации и pH в течение времени необходимого для достижения равновесия процесса гидролиза.

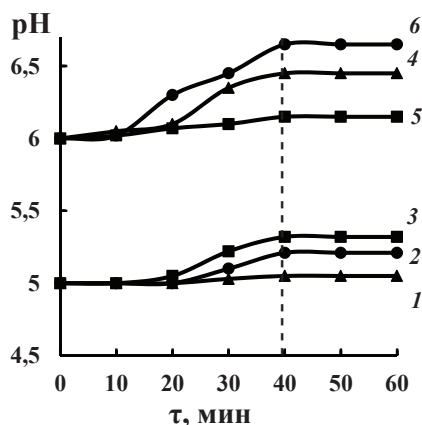


Рис. 4. Изменение заданных значений $pH_{исх}$ 5,00 и 6,00 водных растворов нитратов металлов :
 —▲— Al^{3+} (1, 4), —■— Ga^{3+} (3, 5), —●— In^{3+} (2, 6) от времени.

Таким образом, кинетика массопереноса ЛГК на поверхность аэросила А-300 и ДМХСА лимитируется процессами образования сорбционноактивной нейтральной гидроксоформы катиона в результате гидролиза сорбата. При этом, в случае ДМХСА сорбционноактивные нейтральные гидроксоформы ЛГК, как правило, накапливаются в глубине водного раствора согласно соответствующим константам, а сам экстракционно-сорбционный процесс перехода их в тонкий слой импрегнированного диполярного растворителя-гидрофилизатора и дальнейшее закрепление на остаточных силанольных группах протекает достаточно быстро. Для А-300 кинетика массопереноса по сравнению с ДМХСА несколько ускоряется, вследствие реализации на гидратированной кремнеземной матрице А-300 дополнительного приповерхностного гидролиза ЛГК.

Литература

1. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: Дис... докт. хим. наук. – Апатиты, 1989. – 415 с.
2. Новиков А. И., Хамидов Б. О., Ахмедов Х. Соосаждение кобальта с гидроокисью циркония // Ж. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, вып. 12. – С. 2442–2445.
3. Новиков А. И., Егорова Л. А., Пак Г. Зависимость между гидролизом элементов группы III-A и их сорбцией оксидом железа (III) // Ж. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, вып. 11. – С. 2162–2167.
4. Артюхин П. И. О равновесии сорбции микроэлементов гидроксидами // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1982. – Вып. 1. – С. 53-59.

5. Чеботарев А. Н., Рахлицкая Е. М., Ковалева А. Г. Сорбция легкогидролизующихся элементов гидратированными оксидами кремния (IV), олова (IV) и титана (IV). // Вісник ОНУ. – 2006. – Т. 11, вип.5. – С. 97–110.
6. Das O., Roy U. S. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications.// J. Indian Chem. Soc. – 1998. – Т.75. – Р. 467–469.
7. Чеботарев А. Н., Рахлицкая Е. М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем. //Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76, № 9. – С. 36–42.
8. Юртов Е. В., Королева М. Ю. Экстагирующие эмульсии для извлечения веществ из водных сред. //Успехи химии. – 1991. – Т. 60, вып. 11. – С. 2422 – 2445.
9. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 234 с.
11. Скопенко В. В., Савранський Л. І. Координаційна хімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 336 с.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2012 р.

О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, О. А. Лаврека

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, e-mail: alexch@ukr. net

КІНЕТИКА МАСОПЕРЕНОСУ В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ «ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛ – ДИПОЛЯРНИЙ РОЗЧИННИК – ВОДНИЙ РОЗЧИН ЛЕГКОГІДРОЛІЗОВАНИХ КАТІОНІВ»

Резюме

Виконано порівняльний аналіз кінетики масопереносу з водної фази гідроксоформ легкогідролізованих катіонів (ЛГК – Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} і Cr^{3+}) на поверхню диметилхлорсиланаеросилу (ДМХСА), імпрегнованого ацетоном, і його немодифікованого аналогу – аеросилу А-300. Показано, що кінетика масопереносу ЛГК в гетерогенній системі «ДМХСА – диполярний розчинник – водний розчин ЛГК» лімітується процесами утворення сорбційноактивних нейтральних гідроксоформ в результаті гідролізу ЛГК в глибині водного розчину. Сам екстракційно-сорбційний процес переходу гідроксоформ в тонкий шар імпрегнованого диполярного розчинника-гідрофілізатора і подальше закріплення їх на залишкових гідрофільних силанольних групах протікає досить швидко. Для А-300 кінетика масопереносу в порівнянні з ДМХСА дещо прискорюється, внаслідок реалізації на гідратованій кремнеземній матриці А-300 додаткового приповерхневого гідролізу ЛГК.

Ключові слова: кінетика, масоперенос, легкогідролізовані катіони, диметилхлорсиланаеросил.

A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlytskaya, E. A. Lavreka

I. I. Mechnikov Odessa National University,

Department of Analytical Chemistry,

Dvoryanskaya St., 2, 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net

**KINETICS OF MASS TRANSFER IN HETEROGENEOUS SYSTEM
«DIMETILHLORSILANAEROSIL – DIPOLAR SOLVENT – AQUEOUS
SOLUTION OF EASILY HYDROLYZED CATIONS»**

Summary

A comparative analysis of the mass transfer kinetics of easily hydrolyzed cations hydroxoforms the aqueous phase (LGK – Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+}) was made on the dimethylchlorosilane aerosile surface (DMCSA), impregnated by acetone, and its unmodified counterpart – aerosile A-300. It was shown, that the mass transfer kinetics of LGK in heterogeneous system «DMHSA – dipolar solvent – aqueous solution of LGK» is determined by formation of neutral sorption-active hydroxoforms by hydrolysis in aqueous solution according to the depth of the corresponding constants, and the extraction-sorption process for their transition to a thin layer impregnated dipolar solvent-hydrophilized and further consolidation on residual silanol groups occurs quite rapidly. The mass transfer kinetics accelerates for the A-300 as compared with DMHSA due to the implementation on the hydrated silica matrix A-300 of additional surface hydrolysis of LGK.

Keywords: kinetic, mass transfer, easily hydrolyzed cations, dimethylchlorosilane aerosile.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них)

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail, телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер праці у «Списку літератури» (див. далі «Література»).

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підпису-ночних підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



б

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилаватися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКУ.

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка производственных сточных вод* / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.П.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinumized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158.

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00.* Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А.Н., Малахова Н.М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

6. Анотація. Резюме. Колонтитул

Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається українською мовою, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацем) основному тексту статті.

Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

Згідно додатку до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання
Odesa National University Herald
•
Вестник Одесского национального университета
•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 17 Випуск 1(41)

Українською, російською та англійською мовами

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 10 від 26 червня 2012 р.

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Редакційна колегія "Вісника ОНУ. Хімія"
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+380-48) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Верстка Вітвицька В.Г.

Підписано до друку 25.07.2012 р. Формат 70×108/16.
Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,8.
Тираж 100 прим. Зам. № 553.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.)
65082, м. Одеса, вул. Слісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39