

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ 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 21, випуск 2(58) 2016

Одеса
ОНУ
2016

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

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, доцент; 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, доцент (*відповідальний секретар*)

Закордонні члени редакційної колегії серії:

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; *Bazel Yaroslav*, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; *Gucer Seref*, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; *Gulea Aurelian*, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; *Lukov Vladimir*, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; *Muratov Eugen*, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; *Nefedov Sergey*, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; *Panyushkin Viktor*, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; *Tetko Igor*, Dr, Professor, Muenchen, Germany; *Timco Grigore*, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; *Varnek Alexandre*, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації

Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Протокол № 7 від 29 березня 2016 р.

**Відповідно до наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України**

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2016

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Х. О. Голубчик, Т. О. Кіосе, А. А. Еннан, І. В. Стоянова ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ І СПЕКТРОСКОПІЇ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ КЛИНОПТИЛОЛІТА, МОДИФІКОВАНОГО ІОНАМИ ВОДОРОДА, ПАЛАДІЯ(II) ТА КУПРУМУ(II)	6
І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, Н. М. Хрістова, О. А. Чебаненко МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ ТЕТРАХЛОРИДУ ГЕРМАНІЮ З НІКОТИНОВОЮ КИСЛОТОЮ, НІКОТИНАМІДОМ, ІЗОНІАЗИДОМ ТА ЇХ ФАРМАКОЛОГІЧНА ДІЯ.....	18
О. О. Ліціс, Т. Ю. Слива, С. В. Шишкіна, В. М. Амірханов КАТІОННІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ $[Ln(Pip)_2(Ph_3PO)_3]V(Ph)_4$ НА ОСНОВІ 2,2,2-ТРИХЛОРО-N-(ДИППЕРИДИНФОСФОРІЛ)АЦЕТАМІДУ	29
А. О. Овчаренко, О. А. Голіченко, О. В. Штеменко КОМПЛЕКСНА СПОЛУКА ДИРЕНІО(III) З АРГІНІНОМ	38
Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута, М. Фадель СИНТЕЗ ІМІДІВ 3,5-ДИБРОМО- І 2,4,5-ТРИБРОМО-1,8-НАФТАЛІНДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ	46
О. В. Чудінович, О. Р. Андрієвська ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА ІТЕРБІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С ...	53
Р. М. Длубовський, Р. Є. Хома ІНДИКАТОРНІ АДСОРБЕНТИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОСПРОМОЖНИХ ПОЛІМЕРІВ	67
К. О. Федорук, І. М. Іваненко, І. М. Астрелін, А. П. Бурмак ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ Ni-, Co-ШПІНЕЛЕЙ	74
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	84

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, К. О. Голубчик, Т. А. Киосе, А. А. Эннан, И. В. Стоянова ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ВОДОРОДА, ПАЛЛАДИЯ(II) И МЕДИ(II)	6
И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Н. М. Христова, Е. А. Чебаненко МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, НИКОТИНАМИДОМ, ИЗОНИАЗИДОМ И ИХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ	18
Е. О. Лицис, Т. Ю. Слива, С. В. Шишкина, В. М. Амирханов КАТИОННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $[Ln(Pip)_2(Ph_3PO)_3]V(Ph)_4$ НА ОСНОВАНИИ 2,2,2-ТРИХЛОР-N-(ДИПИПЕРИДИНФОСФОРИЛ)АЦЕТАМИДА.....	29
А. А. Овчаренко, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИРЕНИЯ(III) С АРГИНИНОМ	38
Н. Ф. Федько, В. Ф. Аникин, В. В. Ведута, М. Фадель СИНТЕЗ ИМИДОВ 3,5-ДИБРОМО- И 2,4,5-ТРИБРОМО-1,8- НАФТАЛИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	46
О. В. Чудинович, Е. Р. Андриевская ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С	53
Р. М. Длубовский, Р. Е. Хома ИНДИКАТОРНЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ	67
Е. А. Федорук, И. Н. Иваненко, И. М. Астрелин, А. П. Бурмак ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ, ОСНОВАННЫЕ НА Ni-, Co-ШПИНЕЛЯХ.....	74
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	84

CONTENT

T. L. Rakitskaya, K. O. Golubchik, T. A. Kiose, A. A. Ennan, I. V. Stoyanova INVESTIGATION OF CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH IONS OF HYDROGEN, PALLADIUM(II), AND COPPER(II) BY IR AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRAL METHODS	6
I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, N. M. Khristova, E. A. Chebanenko MOLECULAR COMPLEXES OF GERMANIUM TETRACHLORIDE WITH NIACIN, NICOTINIC AMIDE, ISONICOTINIC HYDRAZIDE AND THEIR PHARMACOLOGICAL ACTIONS	18
O. O. Litsis, T. Yu. Sliva, S. V. Shishkina, V. M. Amirkhanov CATIONIC COORDINATION COMPOUNDS $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{B}(\text{Ph})_4$ BASED ON 2,2,2-TRICHLORO-N-(DIPIPERIDIN-1-YL-PHOSPHORYL)ACETAMIDE.....	29
A. A. Ovcharenko, A. A. Golichenko, A. V. Shtemenko THE DIRHENIUM(III) COMPLEX COMPOUND WITH ARGININE	38
N. F. Fed'ko, V. F. Anikin, V. V. Veduta, M. Fadel SYNTHESIS OF 3,5-DIBROMO- AND 2,4,5-TRIBROMO-1,8-NAPHTHALIMIDES	46
O. V. Chudinovych, E. R. Andrievskaya INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH YTTERBIA AT TEMPERATURE 1500 °C	53
R. M. Dlubovskiy, R. E. Khoma INDICATING ADSORBENTS BASED ON THE REACTIVE POLYMERS.....	67
K. A. Fedoruk, I. N. Ivanenko, I. M. Astrelin, A. P. Burmak ELECTROCATALYSTS BASED ON Ni-, Co-SPINELS	74
INFORMATION FOR AUTHORS	84

Т. Л. Ракитская^{1,2}, К. О. Голубчик^{1,2}, Т. А. Киосе^{1,2}, А. А. Эннан²,
И. В. Стоянова³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2,
Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

³Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ВОДОРОДА, ПАЛЛАДИЯ(II) И МЕДИ(II)

Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения показано, что влияние концентрации азотной кислоты (0,25-3М), используемой для кислотно-термального модифицирования отечественного клиноптилолита, на спектральные характеристики носителя и закрепленных биметалльных палладий-медных комплексов проявляется существенно при $C_{HNO_3} \geq 1,0$ моль/л.

Ключевые слова: клиноптилолит, кислотное модифицирование, ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения.

Природный клиноптилолит является наиболее востребованным в процессах адсорбции паров воды и газообразных токсичных веществ, разделения газов, в качестве кислотных катализаторов в нефтепереработке, носителей активной фазы катализаторов редокс-реакций с участием CO, SO₂, O₃, а также очистки сточных вод [1-3]. Нами [2-4] показано, что в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода каталитическая активность закрепленных палладий-медных комплексов значительно зависит от способа предварительной активации клиноптилолита. При этом преимущество принадлежит кислотно-термальному методу, эффективность которого зависит от температуры, продолжительности контакта кислоты с образцом, природы и концентрации кислоты [2, 3, 5-9]. Одним из надежных методов контроля осуществления модифицирования поверхности клиноптилолита ионами водорода является ИК-спектроскопия [1-11], применение которой для характеристики образцов, модифицированных ионами металлов, не всегда является успешным. Информацию о конфигурации ионов металлов, закрепленных на различных носителях [3, 12-20], в том числе и клиноптилолите [3-10], можно получить, применяя спектроскопию диффузного отражения (СДО).

Цель работы – методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения охарактеризовать образцы отечественного клиноптилолита, подвергнутые модифицированию азотной кислотой разной концентрации, а также солями палладия(II) и меди(II).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали природный клиноптилолит (П-Кл) (Сокирницкое месторождение, Закарпатская обл., ТУ У 14.5-00292540.001-2001; химический состав в пересчете на оксиды, в масс. %: SiO₂ – 71,5; Al₂O₃ – 13,1; Fe₂O₃ – 0,9; TiO₂ – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; K₂O + Na₂O – 3,03).

Кислотно-термальное модифицирование образцов клиноптилолита осуществляли по следующей методике: 50 г исходного клиноптилолита со средним размером зерен 0,75 мм помещали в колбу с обратным холодильником, заливали 100 мл азотной кислоты (0,25; 0,5; 1,0 или 3,0 М) и кипятили в течение 0,5 часа (0,25Н-Кл-0,5; 0,5Н-Кл-0,5; 1Н-Кл-0,5; 3Н-Кл-0,5). После кипячения твёрдый остаток отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат-ионы и $\text{pH} \approx 5$. Образцы после кислотной обработки сушили в воздушной среде при 110 °С до постоянной массы.

Образцы исследовали методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400-4000 см^{-1} ; разрешение 4 см^{-1}).

Смесь в соотношении 1 мг вещества на 200 мг КВг прессовали под давлением 7 т/см² в течение 30 с. Спектры диффузного отражения в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, где $F(R)$ – **функция Кубелки-Мунка, получали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer)** со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения MgO. Все материалы тщательно растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние некоторых факторов на частоту валентных колебаний структурного фрагмента Si-O-Al клиноптилолита

Ранее [2] показано, что величина удельной поверхности образцов клиноптилолита из разных месторождений отличается и по-разному изменяется при их модифицировании. Здесь мы проанализировали литературные данные по влиянию условий кислотно-термального модифицирования на ИК-спектральные характеристики клиноптилолита из различных месторождений. Следует отметить, что для природных цеолитов седьмой структурной группы, к которой относится клиноптилолит, все полосы разделяют на 4 основные группы [21]:

1. валентные колебания внутри тетраэдров алюминия и кремния ($\nu = 400\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$);
2. валентные колебания OH-групп молекул воды ($\nu = 1590\text{-}1670 \text{ см}^{-1}$ и $3400\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$);
3. внешние колебания тетраэдров ($\nu = 300\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ и $1100\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$);
4. поступательно-вращательные колебания ячейки и молекул воды ($\nu = 200\text{-}700 \text{ см}^{-1}$).

При этом наиболее чувствительным к действию кислот является структурный фрагмент Si-O-Al, валентные колебания которого обнаруживаются в области 1000-1250 см^{-1} .

Из представленных в табл.1 данных можно выделить следующие серии: влияние концентрации соляной кислоты [5] и влияние кратности обработки [9]. Остальные результаты отражают влияние кислоты (как правило, одна концентрация [6,7,8,10]) на значение $\nu_{\text{ас}}$ структурного фрагмента Si-O-Al. В табл. 1 приняты следующие обозначения образцов: природный клиноптилолит – П-Кл; в обозначениях кислотно-модифицированных образцов, например, 0,5НСl-Кл-4(1), первая цифра указывает молярность используемой кислоты, вторая – время контакта образца с кислотой (час), цифра в круглых скобках – кратность кислотной обработки.

Таблица 1
Влияние условий кислотно-термального модифицирования на значение ν_{ac} структурного фрагмента Si-O-Al в клиноптилолите из разных месторождений

Месторождение	Образец	ν_{ac} , см ⁻¹	Лит-ра
Kučin (Словакия)	П-Кл	1066	[5]
	0,05HCl-Кл-4	1070	
	0,1HCl-Кл-4	1073	
	0,25HCl-Кл-4	1081	
	0,5HCl-Кл-4	1085	
	1HCl-Кл-4	1085	
	2HCl-Кл-4	1089	
	5HCl-Кл-4	1089	
	8HCl-Кл-4	1092	
	11,5HCl-Кл-4	1092	
Bigadiç (Турция)	П-Кл	1056	[6]
	0,32HCl-Кл-3 (75 °C)	1080	
	1,6HCl-Кл-3 (100 °C)	1081	
Castillas (Куба)	П-Кл	1047	[7]
	4H3PO4-Кл-1/3	1079	
Nor Kokhb (Армения)	П-Кл	1028	[8]
	6HCl-Кл-2/3(1)	1092	
Pentalofos (Греция)	П-Кл	1034	
	6HCl-Кл-2/3(1)	1090	
Khekordzula (Грузия)	П-Кл	1032	
	6HCl-Кл-2/3(1)	1090	
Caimanes (Куба)	П-Кл	1062	[9]
	0,6 HCl –Кл-2	1073	
	0,6 HCl -Кл-2 (1)	1082	
	0,6 HCl -Кл-2 (2)	1083	
	0,6 HCl -Кл-2 (3)	1085	
Mianeh (Иран)	П-Кл	1060	[10]
	8HNO3-Кл-8	≈1080	

Следует обратить внимание на то, что значение ν_{ac} отличаются между собой для образцов П-Кл различного происхождения, что свидетельствует о непостоянстве состава минерала и разном соотношении Si/Al. Однако во всех случаях в спектрах кислотно-модифицированных образцов клиноптилолита полоса асимметричных валентных колебаний структурного фрагмента Si-O-Al претерпевает высокочастотное смещение, что обусловлено удалением алюминия. Следует обратить внимание на тот факт, что аналитическое определение степени деалюминирования клиноптилолита чаще всего не коррелирует с высокочастотным смещением ν_{ac} . Например, из данных [5] следует, что наибольшее высокочастотное смещение ($+\Delta\nu_{ac}$) по сравнению с П-Кл наблюдается в области C_{HCl} от 0,05 до 2,0 М HCl; дальнейшее увеличение C_{HCl} до 11,5 вызывает увеличение $\Delta\nu_{ac}$ всего на 3 cm^{-1} . При C_{HCl} 0,032 М HCl (75°C) и 1,6 М HCl (100°C) степень деалюминирования возрастает до 39,4 %, а величина $\Delta\nu$ практически не изменяется [6]. По данным [8] при кислотной обработке клиноптилолита из трех разных месторождений (табл.1) установлены наибольшие значения $+\Delta\nu_{ac}$ (64, 56, 58 cm^{-1}). Известно, что продолжительность контакта кислоты с образцом клиноптилолита существенно влияет на его структурные и физико-химические свойства [2,3]. Согласно данным табл.1 продолжительность контакта образцов клиноптилолита с кислотой, применяемая в разных работах, различалась в широких пределах – от 20 минут [7] до 8 часов [10].

Нами ранее [3] было изучено влияние продолжительности (0,5-9 часов) обработки отечественного клиноптилолита 3М HNO₃ на некоторые его свойства, в том числе и величину ν_{ac} , и показано, что наибольшую активность в реакции окисления СО палладий-медные комплексы проявляют на носителе 3HNO₃-Кл-0,5. Следующий этап работы состоял в оптимизации концентрации кислоты при времени контакта 0,5 ч.

2. Спектральные характеристики отечественного клиноптилолита, модифицированного азотной кислотой и ионами палладия(II) и меди(II)

На рис.1 представлены фрагменты ИК-спектров образцов П-Кл (рис.1а и 1б), Н-Кл (рис.1а) и катализаторов Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл (рис.1б) в области 4000-3000 cm^{-1} и 1900-400 cm^{-1} , а в табл.2 обобщены волновые числа максимумов полос поглощения, идентифицированных в соответствии с известными литературными данными.

В ИК-спектрах всех образцов в области 4000-3000 cm^{-1} присутствует относительно широкая полоса $\nu_{OH} = 3440-3464$ cm^{-1} сложной формы, центр которой по сравнению с П-Кл смещается в высокочастотную область максимально на 24 cm^{-1} (3Н-Кл-0,5). Эта полоса характеризует валентные колебания ОН-групп в ассоциированных молекулах воды; полоса является асимметричной и на ее высокочастотной компоненте четко обнаруживается плечо при 3628 cm^{-1} (П-Кл), которое сохраняется при кислотной обработке и принадлежит мостиковой группе SiO(H)Al.

При закреплении Pd(II) и Cu(II) наблюдается низкочастотное смещение ν_{OH} , что указывает на возмущение водородных связей в молекулах воды и изменение их энергии под действием ионов металлов. Полоса деформационных колебаний молекул воды (1633 cm^{-1}) для П-Кл, с увеличением концентрации кислоты претерпевает незначительное высокочастотное смещение и остается практически без изменения для образцов с закрепленными ионами палладия и меди (табл. 2). В спектрах всех образцов очень интенсивная широкая полоса сложной формы в области 1250-980 cm^{-1} является суперпозицией различных полос, отнесенных к колебаниям Si-O-Si и Si-O-Al (1215, 1076, 1020, 980 cm^{-1}) [22].

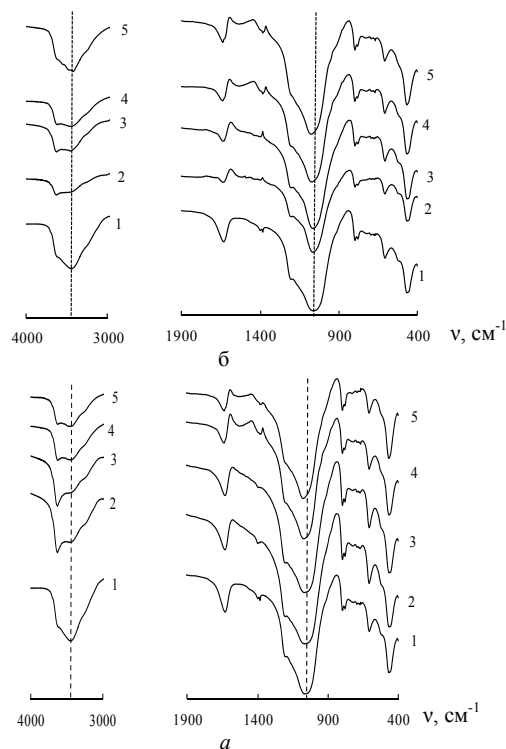


Рис. 1. ИК-спектры образцов П-Кл, кислотно-модифицированного носителя и комплексов палладия(II) и меди(II), закрепленных на кислотно-обработанных носителях:

а: 1 – П-Кл; 2 – 0,25Н-Кл-0,5; 3 – 0,5Н-Кл-0,5; 4 – 1Н-Кл-0,5; 5 – 3Н-Кл-0,5;

б: 1 – П-Кл; 2 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5; 3 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5;

4 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5; 5 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5

$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{KBr}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г

В спектре П-Кл эта полоса обнаруживается при 1064 см^{-1} с плечом при 1205 см^{-1} . В спектрах кислотно-модифицированных образцов положение плеча сохраняется, а центр полосы смещается в высокочастотную область максимально на 12 см^{-1} (3Н-Кл-0,5). При нанесении Pd(II) и Cu(II) положение этой полосы практически не изменяется по сравнению с соответствующим носителем. Положение остальных полос в спектрах всех образцов остается без изменения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при кратковременном контакте (0,5 час) образцов клиноптилолита с кислотой заметные изменения в структурном фрагменте Si-O-Al происходят при $C_{\text{HNO}_3} > 0,5$ моль/л, что обусловлено деалюминированием, следствием которого является высокочастотное смещение полосы Si-O-Al. Из-за низких концентраций Pd(II) и Cu(II) частоты валентных колебаний структурных групп алюмосиликатного каркаса не претерпевает изменений.

В работах [12-20] представлены и идентифицированы спектры диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области только для гомоядерных комплексов Pd(II) и Cu(II), закрепленных на носителях ионным обменом либо методом импрегнирования.

Таблица 2

**Волновые числа (см⁻¹) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах образцов
кисотно-модифицированного клиноптилолита и катализаторов на его основе**

Образец	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	Т-О-Т (Т= Si, Al)			Другие полосы
			$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ	
П-Кл	3628 пл 3440	1633	1205 пл 1064	797; 778	464	1384; 604
0,25Н-Кл-0,5	3624 пл 3453	1635	1205 пл 1063	797; 779	464	1399; 607
0,5Н-Кл-0,5	3624 пл 3454	1635	1205 пл 1068	797; 778	459	1392; 607
1Н-Кл-0,5	3622 пл 3456	1640	1208 пл 1072	798; 780	467	1531; 1384; 607
3Н-Кл-0,5	3624 пл 3464	1639	1204 пл 1081	798; 780	467	1531; 1383; 608
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н- Кл-0,5	3621 пл 3446	1638	1209 пл 1064	797; 780	465	1399; 1316; 606
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	3623 пл 3451	1634	1209 пл 1067	797; 780	464	1400; 606
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	3620 пл 3446	1639	1208 пл 1072	798; 780	467	1537; 1384; 607
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	3620 пл 3440	1638	1209 пл 1082	798; 780	467	1535; 1384; 607

(Т*= Si, Al)

Нами показано, что при совместном нанесении **Pd(II)** и **Cu(II)** на поверхности носителя 3HNO_3 -Кл-0,5 формируется биметалльный палладий-медный комплекс, спектры которого в ультрафиолетовой и видимой областях отличаются от спектров гомоядерных комплексов [3]. На рис.2 представлены спектры диффузного отражения в ультрафиолетовой (а) и видимой (б) областях палладий-медных комплексов, закрепленных на клиноптилолите, предварительно подвергнутом кислотно-термальному модифицированию при разной концентрации азотной кислоты (моль/л): 0,25 (1), 0,5 (2), 1,0 (3) и 3,0 (4). Подробное описание спектров нанесенных на образец 3HNO_3 -Кл-0,5 гомоядерных Pd(II) и Cu(II) и биметалльных Pd(II)-Cu(II)-комплексов представлено ранее [3]. Сравним спектры биметалльных комплексов, закрепленных на других кислотно-модифицированных формах клиноптилолита.

В качестве примера на рис. 2а приведен спектр отражения для носителя 3HNO_3 -Кл-0,5. Он характеризуется широкой интенсивной полосой в области 200-300 нм с максимумом примерно при 250 нм. Для других кислотно-модифицированных носителей эта полоса не претерпевает существенных изменений. В спектрах отражения закрепленных на кислотно-модифицированных носителях биметалльных

комплексов в ультрафиолетовой области наблюдаются существенные изменения. В спектрах всех образцов, появляются новые интенсивные полосы при 224-226 нм, 279-284 нм, 327-334 нм (положения максимумов полос зависят от концентрации кислоты, используемой при модифицировании носителя) (табл. 3). В тех случаях, когда клиноптилолит модифицирован при $C_{\text{HNO}_3} < 3$ моль/л, в спектрах образцов наряду с полосами от биметаллических комплексов обнаруживаются полосы от индивидуальных комплексов палладия(II), например 270, 363 нм (Pd(II)-Cu(II)/0,25HNO₃-Кл-0,5), 351 нм (Pd(II)-Cu(II)/0,5HNO₃-Кл-0,5) и 362 нм (Pd(II)-

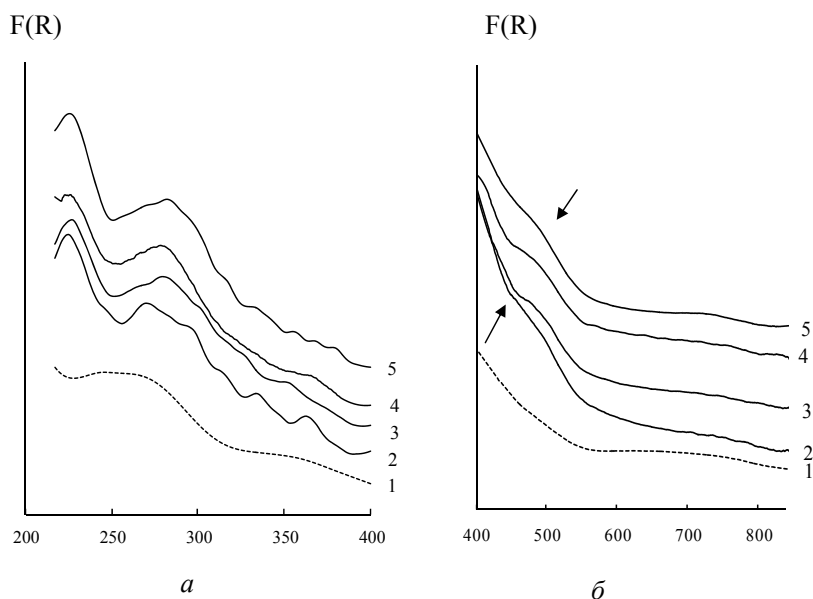


Рис.2. Спектры диффузного отражения в УФ(а) и видимой (б) областях:
1 – 3Н-Кл-0,5; 2 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5; 3 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5;
4 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5; 5 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5.
 $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{KBr}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Очевидно, в этих случаях не все ионы палладия(II) участвуют в формировании с ионами меди(II) биметаллического комплекса, наличие которого является необходимым для стабильного каталитического окисления монооксида углерода кислородом при температурах окружающей среды. В видимой области спектров ДО исследуемых образцов полосы, соответствующие **d-d – переходам в комплексах палладия(II) и меди(II)**, характеризуются низкой интенсивностью. В области поглощения Pd(II) (450-560 нм) наблюдаются только перегибы, характерные для плоскоквадратных комплексов палладия(II). В спектре биметаллического палладий-медного комплекса наблюдается низкой интенсивности полоса меди(II) с максимумом 740-750 нм, который несколько смещен в коротковолновую область по сравнению с мооядерным аквакомплексом меди(II) октаэдрической симметрии [3].

Таблица 3

Спектральные характеристики закрепленных на клиноптилолите комплексов палладия(II) и меди(II)

Образец	УФ-область, λ , нм	Видимая область, λ , нм	
		Pd(II)	Cu(II)
0,25Н-Кл-0,5	250	-	-
3Н-Кл-0,5	251	-	-
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	224 270 334 363	445-546	
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	226 279 327 351	461-545	728-795
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	225 279 362	450-554	745-777
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	226 284 335 380	474-558	740-750

Таким образом, на основании результатов исследования [3] и полученных в данной работе, осуществлена оптимизация условий кислотно-термального модифицирования отечественного клиноптилолита для его последующего использования в качестве носителя биметалльных палладий-медных комплексов, катализирующих окисление монооксида углерода кислородом воздуха при температуре окружающей среды. Оптимальные условия достигаются при кипячении клиноптилолита в азотной кислоте концентрацией не менее 1,0 моль/л в течение 30 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – К.: Наукова думка, 2011. – 390 с.
2. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М., Герасева В. Г. Влияние продолжительности кислотно-термального модифицирования на адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2016. – Т.21, № 1. – С.24-35. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67509](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67509)
3. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Эннан А.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Герасёва В.Г. Влияние условий кислотно-термального модифицирования клиноптилолита на каталитические свойства закрепленных на нем палладий-медных комплексов в реакции окисления монооксида углерода // Журнал физической химии. – 2016. – Т.90, № 6. – С. 842–849
4. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М. Закрепленные на активированном клиноптилолите галогенидные комплексы палладия(II) и меди(II) в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вопросы химии и хим. технологии. – 2015. – Т.3, № 3. – С. 66-72
5. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // Catal. Today. – 2016. – Vol.259, N 1. – P. 50-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>

6. *Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S.* The effect of HCl treatment on water vapour adsorption characteristics on clinoptilolite rich natural zeolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol. 77, N 1. – P. 47-53.
7. *Pozas C., Kolodziejski W., Roque-Malherbe R.* Modification of clinoptilolite by leaching with orthophosphoric acid // *Micropor. Mater.* – 1996. – Vol. 5, N 5. – P. 325-331. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513(95)00072-0)
8. *Christidis G.E., Moraetis D., Keheyan E., Akhalabedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H.* Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece // *Appl. Clay Sci.* – 2003. – Vol. 24. – P. 79-91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
9. *Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L.-C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D. W., Binions R., Autie M., Rabdel Ruiz-Salvador A.* Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization // *Micropor. Mesopour. Mater.* – 2010. – Vol. 135. – P. 187-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>
10. *Amereh M., Haghighi M., Estifae P.* The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature // *Arab. J. Chem.* – In press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.003>
11. *Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J.* Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – Vol. 87, N 3. – P. 243-254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>
12. *Михейкин Д.И., Швец В.А., Казанский В.Б.* Изучение мест локализации ионов меди в цеолитах типа с помощью оптических спектров и спектров ЭПР // *Кинетика и катализ.* – 1970. – Т. 11, № 3. – С. 747-752.
13. *Abu-Zied B.M.* Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2011. – Vol. 139, N 1-3. – P. 59-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
14. *Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E.* Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – Vol. 33, N 1-3. – P. 77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
15. *Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г.* Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом // *Коллоид. журн.* – 1975. – Т. 37, № 4. – P. 814-817.
16. *Tominaga H., Ono Y., Keii T.* Spectroscopic Study of Cu(II) Ions Supported on Silica Gel by Cation Exchange Method // *J. Catal.* – 1975. – Vol. 40, N 2. – P. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
17. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Куосе Т.А., Радченко Е.А.* Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксальдиминопропилаэросилами на из каталитическую активность в реакции разложения озона // *Теорет. эксперим. химия.* – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321-326.
18. *Bozon-Verduraz F., Omar A., Escard J., Pontvianne B.* Chemical state and reactivity of supported palladium: I. Characterization by XPS and uv-visible spectroscopy // *J. Catal.* – 1978. – Vol. 53, N 1. – P. 126-134. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90013-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90013-1)
19. *Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T.* Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions. *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol. 81, N 213. – P. 135-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.027>
20. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А.* Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. Одесса: Астропринт, 2012. 208 с.
21. *Pechar F., Rykl D.* Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group // *F. Pechar, // Chem. zvesti.* – 1981. – Vol. 35, N 2. – P. 189-202.
22. *Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R.* Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol. 37, N 1. – P. 47-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.11.008>

Стаття надійшла до редакції 13.03.2016

Т. Л. Ракитська^{1,2}, Х. О. Голубчик^{1,2}, Т. О. Кіосе^{1,2}, А. А. Еннан²,

І. В. Стоянова³

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

³Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ І СПЕКТРОСКОПІЇ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ КЛИНОПТИЛОЛІТА, МОДИФІКОВАНОГО ІОНАМИ ВОДОРОДА, ПАЛАДІЯ(ІІ) ТА КУПРУМУ(ІІ)

Методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття показано, що вплив концентрації азотної кислоти (0,25-3М), що використовується для кислотного-термального модифікування вітчизняного клиноптилоліта, на спектральні характеристики носія та закріплених біметалельних купрум-паладієвих комплексів суттєво проявляється при $C_{\text{HNO}_3} \geq 1,0$ моль/л.

Ключевые слова: клиноптилоліт, кислотне модифікування, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття.

T. L. Rakitskaya^{1,2}, K. O. Golubchik^{1,2}, T. A. Kiose^{1,2}, A. A. Ennan², I. V. Stoyanova³

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human' Protection, 3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa

³A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Lustdorskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

INVESTIGATION OF CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH IONS OF HYDROGEN, PALLADIUM(II), AND COPPER(II) BY IR AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRAL METHODS

Changes appeared in IR and diffuse reflectance UV-vis spectra of clinoptilolite as a result of its modification by boiling in nitric acid solutions (0.25-3 M) and anchoring active components on it were analyzed. As was shown by IR spectroscopy, the increase in acid concentration caused a high-frequency shift of the band attributed to asymmetric stretching vibrations of the Si-O-Al fragment due to the clinoptilolite dealumination. The values of this shift were not changed after active components anchoring on the acid modified clinoptilolite samples. The band of deformation vibrations of OH groups in water molecules (at 1633 cm⁻¹ for natural clinoptilolite) was weakly affected (a slight high-frequency shift) by the acid concentration increase and remained practically unaffected by anchoring palladium and copper ions. However, the effect of Pd(II) and Cu(II) anchoring on IR spectra could be observed through a low-frequency shift of the band characterizing stretching vibration ν_{OH} of OH groups in water molecules indicating some disturbance of hydrogen bonds in H₂O molecules and a change in their energy.

The UV region of diffuse reflectance UV-vis spectra of all anchored catalyst samples showed the appearance of new intense bands at 224-226, 279-284, and 327-334 nm which were absent

in the corresponding spectra of the acid modified supports. They were assigned to bimetallic Pd-Cu complexes which attendance is necessary for catalytic low-temperature oxidation of carbon monoxide with air oxygen. It should be noted that a new band appeared at 351-363 nm would be assigned to individual Pd(II) indicating that some portion of palladium(II) ions did not participate in the formation of the catalytically active bimetallic Pd-Cu complexes. The presence of individual palladium(II) was confirmed by the fact that only the bends characteristic of square planar palladium(II) complexes were observed in the palladium(II) absorbing region in the visible part of diffuse reflectance UV-vis spectra. Additionally, these spectra also contained the bends corresponding to d-d transition in the bimetallic palladium-copper complexes. As well, a low-intensity band centered at 740-750 nm could be assigned to copper situated in the bimetallic Pd-Cu complexes because the band was shifted towards the low-frequency region as compared with the mononuclear octahedral aqua complex of copper(II). Judging from these diffuse reflectance UV-vis spectral data and the results obtained in our previous works, the optimal conditions for formation of the clinoptilolite anchored Pd-Cu complexes were achieved when clinoptilolite was boiled in 3 M HNO₃ for 30 min.

REFERENCES

1. Tarasevich Y.I. *Poverkhnostnye yavleniya na dispersnykh materialakh* [Surface Phenomena on Dispersed Materials]. Naukova dumka, Kiev. 2011, 390 p. (in Russian).
2. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Dlubovskii R.M., Gerasiova V.G. Vliyanie prodolzhitel'nosti kislotno-termal'nogo modifitsirovaniya na adsorbtsionno-strukturnye kharakteristiki klinoptilolita [The influence of the durability of acid-thermal modification on adsorption-structural characteristics of clinoptilolite]. *Visn. Odes'k. Nats. Univ. Khimiya*, 2010, vol. 21, no 1, pp. 24-3 (in Russian).
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G. Vliyanie uslovii kislotno-termal'nogo modifitsirovaniya klinoptilolita na kataliticheskie svoistva zakreplennykh na niom palladii-mednykh kompleksov v reaktsii okisleniya monooksida ugleroda [The influence of the acid-thermal modification of clinoptilolite on catalytic properties of palladium-copper complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Zhurn. fiz. khimii*, 2016, vol. 90, no 6, pp. 842-849 (in Russian).
4. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Dlubovskii R.M. Zakreplionnye na aktivirovannom klinoptilolite galogenidnye komplekсы palladiya(II) i medi(II) v reaktsii nizkoterperaturnogo okisleniya monooksida ugleroda [Activated clinoptilolite anchored halide complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 3, no 3, pp. 66-72 (in Russian).
5. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. *Catal. Today*, 2016, vol. 259, no 1, pp. 50-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039/>
6. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapour adsorption characteristics on clinoptilolite rich natural zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, vol. 77, no 1, pp. 47-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.013>
7. Pozas C., Kolodziejski W., Roque-Malherbe R. Modification of clinoptilolite by leaching with orthophosphoric acid. *Micropor. Mater.*, 1996, vol. 5, no 5, pp. 325-331. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513(95)00072-0)
8. Christidis G.E., Moraetis D., Keheyen E., Akhalabedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Appl. Clay Sci.*, 2003, vol. 24, pp. 79-91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
9. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L.-C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D.W., Binions R., Autie M., Rabdel Ruiz-Salvador A. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physico-chemical characterization. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, vol. 135, pp. 187-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>
10. Amereh M., Haghighi M., Estifae P. The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature. *Arab. J. Chem.* – In press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.003>
11. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, vol. 87, no 3, pp. 243-254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>

12. Mikheikin D.I., Shvets V.A., Kazanskii V.B. **Izucheniye mest lokalizatsii ionov medi v tselitakh tipa s pomoshchyu opticheskikh spektrov b cgrtnhjd EPR** [Study of localization sites of copper ions in type zeolites with the help of optical and ESR spectra]. *Kinetika i kataliz*, 1970, vol. 11, no 3, pp. 747-752 (in Russian).
13. Abu-Zied B.M. Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, vol. 139, no 1-3, pp. 59-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
14. Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, vol. 33, no 1-3, pp. 77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
15. Tarasevich Y.I., Sivalov E.G. **Elektronnye spektry akvakationov dvukhvalentnoi medi, sorbirovannykh montmorillonitom** [Electronic spectra of montmorillonite sorbed aqua cations of bivalent copper]. *Kolloid. zhurn.*, 1975, vol. 37, no 4, pp. 814-817 (in Russian).
16. Tominaga H., Ono Y., Keii T. Spectroscopic study of Cu(II) ions supported on silica gel by cation exchange method. *J. Catal.*, 1975, vol. 40, no 2, pp. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. *Effect of composition and structure of cobalt(II) complexes with oxyaluminopropyls on their catalytic activity in the decomposition of ozone*. *Theor. Experim. Chem.*, 2011, vol. 47, no 5, pp. 337-341. <http://dx.doi.org/10.1007/s11237-011-9224-8>
18. Bozon-Verduraz F., Omar A., Escard J., Pontvianne B. *Chemical state and reactivity of supported palladium: I. Characterization by XPS and uv-visible spectroscopy*. *J. Catal.*, 1978, vol. 53, no 1, P.126-134. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90013-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90013-1)
19. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T. *Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions*. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, vol. 81, no 213, pp. 135-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.027>
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. Fosfin. *Fiziko-khimicheskie svoistva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Recovery]. Astroprint, Odessa, 2012, 208 p. (in Russian).
21. Pechar F., Rykl D. *Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group*. *Chem. zvesti.*, 1981, vol. 35, no 2, pp. 189-202.
22. Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R. *Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites*. *Appl. Clay Sci.*, 2007, vol. 37, no 1, pp. 47-57.

УДК 541.49+546.814

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Н. М. Христова, Е. А. ЧебаненкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина; email: lborn@ukr.net**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, НИКОТИНАМИДОМ, ИЗОНИАЗИДОМ И ИХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ**

Синтезированы в различных органических растворителях и охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК спектроскопии молекулярные комплексы тетрахлорида германия с никотиновой кислотой (Nic), никотинамидом (Nad), изониазидом (Ind). Установлено, что в полученных соединениях координация лигандов происходит за счет неподеленной электронной пары атома азота гетероцикла. Предложены схемы строения комплексов. Показана их высокая антигипоксическая, гепатопротекторная, антиоксидантная и мембраностабилизирующая активность.

Ключевые слова: тетрахлорид германия, никотиновая кислота, никотинамид, изониазид, координационные соединения.

На сегодняшний день исследования комплексообразования тетрахлорида германия с лигандными системами различного типа, проведенные, в том числе и авторами статьи, показали, что GeCl_4 склонен к образованию координационных соединений с три- и более дентатными лигандами, как в воде, так и органических растворителях. При этом происходит полное или частичное замещение хлоридных ионов [1-4].

Группой английских ученых взаимодействием тетрахлорида германия с некоторыми бидентатными азотсодержащими лигандами в ацетонитриле, дихлорметане либо толуоле получены шестикординированные аддукты $[\text{GeX}_4(\text{L})]$, $\text{L} = 2,2'$ -бипиридил (bipy), 1,10-фенантролин (phen), тетраметилэтилендиамин ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), $\text{X} = \text{F}$, Cl или Br . Комплексы охарактеризованы методами ИК и ЯМР-спектроскопии, расшифрованы их структуры [5-7]. На рис. 1 для примера продемонстрирована структура $[\text{GeCl}_4(\text{phen})] \cdot 0.5\text{MeCN}$.

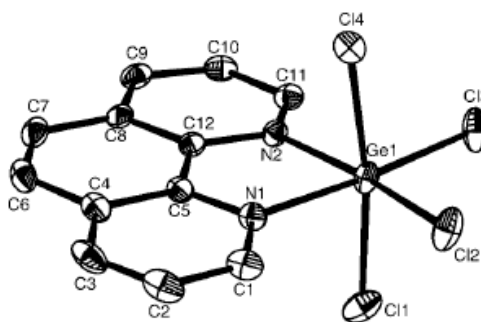


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{GeCl}_4(\text{phen})] \cdot 0.5\text{MeCN}$ [5]

С монодентаным лигандом – пиридином (py) структурно охарактеризован только аддукт тетрафторида германия $[\text{GeF}_4(\text{py})_2]$ (рис. 2).

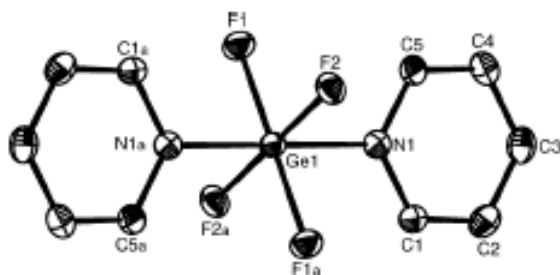


Рис. 2. Структура комплекса $[\text{GeF}_4(\text{py})_2]$ [5]

Исследованиями комплексообразования GeCl_4 с пиколинами, пиридин-карбоновыми кислотами и некоторыми их производными, проведенными ранее на химическом факультете Одесского государственного университета имени И.И. Мечникова, было доказано образование комплексных соединений [8, 9].

Цель данной работы – синтез, выделение и всестороннее исследование комплексов германия, известного своей уникальной биологической активностью, с органическими биомолекулами, которые применяются в качестве лекарственных средств – никотиновой кислотой (Nic), никотиномидом (Nad), изониазидом (Ind). Данное исследование является перспективным в плане создания новых высокоэффективных фармпрепаратов, характеризующихся синергизмом действия их составляющих и низкой токсичностью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений использованы тетрахлорид германия GeCl_4 (содержание основного вещества 99% – 99.5%) и биологически активные лиганды (табл. 1).

Поскольку тетрахлорид германия в водных растворах подвергается гидролизу, были использованы «сухие» растворители – ледяная уксусная кислота (с добавлением уксусного ангидрида), ацетонитрил, тетрагидрофуран.

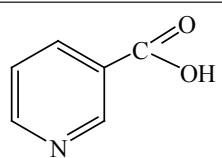
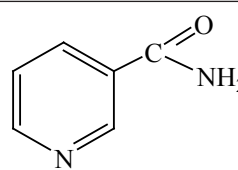
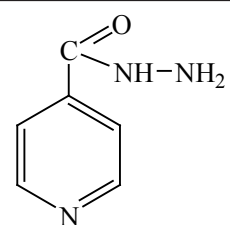
Синтез комплексов проводили по однотипной методике. Навески лигандов растворяли в 10 мл уксусной кислоты, ацетонитрила или тетрагидрофурана и добавляли GeCl_4 в мольных соотношениях металл : лиганд = 1:2 и 1:4. Выпавшие осадки фильтровали с помощью вакуумного манифолда, промывали соответствующими растворителями и диэтиловым эфиром, сушили до постоянной массы при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

Содержание германия в комплексах определяли рН-метрически пирокатехиновым методом после предварительного разложения образцов кипячением в течение часа в 20%-ном растворе азотной кислоты [10], содержание азота – по Дюма [11], хлора – меркурометрически [11].

ИК спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) комплексов в виде таблеток с KBr записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Таблица 1

Список лигандов

Название соединения	Формула		М, г/моль	t _{пл} , °С
никотиновая кислота (Nic)		C ₆ H ₅ O ₂ N	123	236-237
амид никотиновой кислоты (никотинамид, Nad)		C ₆ H ₆ ON ₂	122	128-131
гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид, Ind)		C ₆ H ₇ ON ₃	137	170-173

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 150 мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000°C.

Дифрактограммы соединений (рентгенофазовый анализ) записывали на дифрактометре типа Дрон с CuK_α-излучением и Ni-фильтром. Хромато-масс-спектрометрическое исследование проведено на газовом хроматографе – масс-спектрометре Clarus 500/560D фирмы PerkinElmer с использованием в качестве матрицы метанола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам элементного анализа все синтезированные соединения имеют состав GeCl₄·4L, независимо от исходного мольного соотношения реагентов (табл. 2). Следует отметить, что содержание элементов (табл. 1) в комплексах с никотиновой кислотой (**I**) и никотинамидом (**II**), полученных из различных растворителей, одинаково.

Несколько отличаются результаты анализа соединений с изониазидом, выделенных из тетрагидрофурана (**III**), ацетонитрила (**IIIa**) и уксусной кислоты (**IIIб**). Это объясняется наличием в составе **IIIa** и **IIIб** сольватных молекул растворителя, что подтверждается данными термогравиметрии и ИК-спектрокопии.

Термогравиметрически установлено, что соединения **I-III** устойчивы при нагревании до 200 °С, далее в интервале 205-260 °С происходит элиминация в газовую фазу двух молей хлороводорода. Отличием термического разложения

комплексов **IIIa** и **IIIб** является наличие эндотермического эффекта в интервале температур ~ 70-120 °С, при этом на кривой ТГ наблюдается убыль в массе, соответствующая удалению одной молекулы ацетонитрила (**IIIa**) либо уксусной кислоты (**IIIб**) (рис. 3, 4).

При более высокой температуре происходит окислительная термодеструкция и формирование при 600 °С конечного продукта термораспада – диоксида германия.

Таблица 2

Результаты элементного анализа синтезированных соединений германия

№	Найдено, %			Формула соединения	Вычислено, %		
	N	Ge	Cl		N	Ge	Cl
I	7.90	10.30	20.10	$\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{Nic}$	7.93	10.27	20.10
II	15.80	10.30	20.10	$\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{Nad}$	15.94	10.33	20.21
III	22.00	9.34	18.50	$\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{Ind}$	22.03	9.52	18.62
IIIa	22.60	9.00	17.60	$\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{Ind} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	22.65	9.03	17.67
IIIб	20.40	8.75	17.20	$\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{Ind} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	20.42	8.83	17.26

По результатам рентгенографического исследования соединения **I-III** являются кристаллическими веществами. Сравнение дифрактограмм комплексов германия и соответствующих лигандов показало, что синтезированные комплексы характеризуются индивидуальным набором межплоскостных расстояний, их дифрактограммы не содержат рефлексов исходных веществ и возможных примесей.

Для определения способа координации лигандов в синтезированных соединениях проведен сравнительный анализ ИК спектров комплексов в области важнейших характеристических частот функциональных групп со спектрами никотиновой кислоты, никотинамидом и изониазидом (табл. 2).

Никотиновая кислота и никотинамид в твердом состоянии находятся в виде димеров. Для Nic характерны сильные колебания в области 1700 (C=O) и 1200-1300 см^{-1} (O-H); средние при 1400 см^{-1} и слабые в области 900 см^{-1} (деформационное неплоское колебание O-H в COOH) и 2500-2700 см^{-1} (валентные колебания O-H, связанных в димеры COOH) [12, 13]. Сравнение ИК спектров никотиновой кислоты и ее комплекса **I** показало, что димерная структура кислоты сохраняется в комплексе, так как полосы, характеризующие ее, так же как и частоты колебания C=O, фактически остаются неизменными.

Известно, что взаимодействие электроноакцепторных молекул с молекулами пиридина и его производных сопровождается оттягиванием свободной пары электронов от атома азота, в результате чего последний становится менее электроотрицательным. Наблюдаемое повышение частот колебаний кольца пиридина связано с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия и является результатом упрочнения связей в кольце, которое можно объяснить эффектом изменения гибридизации орбиталей атома азота.

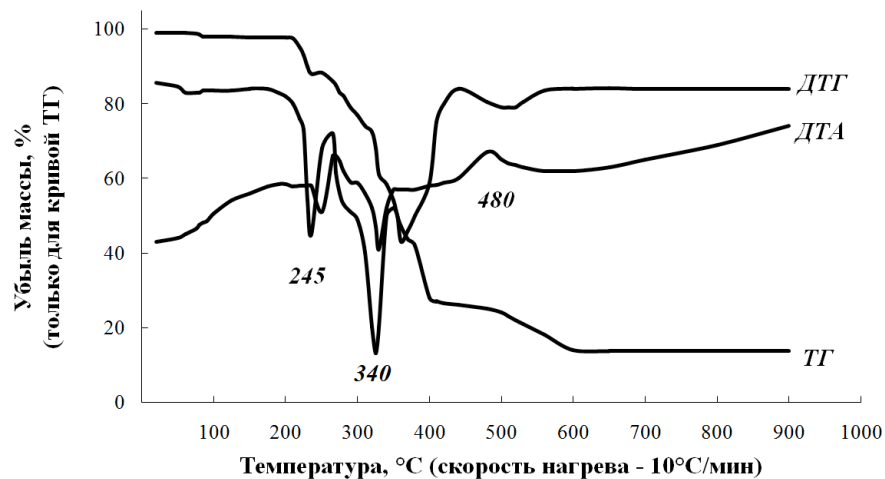


Рис. 3. Термогравиграмма комплекса II

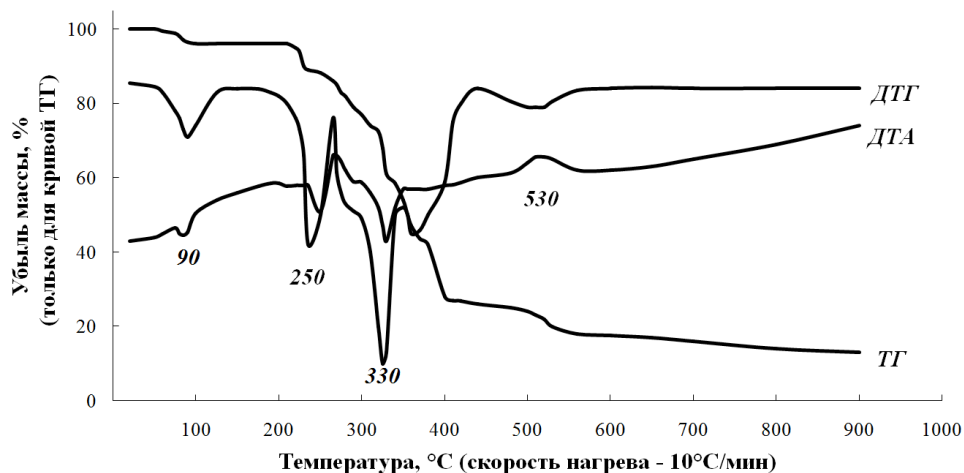


Рис. 4. Термогравиграмма комплекса IIIa

В ИК спектрах комплексов II, III, IIIa и IIIб по сравнению со спектрами лигандов (Nad, Ind) не зафиксированы изменения в области полос поглощения, присущих деформационным колебаниям $\delta(\text{NH}_2)$ и валентным $\nu(\text{C}=\text{O})$, следовательно, ни азот аминогруппы, ни кислород не принимает участия в комплексообразовании.

В спектрах всех соединений наблюдается сдвиг полосы валентных колебаний кольца в сторону увеличения частот и появление новой полосы валентных колебаний связи Ge–N (табл. 3).

Таблица 3

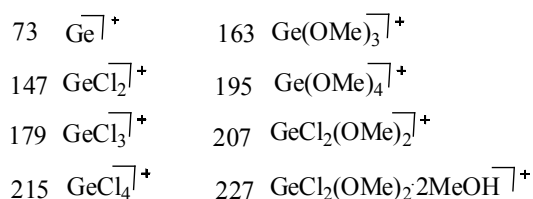
Данные ИК-спектроскопического исследования лигандов и комплексов

Отнесение полос	Nic	I	Nad	II	Ind	III	IIIa	IIIb
$\nu(\text{N-H})$		3344 3153 3045	3340 3155	3345 3148 3056	3305 3111 3050	3300 3113 3028	3300 3144 3041	3300 3099 3053
$\nu(\text{C=O})$	1715	1714	1665	1666	1670	1672	1685	1731 1683
$\delta(\text{NH}_2)$	-	-	1635	1634	1635	1635	1638	1633
$\nu_{\text{кольца}}$	1564	1602	1570	1603	1557	1608	1608	1610
$\nu(\text{N-N})$	-	-	-	-	995	995	1008	997
$\nu(\text{Ge-N})$	-	639	-	640	-	614	607	606

Упрочнение связей кольца пиридина обусловлено, по-видимому, не только ростом s-характера орбиталей в каждой из σ -связей азота, но и происходящим при этом увеличении угла CNC. По мере увеличения s-характера орбиталей азота этот угол приближается к 120° , что приводит к лучшему наложению орбиталей σ -связей кольца в возмущенной молекуле, чем в свободном пиридине ($\angle \text{CNC} = 116^\circ$).

Частоты колебаний кольца в координированных к тетрахлориду германия молекулах лигандов повышаются от ~ 1557 до 1610 см^{-1} , характерных для этих же колебаний в бензоле, что указывает на наличие комплексобразования за счёт неподелённой электронной пары азота гетероцикла.

В снятом для сравнения хромато-масс-спектре тетрахлорида германия зафиксирован ряд пиков (табл. 3), с m/z различных осколочных ионов, в том числе и продуктов сольволиза GeCl_4 метанолом:



Четыре из приведенных пиков обнаружены и в хромато-масс-спектрах комплексов **I-III**, наряду с характеристичными ионами лигандов (табл. 4, рис. 5).

На основании совокупности данных, полученных независимыми методами исследования, а также характерного для германия координационного числа равного шести, предложены молекулярные формулы соединений $[\text{Ge}(\text{Nic})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (**I**), $[\text{Ge}(\text{Nad})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (**II**), $[\text{Ge}(\text{Ind})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (**III**), $[\text{Ge}(\text{Ind})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**IIIa**), $[\text{Ge}(\text{Ind})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (**IIIb**) и схемы их строения (рис. 6).

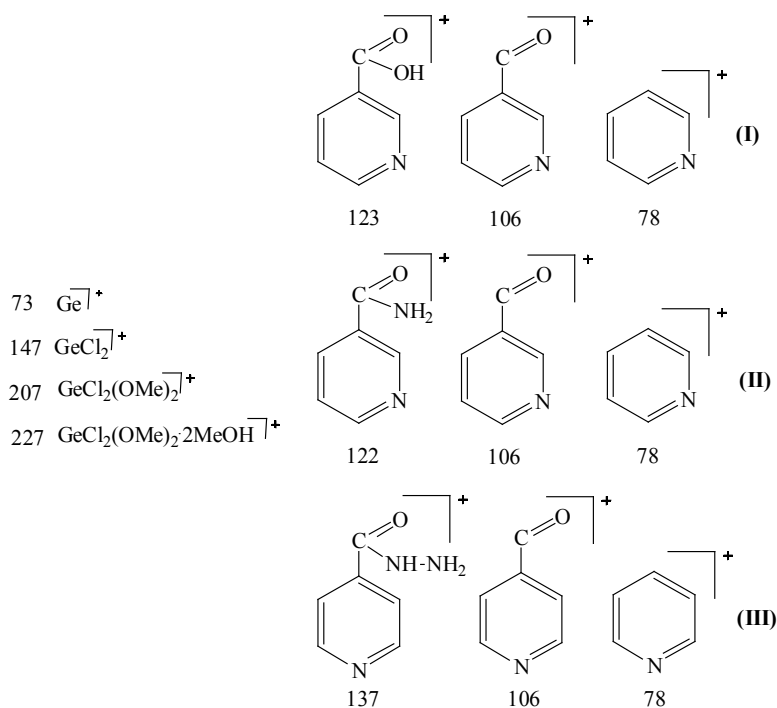
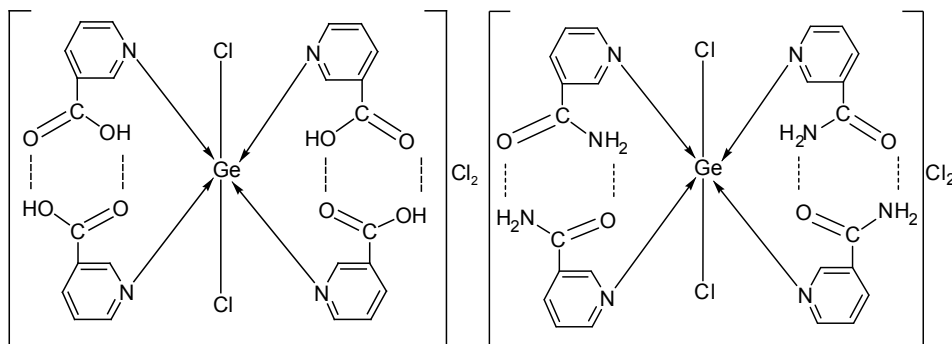


Рис. 5. Фрагментация комплексов I-III при электронной ионизации

Проведенные испытания фармакологической активности комплексов I и II показали их низкую токсичность и более высокую эффективность по сравнению с аналогами, которые используются на сегодняшний день в медицинской практике [14-19].

Таблица 4
 Значения m/z и интенсивности характеристичных ионов GeCl_4 и комплексов I-III при электронной ионизации

Соединение	Характеристичные ионы, m/z (%)
GeCl_4	73 (100), 147(22), 163(31), 179(24), 195(35), 207(30), 215(20), 227(28)
I	73 (50), 78(85), 106(60), 123(100), 147(45), 207(65), 227(50)
II	73 (55), 78(85), 106(60), 122(100), 147(40), 207(30), 227(50)
III	73 (50), 78(90), 106(100), 137(30), 147(20), 207(30), 227(50)

Рис. 6. Схемы строения комплексов $[\text{Ge}(\text{Nic})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Ge}(\text{Nad})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

Синтезированный комплекс тетрахлорида германия с никотиновой кислотой запатентован в качестве средства фармакологической коррекции нарушений, которые возникают вследствие острого дефицита кислорода (гипоксического синдрома) [14] и эффективного препарата для профилактики острого инсульта головного мозга [15]. Соединение изучено как средство лечения кардиопатологии, вызванной применением антрациклиновых антибиотиков при онкологических заболеваниях. Оказалось, что комплекс **I** не только нивелирует кардиотоксическое действие доксорубицина, но и, в отличие от применяемого препарата «тиотриазолина», восстанавливает липидный состав крови и тканей [18, 19].

Молекулярный комплекс с никотинамидом $[\text{Ge}(\text{Nad})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (**II**) оказался эффективным гепатопротектором для лечения и профилактики токсического медикаментозного гепатита, вызванного применением туберкулостатиков [16], а также проявил себя как антигипоксант с антиоксидантными и мембраностабилизирующими свойствами, превышающий по эффективности референт-препарат «трентал».

Авторы выражают благодарность Лукьянчуку В.Д. (Институт фармакологии и токсикологии НАМН Украины), Ниженковской И.В., Нарохе В.П. (Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца) за проведенные исследования фармакологической активности синтезированных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. Особенности комплексообразования тетрахлорида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, №3. – С. 228-234. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022120.49644.5c>
2. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Гомо- и гетерометаллические комплексонаты германия(IV) // Одеса: Фенікс, 2011. – 168 с.
3. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: «ОНУ», 2015. – 148 с.
4. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиноил) гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2008. – Т.13, №2. – С. 5-26.
5. Cheng F., Davis M.F., Hector A.L., Levason W., Reid G., Webster M., Zhang W. Synthesis, Spectroscopic and Structural Systematics of Complexes of Germanium(IV) Halides (GeX_4 , X = F, Cl, Br or I) with Mono-, Bi- and Tri-Dentate and Macrocyclic Nitrogen Donor Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – N 31. – P. 4897-4905. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700727>

6. Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. Ge(IV) – citrate complex formation: synthesis and structural characterization of $\text{GeCl}_4(\text{bipy})$ and $\text{GeCl}(\text{bipy})(\text{HCit})$ ($\text{bipy} = 2,2'$ -bipyridine, $\text{H}_4\text{cit} = \text{citric acid}$) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – Vol. 315, N 11. – P. 191-195. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00358-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00358-9)
7. Ejfler J., Szafert S., Jiao H., Sobota P. Syntheses of new hexacoordinate germanium(IV) complexes. Crystal structures and properties of $[\text{GeCl}_4(\text{TMEDA})]$ and $[\text{GeCl}_2(\text{N}_3)_2(\text{TMEDA})]$ // *New J. Chem.* – 2002. – Vol. 26, N6. – P. 803-805. <http://dx.doi.org/10.1039/b110770b>
8. Белоусова Е.М., Сейфуллина И.И., Пурич А.Н. Синтез и свойства комплексных соединений тетрахлорида германия с пиколинами // *Журн. неорган. химии.* – 1972. – Т.17, № 3. – С. 657-660.
9. Белоусова Е.М., Сейфуллина И.И., Ковалевская Н.П. О взаимодействии тетрахлорида германия с пиридинкарбоновыми кислотами // *Журн. неорган. химии.* – 1972. – Т.17, № 6. – С. 1622-1625.
10. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 262 с.
11. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965. – 104 с.
12. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
14. Пат. 61375 А Україна, А61К31/455, А61К33/00. Координаційна сполука германію з нікотиновою кислотою, що виявляє протигіпоксичну активність / Сейфуллина И.И., Лук'янчук В.Д., Немайх О.Д.; заявл. 13.01.2003; опубл. 17.11.2003. Бюл. №11. – 8 с.
15. Пат. № 13746 України, (19)UA, (51) МПК (2006), А61Р 9/10. Спосіб фармакокорекції ішемічного інсульту головного мозку./ Чадова Л.В., Лук'янчук В.Д., Сейфуллина И.И., Ткаченко В.М.; заявл. 21.10.2005, опубл. 17.04.2006. Бюл. №4. – 14 с.
16. Пат. № 22954 України, (19)UA, (51) МПК (2006), G01N 33/576, А61К 39/29. Спосіб фармакокорекції токсичного медикаментозного гепатиту / Лук'янчук В.Д., Внукова М.О., Сейфуллина И.И., Шпулина О.О., Ткаченко В.М.; опубл. 25.04.2007. Бюл. №5. – 14 с.
17. Пат. 59089 Україна, C07F 7/00. Молекулярний комплекс тетрахлориду германію з нікотинамідом, який виявляє протигіпоксичну активність з термопротекторними властивостями / Лук'янчук В.Д., Вітохіна Н.В., Сейфуллина И.И., Марцинко О.Е., Ткаченко В.М., Кравець Д.С. – Опубл. 10.05.2011, Бюл. №9. – 12 с.
18. Пат. 93021 Україна, G01N 33/68. Спосіб оцінки ефективності корекції токсичної дії доксирубіцину в експерименті / Ніженковська І.В., Нароха В.П., Брюзгіна Т.С., Сейфуллина И.И., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А.; заявл. 30.04.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17. – 2 с.
19. Пат. 101113 України, G01N 33/68. Спосіб оцінки ефективності лікування шурів при рубцінової кардіопатології / Ніженковська І.В., Нароха В.П., Брюзгіна Т.С., Сейфуллина И.И., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А.; заявл. 17.03.2015; опубл. 25.08.2015, Бюл. № 16. – 4 с.

Стаття надійшла до редакції 12.03.2016

І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, Н. М. Христова, О. А. Чебаненко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; email: lborn@ukr.net

МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ ТЕТРАХЛОРИДУ ГЕРМАНІЮ З НІКОТИНОВОЮ КИСЛОТОЮ, НІКОТИНАМІДОМ, ІЗОНІАЗИДОМ ТА ЇХ ФАРМАКОЛОГІЧНА ДІЯ

Резюме

Синтезовано в різних органічних розчинниках і охарактеризовано методами елементного і рентгенофазового аналізів, термогравіметрії, ІЧ спектроскопії молекулярні комплекси тетрахлориду германію з нікотиновою кислотою, нікотинамідом, ізоніазидом. Встановлено, що в отриманих сполуках координація лігандів відбувається за рахунок неподіленої електронної пари атома азоту гетероциклу. Запропоновано схеми будови

комплексів. Показана їх висока антигіпоксична, гепатопротекторна, антиоксидантна та мембраностабілізуюча активність.

Ключові слова: тетрахлорид германію, ніотинова кислота, нікотинамід, ізоніазид, координаційні сполуки.

I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, N. M. Khristova, E. A. Chebanenko

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: lborn@ukr.net

MOLECULAR COMPLEXES OF GERMANIUM TETRACHLORIDE WITH NIACIN, NICOTINIC AMIDE, ISONICOTINIC HYDRAZIDE AND THEIR PHARMACOLOGICAL ACTIONS

Summary

Synthesized in different organic solvents and characterized by elemental and X-ray diffraction, thermogravimetry, IR spectroscopy molecular complexes of germanium tetrachloride with niacin, nicotinic amide and isonicotinic hydrazide. Determined that in obtained compounds the coordination of the ligand is due to the unshared electron pair on the nitrogen atom of the heterocycle. Proposed structure of the complexes. Showed their high antihypoxic, hepatoprotective, antioxidant and membrane-stabilizing activity of the synthesized compounds.

Keywords: germanium tetrachloride, niacin, nicotinic amide, isonicotinic hydrazide coordination compounds.

REFERENCES

1. Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Martsinko E.E. *Complexation of germanium tetrachloride with nitrogen- and oxygen-containing amphoteric ligands* Rus. J. Coord. Chem., 2004, vol. 30, no 3, pp. 214-220. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022120.49644.5c>
2. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Gomo- i geterometallicheskie kompleksy germaniya(IV)* Odesa: Feniks, 2011, 168 p. (in Russian).
3. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnye soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot* Odesa: «ONU», 2015, 148 p. (In Russian).
4. Seifullina I.I., Shmatkova N.V. *Novyy etap v razvitiy koordinatsionnoy himii aroil-(piridinoil)gidrazonov zameshennykh benz-(1-naft)aldegidov* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2008, vol.13, no 2, pp. 5-26.
5. Cheng F., Davis M.F., Hector A.L., Levason W., Reid G., Webster M., Zhang W. *Synthesis, Spectroscopic and Structural Systematics of Complexes of Germanium(IV) Halides (GeX_4 , $X = F, Cl, Br$ or I) with Mono-, Bi- and Tri-Dentate and Macrocyclic Nitrogen Donor Ligands* Eur. J. Inorg. Chem., 2007, pp. 4897-4905. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700727>
6. Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. *Ge(IV) – citrate complex formation: synthesis and structural characterization of $GeCl_4(bipy)$ and $GeCl(bipy)(H_3Cit)$ ($bipy = 2,2'$ -bipyridine, $H_3Cit = citric acid$)* Inorg. Chim. Acta., 2001, vol. 315, № 11, pp. 191-195. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00358-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00358-9)
7. Ejfler J., Szafert S., Jiao H., Sobota P. *Syntheses of new hexacoordinate germanium(IV) complexes. Crystal structures and properties of $[GeCl_4(TMEDA)]$ and $[GeCl_2(N_3)_2(TMEDA)]$* New J. Chem., 2002, vol. 26, pp. 803-805. <http://dx.doi.org/10.1039/b110770b>
8. Belousova E.M., Seifullina I.I., Purich A.N. *Sintez i svoystva kompleks-nykh soedineniy tetrahlorida germaniya s pikolinami* Zhurn. neorgan. himii. 1972. vol.17, no 3, pp. 657-660.
9. Belousova E.M., Seifullina I.I., Kovalevskaya N.P. *O vzaimodeystvii tetrahlorida germaniya s piridinkarbonovymi kislotami* // Zhurn. neorgan. himii. – 1972. – T.17, № 6. – P. 1622-1625. (in Russian).
10. Nazarenko V.A. *Analiticheskaya himiya germaniya*. M.: Nauka, 1973, 262 p. (in Russian).
11. Klyuchnikov N.G. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu*. M.: Himiya, 1965, 104 p. (in Russian).

12. Grigorev A.I. *Vvedenie v kolebatelnuyu spektroskopiyu neorganicheskikh soedineniy*. M.: Nauka, 1977, 85p. (in Russian).
13. Bellami L. *Infrakrasnyie spektryi slozhnyih molekul*: Per. s angl. M.: IL, 1963, 590 p. (in Russian).
14. Seifullina I.I., Lukyanchuk V.D., Nemyatih O.D. *Koordinatsiyina spoluka germaniyu z nikotinovoyu kislotoyu, scho viyavlyae protigipoksichnu aktivnist*. Patent UA, no 61375A, 2003.
15. Chadova L.V., Lukyanchuk V.D., Seifullina I.I., Tkachenko V.M. *Sposib farmakokorektsiyi ishemichnogo insultu golovnogogo mozku*. Patent no UA 13746, 2006.
16. Lukyanchuk V.D., Vnukova M.O., Seifullina I.I., Shpulina O.O., Tkachenko V.M. *Sposib farmakokorektsiyi toksichnogo medikamentoznogo gepatitu*. Patent UA, no 22954, 2007.
17. Lukyanchuk V.D., Vitohina N.V., Seifullina I.Y., Martsinko O.E., Tkachenko V.M., Kravets D.S. *Molekulyarniy kompleks tetrahloridu germaniyu z nikotinamidom, yakiy viyavlyae protigipoksichnu aktivnist z termoprotektornimi vlastivostyami*. Patent UA, no 59089, 2011.
18. Nizhenkovska I.V., Naroha V.P., Bryuzgina T.S., Seifullina I.Y., Martsinko O.E., Chebanenko O.A. *Sposib otsinki effektivnosti korektsiyi tok-sichnoyi diyi doksirubitsinu v eksperimenti*. Patent UA, no 93021, 2014.
19. Nizhenkovska I.V., Naroha V.P., Bryuzgina T.S., Seifullina I.Y., Martsinko O.E., Chebanenko O.A. *Sposib otsinki effektivnosti likuvannya schuriv pri rubitsinoviy kardiopatologiyi*. Patent UA, no 101113 2015

УДК 546.661 + 543.426

О. О. Ліціс¹, Т. Ю. Слива¹, С. В. Шишкіна², В. М. Амірханов¹¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
кафедра неорганічної хімії,
вул. Льва Толстого, 12, Київ, Україна, 01033

E-mail: olena_litsis@mail.univ.kiev.ua

²НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Леніна, 60, Харків, Україна, 61001**КАТІОННІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ
[Ln(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄ НА ОСНОВІ 2,2,2-ТРИХЛОРО-N-
(ДИПІПЕРИДИНФОСФОРІЛ)АЦЕТАМІДУ**

Синтезовано нові координаційні сполуки з лігандом карбациламідифосфатного (КАФ) типу 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамідом (HPip) складу [Ln(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄·2H₂O (де Ln = La, Nd, Eu, Lu), їх склад та будову підтверджено методами елементного аналізу та FT-IR спектроскопії. Структуру [La(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄·2H₂O розшифровано методом повного РСтА. Для даного комплексу було визначено еквівалентну електропровідність та запропоновано схеми дисоціації комплексів у розведених неводних розчинах.

Ключові слова: карбациламідифосфат, хелатуючий O,O'-ліганд, лантаноїд, катіонний комплекс.

Координаційні сполуки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) привертають увагу перш за все специфікою механізму люмінесценції, обумовленою *f-f*-переходами, яка дозволяє отримати монохроматичне випромінювання [1]. Комплекси з хелатуючими лігандами, а також їх адукти з органічними основами Льюїса (Ph₃PO, Phen, Dipy) успішно застосовують в якості фото- та електролюмінофорів у квантовій електроніці, електротехніці, медицині і т. д. Фізико-хімічні властивості, що визначають їх широке застосування, обумовлені особливостями будови цих сполук і, головним чином, характеристиками зв'язку метал-ліганд [2, 3]. Протягом останніх десятиліть опубліковано багато робіт, присвячених використанню комплексів лантаноїдів в технології металорганічних електролюмінесцентних приладів (MOLED) [4, 5], значна частина яких припадає на вивчення β-дикетонатних комплексів РЗЕ з додатковими лігандами-«антенами», здатними трансформувати енергію світла у збудження *f*-електронів [6, 7].

Не менш перспективними, але недостатньо вивченими в цьому напрямку, є комплекси лантаноїдів із гетерозаміщеними структурними аналогами β-дикетонів – карбациламідифосфатами (КАФ - лігандами) – сполуками, що містять хелатуючий фрагмент C(O)NHP(O) [8-10]. **Наявність атома фосфору надає додаткові синтетичні можливості** (в порівнянні з β-дикетонами) для введення функціональних груп – «антен». Можливість утворення ацидо-форм КАФ-сполук за рахунок відщеплення при комплексоутворенні амідного протону та наявність **РО- функціональної групи**, що має вищу, ніж карбонільна, спорідненість до іонів лантаноїдів, дозволяють отримувати внутрішньокмплесні сполуки РЗЕ [10-13].

Раніше нами був розроблений метод синтезу **2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетаміду (HPip)** та стійких карбациламідифосфатів лантаноїдів на його основі. Було показано, що ефективне комплексоутворення з РЗЕ від-

бувається за участі як нейтральної, так і депротонованої форми КАФ-ліганду. В результаті було отримано сполуки складу $[M^{II}Cl_4(H\text{Pip})_4(i\text{-prOH})_2 \cdot 2(i\text{-prOH})]$, $\text{Ln}(\text{Pip})_3(i\text{-prOH})_2$, $\text{Ln}(\text{Pip})_3(\text{Phen})$ та $\text{Ln}(\text{Pip})_3(\text{Ph}_3\text{PO})$ (де $M^{II} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$; Phen – 1,10-фенантролін, Ph_3PO – трифенілфосфіноксид) [14, 8].

Основною метою представленої роботи є синтез катіонних комплексів РЗЕ на основі 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетаміду складу $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (де BPh_4 -тетрафенілборат аніон) та дослідження їх властивостей фізико-хімічними методами; встановлення структурних кореляцій з описаними раніше сполуками, дослідження впливу двох різних за природою ароматичних лігандів-«антен» на процеси збудження люмінісценції.

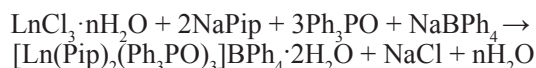
МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз на вміст металу у комплексах виконували за допомогою стандартних методів комплексонометричного титрування у водно-ацетонових розчинах з індикатором ксиленовим помаранчевим [15]. ІЧ-спектри поглинання записані в діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II, Perkin Elmer. Зразки готували у вигляді таблеток з бромідом калію (о.с.ч.) або у вигляді суспензій у вазеліновому маслі. Електропровідність розчинів вимірювали на термостатованій комірці з платиновими електродами за допомогою автокомпенсаційного моста Р-5010 при температурі $298 \pm 1\text{ К}$ та частоті перемінного струму 1000 Гц . Конструкцією комірки була передбачена можливість розведення розчинів. Підготовка розчинників проводилась за описаними у літературі методиками [16].

Рентгеноструктурний аналіз (РСТА) проводили на автоматичному дифрактометрі Xcalibur-3, CCD методом θ -сканування на $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванні. Дані були зібрані та оброблені за допомогою програмного пакету CrysAlis 1.171.29.9. Структури були розв'язані прямим методом з використанням комплексу програм SHELXL та SHELXS-97 і уточнені методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному для неводневих атомів наближенні.

Синтез катіонних комплексів $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4$

Синтез сполук цього ряду проводили у ацетонових розчинах за обмінною реакцією між тетрафенілборатом натрію та хлоридом відповідного лантанію в присутності розрахованої кількості КАФ-ліганду та ортоетилформіату за схемою:



Хлорид лантанію (0.003 моль) розчиняли у 5 мл ацетону в присутності розрахованої кількості ортоетилформіату. Розчин кип'ятили 2-3 хвилини, після чого охолоджували до кімнатної температури та, при перемішуванні, приливали до розчину 0.001 моль NaBPh_4 в 5 мл ацетону. Спостерігалось утворення незначної кількості білого дрібнокристалічного осаду NaCl , після чого цей розчин додавали до розчину 0.002 моль NaL у ацетоні (10 мл). Одразу після змішування спостерігається утворення значної кількості осаду, проте його не відфільтровували, а додавали до одержаної суміші розчин 0.003 моль Ph_3PO у ацетоні (7 мл). Через 20 хвилин осад хлориду натрію відфільтровували, а фільтрат залишали для випаровування в

ексикаторі над $CaCl_2$. Через 2 доби одержану кристалічну масу розчиняли при нагріванні в 5 мл ацетону та відфільтровували слідові кількості NaCl. Фільтрат знову поміщали до ексикатору. Через 1-2 доби з розчину виділяються дрібні кристали. В середньому вихід сполук складає 65-80%.

Усі виділені речовини – стійкі на повітрі кристалічні сполуки, забарвлені у кольори, відповідні аквайонам Ln^{3+} . Плавляться з розкладом у температурному інтервалі 218-230°C. Вони добре розчинні в ацетонітрилі, ацетоні, дещо гірше – в одноатомних спиртах і толуолі, зовсім нерозчинні у диетиловому етері, бензолі та гексані.

Згідно результатів трилонометричного аналізу на метал, процентний вміст лантанної збігається з теоретичними розрахунками (табл. 1).

Таблиця 1

Результати комплексонометричного аналізу на метал та температури топлення синтезованих сполук $[Ln(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$

Ln	[Ln], %		$t_{\text{топл.}}, ^\circ C$	Ln	[Ln], %		$t_{\text{топл.}}, ^\circ C$
	Розрах.	Знайд.			Розрах.	Знайд.	
La	6.7	6.5	218	Nd	7.1	7.5	230
Eu	7.3	7.7	225	Lu	8.3	8.6	224

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Положення характеристичних смуг в ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук свідчать про бідентатну координацію КАФ-лігандів у депротонованому стані (табл. 2).

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах координаційних сполук $[Ln(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$ ν, cm^{-1}

Лантаноїд	$\nu(C=O)$	Амід II	$\nu(P=O)$	$\nu_{\text{ас}}(C-Cl)$	$\rho(PNC)$
La	1605	1332	1121, 1146	676	543
Nd	1606	1333	1122, 1143	676	543
Eu	1605	1332	1122, 1144	677	542
Lu	1608	1332	1120, 1145	678	543

У спектрі вільного 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетаміду широка смуга поглинання в області 3027 cm^{-1} відноситься до валентних коливань $\nu(N-H)$. Уширення цієї смуги пов'язано з тим, що протон імідної групи в HPip бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом оксигену фосфорильної групи сусідньої молекули [17]. Відсутність смуг поглинання в спектрах комплексів в цій області свідчить про те, що 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамід входить до складу останніх в депротонованій формі.

В області $1605-1608 \text{ cm}^{-1}$ спостерігаються смуги поглинання $\nu(C=O)$ карбонільної групи. У спектрі вільного ліганду дані валентні коливання проявляються при

1729 см^{-1} [17], що є характерним для коливань карбамідного подвійного зв'язку карбон–оксиген у заміщених амідах і складних естерах карбонових кислот [18].

У спектрі HPip у області 1430 см^{-1} спостерігається інтенсивна смуга поглинання, котру ми відносимо до коливання Амід-II. Співрозмірно з $\nu(\text{CO})$, вона зсувається у низькі частоти у спектрах комплексів ($\Delta \approx 100 \text{ см}^{-1}$). Максимальний зсув смуги коливання фосфорильної групи у низькі частоти при переході від HPip до $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ складає 74 см^{-1} (табл. 2). Смуга $\nu(\text{P}=\text{O})$ від трифенілфосфіноксиду розміщена у діапазоні 1143-1146 см^{-1} , її зсув менш значний, ніж у випадку КАФ-ліганду ($\Delta \approx 20 \text{ см}^{-1}$).

Для оцінки здатності синтезованих комплексів до дисоціації було проведено кондуктометричні дослідження їх розведених ($C = 10^{-2}$ - 10^{-4} М) розчинів у метанолі та ацетоні. На рис. 1 представлено графіки залежності еквівалентної електропровідності розчинів $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ від їх концентрації. Прямолинійний характер залежності вказує на приналежність обох комплексів до сильних електролітів. Величини еквівалентної електропровідності λ_0 при нескінченному розведенні свідчать про те, що комплекси є сильними електролітами складу 1:1 (для $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\lambda_0 = 86.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ у ацетоні та 68.6 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ у метанолі).

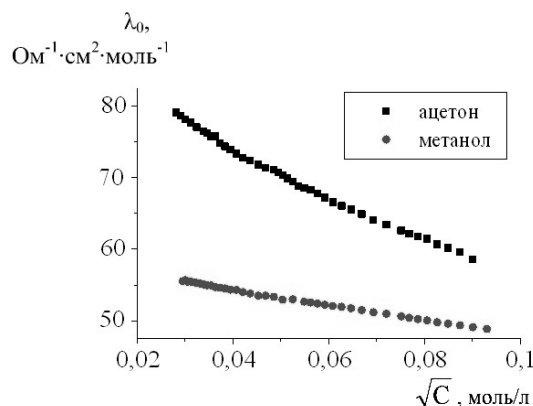


Рис. 1. Залежність еквівалентної електропровідності розчинів $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ від концентрації.

Структуру синтезованих комплексів встановлено методом повного рентгеноструктурного аналізу на прикладі сполуки лантану. Комплексний катіон $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]^+$ зображено на рис. 2.І, взаєморозташування молекул комплексу в елементарній комірниці – на рис. 3. Як видно з рис. 2-3, комплекс складається з аніону тетрафенілборату та однозарядного катіону $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]^+$. Аніони BPh_4^- мають стандартну конфігурацію та будову. Комплексний катіон (Рис. 2.І) складається з йону лантану, що оточений двома молекулами депротонованого КАФ-ліганду (Pip^-), координованими бідентатно-хелатним чином, та трьома молекулами Ph_3PO , що координовані монодентатно через фосфорильний оксиген. Таким чином, КЧ центрального атому = 7, а координаційне оточення лантану складається виключно з йонів оксигену.

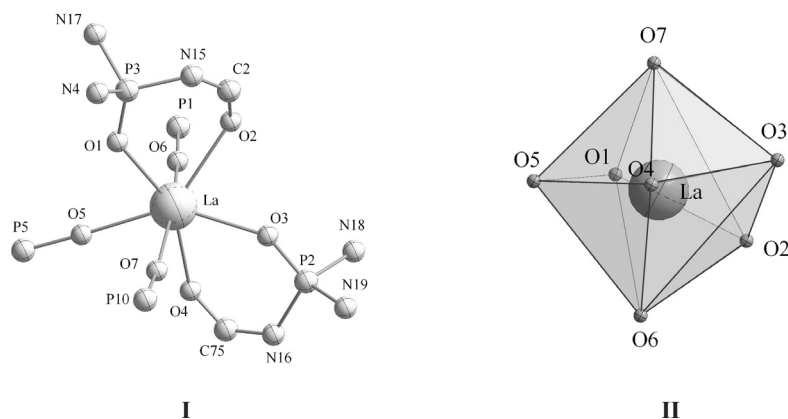


Рис. 2. I – Фрагмент структури комплексного катіону $[La(Pip)_2(Ph_3PO)_3]^+$. Для спрощення не показані фенільні кільця Ph_3PO , CCl_3 -групи (Pip)⁻ та CH_2 -групи піперидинових замісників (L^1); II – координаційний поліедр йону La^{3+} .

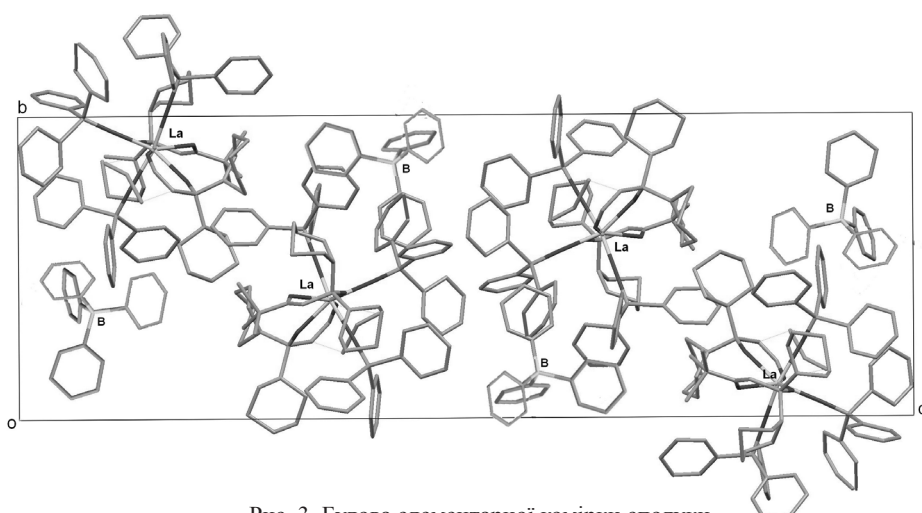


Рис. 3. Будова елементарної комірки сполуки $[La(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$, проекція вздовж осі *a*

За геометричними критеріями [19] будову координаційного поліедра йону лантану можна інтерпретувати як викривлений одношапковий октаедр (рис. 2, II). «Шапку» формує атом кисню O2 карбонільної групи одного з КАФ-лігандів. В табл. 3 наведено значення кутів між площинами в ідеальних семивершинниках та у структурі $[La(L^1)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$.

Як видно з табл. 4, у всіх координаційних сполуках, що містять КАФ-ліганди у депротонованій формі, спостерігається збільшення довжин зв'язків C=O та P=O у порівнянні з вільним КАФ-лігандом (в середньому на 0.025 Å для фосфорильної групи та на 0.06 Å для карбонільної групи).

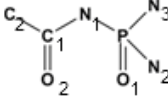
Таблиця 3

Критерії визначення форми поліедра для координаційного числа 7

Поліедр	δ_1 [°]	δ_2 [°]	δ_3 [°]
Пентагональна біпіраміда, D_{5h}	54.4	54.4	-72.8
Одношапковий октаедр, C_{3v}	24.2	24.2	24.2
Оношапкова тригональна призма, C_{2v}	41.5	0.0	0.0
$[La(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$	24.2	34.6	11.6

Таблиця 4

Деякі геометричні параметри сполуки $[La(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$

Сполука 	Довжина зв'язку [Å]						
	C ₁ -C ₂	C ₁ -O ₂	C ₁ -N ₁	P-O ₁	P-N ₁	P-N _{2,3}	
HL ¹	1.561(3)	1.200(2)	1.349(2)	1.474(9)	1.702(9)	1.633	
[La(Pip) ₂ (Ph ₃ PO) ₃] BPh ₄ ·2H ₂ O*	1.536	1.284	1.25	1.504	1.63	1.624	
Сполука	Кути [°]						
	O ₂ C ₁ N ₁	O ₂ C ₁ C ₂	C ₁ N ₁ P	O ₁ PN ₁	O ₁ PN _{2,3}	MOP	MOC
HL ¹	125.9(9)	118.9(9)	125.1(9)	105.6(8)	115.32	-	-
[La(Pip) ₂ (Ph ₃ PO) ₃] BPh ₄ ·2H ₂ O*	129.4	114.8	122.4	114.6	108.7	136.5	135.16

* приведено усереднені дані для двох координованих молекул $(Pip)^-$

Це зумовлено виникненням у хелатному циклі $LaC(O)NP(O)$ π -спряження внаслідок координації, що веде до зменшення порядку подвійних зв'язків. З цієї ж причини при комплексоутворенні підвищується кратність зв'язків фосфору та карбонільного карбону з амідним нітрогеном і, як наслідок, ці зв'язки скорочуються щонайменше на 0.05 Å. Кінцеві зв'язки $P-N_{2,3}$ дещо подовжуються через зменшення ступеня $p_{\pi}-d_{\pi}$ спряження між атомами фосфору та нітрогену аміно-замісників.

ВИСНОВКИ

Аналіз результатів даної роботи дозволяє зробити наступні висновки:

1) Встановлено здатність 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)-ацетаміду (HPip) утворювати катіонні комплекси $[Ln(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$ з лантанноїдами та розроблено методику синтезу цих сполук.

2) Склад та будову координаційних сполук охарактеризовано методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Для комплексу лантану проведено повний рентгеноструктурний аналіз.

3) За даними кондуктометричних досліджень встановлено, що одержані комплекси у розведених ($C = 10^{-4}$ М) ацетонових та метанольних розчинах є сильними електролітами типу 1:1.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bünzli J.-C. G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – Vol. 34, No. 12. – P. 1048 – 1077. <http://dx.doi.org/10.1039/B406082M>
2. Kuzmina N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V. Synergism by sublimation of volatile lanthanide β -diketonates. // J. Alloys Compounds. – 2000. – Vol. 308. – P. 158 – 162. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01047-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01047-1)
3. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., 2006. – 232 p.
4. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193 – 1215. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n12ABEH002481>
5. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39, N 1. – P. 189 – 227. <http://dx.doi.org/10.1039/B905604C>
6. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1, 2, 4-triazol-3-yl)propane. // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – Vol. 406. – P. 279-284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.006>
7. Vuojola J., Soukka T. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. // Methods Appl. Fluoresc. – 2014. – Vol. 2, N 1. – P. 012001. <http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/2/1/012001>
8. Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Y., Shishkina S.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M. New carbacylamidophosphates (CAPH) and CAPH-containing coordination compounds: Structural peculiarities. // Structural Chemistry. – 2016. – Vol. 27, N 1. – P. 341-355. <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-015-0701-x>
9. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Y., Konovalova I.S., Amirkhanov V.M. Catena-Poly[sodium-di- μ -aqua-sodium-bis[μ -2,2,2-trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]]. // Acta Cryst. E: Structure Reports Online. – 2010. – Vol. 66, N 4. – P. m426-m427. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536810009670>
10. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K.V. Spectroscopic and crystal structure data of the alkali, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24, N 9. – P. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
11. Каряка Н.С., Труш В.А., Слива Т.Ю., Трачевський В.В., Амірханов В.М. Фотолюмінесценція деяких карбациламідофосфатних комплексів європію, сенсibilізована кетоном Міхлера. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 77 – 84.
12. Gubina K.E., Ovchinnikov V.A., Amirkhanov V.M., Fischer H., Stumpf R., Skopenko V.V. Lanthanide complexes with carbacylamidophosphates: The first registration of chelate coordination of the neutral ligand form in the structure of Di-(N,N'-tetramethyl-N''-benzoylphosphoryl-triamide)cerium(III) nitrate. // Zeitschrift für Naturforschung – Sect. B. – 2000. – Vol. 55, N 7. – P. 576-582. <http://dx.doi.org/10.1515/znb-2000-0704>
13. Rajabi M., Gholivand K., Salami R., Molaei F., Thibonnet J., Zare K., Tirani F.F., Schenk K.J. Synthesis, structural determination, theoretical studies and catalytic activity of Mn(II) complex of N-isonicotinyl phosphoric triamide ligand. // Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 432. – P. 149-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.005>
14. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Shishkina S.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. Dinuclear 3D metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand: Redetermination of the ligand crystal structure // Transition Metal Chemistry. – 2013. – Vol. 38, N 4. – P. 473-479. <http://dx.doi.org/10.1007/s11243-013-9713-9>
15. Lyle S.J., Rahman Md.M. Complexometric titration of yttrium and lanthanoids. // Talanta. – 1963. – Vol. 10, No. 6. – P. 1177-1182.
16. Беккер Г., Бергер В., Домике Г. Органикум. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1992. – Т. 2, 474с.
17. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Scherbatskii V.P., Nedilko S.G., Sliva T.Yu., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Davydov V.I., Gawryszewska P., Amirkhanov V.M. Lanthanide Mixed-Ligand Complexes of the $[Ln(CAPH)_3(Phen)]$ and $[LaEu_{1-x}(CAPH)_3(Phen)]$ (CAPH = carbacyl-amidophosphate) type. Comparative Study of Their Spectral Properties. // Dalton Transactions. – 2015. Vol. 44. – P. 15508-15522. <http://dx.doi.org/10.1039/C5DT02557E>

18. Деркач Г.И., Губницкая Е.С., Шокол В.А., Кисиленко А.А. ИК-спектры трихлорфосфоацилов и их производных. // Журн. общ. химии. – 1964. – Т. 34, № 1. – С. 82-85.
19. Kouba J.K., Wreford S.S. Distortions in Seven-Coordinate Complexes. Extension of the Dihedral Angle Method to Inequivalent Ligand Systems. // Inorg. Chem. – 1976. – Vol. 15, N 6. – P. 1463-1465. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50160a047>

Стаття надійшла до редакції 12.05.2016

Е. О. Литис¹, Т. Ю. Слива¹, С. В. Шишкіна², В. М. Амирханов¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет, кафедра неорганической химии, ул. Льва Толстого, 12, Киев, Украина, 01033, E-mail: olena_litsis@mail.univ.kiev.ua
²НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина, 61001

КАТИОННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ [Ln(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄ НА ОСНОВании 2,2,2-ТРИХЛОР-N- (ДИПИПЕРИДИНФОСФОРИЛ)АЦЕТАМИДА

Синтезированы новые координационные соединения с лигандом карбациламидофосфатного (КАФ) типа 2,2,2-трихлор-N-(дипиперидинфосфорил)ацетамидом (HPip) состава [Ln(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄·2H₂O (где Ln = La, Nd, Eu, Lu). Их строение подтверждено методами элементного анализа, FT-IR спектроскопии и рентгеноструктурно для соединения лантана. Для [La(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄·2H₂O была измерена эквивалентная электропроводность и предложены схемы диссоциации комплексов в разбавленных неводных растворах.

Ключевые слова: карбациламидофосфат, хелатирующий O,O'-лиганд, лантаноид, катионный комплекс.

O. O. Litsis¹, T. Yu. Sliva¹, S. V. Shishkina², V. M. Amirkhanov¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Inorganic Chemistry Department, 64/13, Volodymyrska Str., Kyiv 01601, Ukraine
E-mail: olena_litsis@mail.univ.kiev.ua
²SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Science of Ukraine, Lenina ave. 60, 61001 Khar'kov, Ukraine

CATIONIC COORDINATION COMPOUNDS [Ln(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄ BASED ON 2,2,2-TRICHLORO-N- (DIPIPERIDIN-1-YL-PHOSPHORYL)ACETAMIDE

A series of cationic complexes [Ln(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄·2H₂O (Ln(III) = La, Nd, Eu, Lu; HPip (CAPH type ligand) = 2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide) has been synthesized. The complexes have been characterized by means of the X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy and elemental analyse. Crystal structure of [La(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄·2H₂O has been determined. Cell edge parameters: $a = 15.3820 \text{ \AA}$, $b = 15.2050 \text{ \AA}$, $c = 44.8980 \text{ \AA}$, $\beta = 92.98^\circ$, $V = 10486.7 \text{ \AA}^3$, space group $P 2_1/c$. Two CAPH ligands are coordinated via oxygen atoms of phosphoryl and carbonyl groups, forming six-membered cycles. Schemes of [La(Pip)₂(Ph₃PO)₃]BPh₄·2H₂O dissociation in nonaqueous solvents: acetone and methanol has been investigated. To determine the type of electrolyte value of electric conductivity at infinite dilution (λ_0) was calculated.

Keywords: carbacylamidophosphate, chelating O,O'-ligand, lanthanide, cationic complex.

REFERENCES

1. Bünzli J.-C. G., Piguet C. *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*. Chem. Soc. Rev., 2005, vol. 34, no. 12, pp. 1048 – 1077. <http://dx.doi.org/10.1039/B406082M>
2. Kuzmina N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V. *Synergism by sublimation of volatile lanthanide β -diketonates*. J. Alloys and Compounds., 2000, vol. 308, pp. 158 – 162. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01047-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01047-1)
3. Cotton S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., 2006, 232 p.
4. Katkova M.A., Vitukhnovskii A.G., Bochkarev M.N. *Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes*. Russ. Chem. Rev., 2005, vol. 74, no. 12, pp. 1089–1109. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n12ABEH002481>
5. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. *Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences*. Chem. Soc. Rev., 2010, vol. 39, no. 1, pp. 189 – 227. <http://dx.doi.org/10.1039/B905604C>
6. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W. *Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1, 2, 4-triazol-3-yl)propane*. Inorg. Chim. Acta., 2013, vol. 406, pp. 279-284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.006>
7. Vuojola J., Soukka T. *Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications*. Methods Appl. Fluoresc., 2014, vol. 2, no. 1, pp. 012001. <http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/2/1/012001>
8. Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Y., Shishkina S.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M. *New carbacylamidophosphates (CAPH) and CAPH-containing coordination compounds: Structural peculiarities*. Structural Chemistry., 2016, vol. 27, no. 1, pp. 341-355. <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-015-0701-x>
9. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Y., Konovalova I.S., Amirkhanov V.M. *Catena-Poly[sodium-di- μ -aqua-sodium-bis[μ -2,2,2-trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]]*. Acta Cryst. E: Structure Reports Online., 2010, vol. 66, no. 4, pp. m426-m427. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536810009670>
10. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K.V. *Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate*. Polyhedron, 2005, vol. 24, no. 9, pp. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
11. Kariaka N.S., Trush V.A., Sliva T.Yu., Trachevskii V.V., Amirkhanov V.M. *Photoluminescence of some carbacylamidophosphate europium complexes sensitised by Michler's ketone*. Ukr. Chem. J., 2013, vol. 79, pp. 77 – 84. (in Ukrainian)
12. Gubina K.E., Ovchinnikov V.A., Amirkhanov V.M., Fischer H., Stumpf R., Skopenko V.V. *Lanthanide complexes with carbacylamidophosphates: The first registration of chelate coordination of the neutral ligand form in the structure of Di-(N,N'-tetramethyl-N''-benzoylphosphoryl-triamide)cerium(III) nitrate*. Zeitschrift für Naturforschung, Sect. B., 2000, vol. 55, no. 7, pp. 576-582. <http://dx.doi.org/10.1515/znb-2000-0704>
13. Rajabi M., Gholivand K., Salami R., Molaei F., Thibonnet J., Zare K., Tirani F.F., Schenk K.J. *Synthesis, structural determination, theoretical studies and catalytic activity of Mn(II) complex of N-isonicotinyl phosphoric triamide ligand*. Inorganica Chimica Acta., 2015, vol. 432, pp. 149-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.005>
14. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Shishkina S.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. *Dinuclear 3D metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand: Redetermination of the ligand crystal structure*. Transition Metal Chemistry, 2013, vol. 38, no. 4, pp. 473-479. <http://dx.doi.org/10.1007/s11243-013-9713-9>
15. Lyle S.J., Rahman Md.M. *Complexometric titration of yttrium and lanthanoids*. Talanta., 1963, vol. 10, no. 6, pp. 1177-1182.
16. Bekker G., Berger V., Domshke G. *Organikum. Workshop on organic chemistry* [Organikum. Praktikum po organicheskoi khimii]. Moscow, Mir, 1992, vol. 2, 474p. (in Russian)
17. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Scherbatskii V.P., Nedilko S.G., Sliva T.Yu., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Davydov V.I., Gawryszewska P., Amirkhanov V.M. *Lanthanide Mixed-Ligand Complexes of the $[Ln(CAPH)_3(Phen)]$ and $[LaEu_{1-x}(CAPH)_3(Phen)]$ (CAPH = carbacyl-amidophosphate) type. Comparative Study of Their Spectral Properties*. Dalton Transactions., 2015, vol. 44, pp. 15508-15522. <http://dx.doi.org/10.1039/C5DT02557E>
18. Derkach G.I., Gubnickaja E.S., Shokol V.A., Kisilenko A.A. *IR-spectra of trichlorophosphazociles and their derivatives* [IK-spektry trihlorofosfazoacilov i ih proizvodnyh]. J. General Chem. (Russ.), 1964, vol. 34, no. 1, pp. 82-85. (in Russian)
19. Kouba J.K., Wreford S.S. *Distortions in Seven-Coordinate Complexes. Extension of the Dihedral Angle Method to Inequivalent Ligand Systems*. Inorganic Chemistry., 1976, vol. 15, no. 6, pp. 1463-1465. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50160a047>

УДК 546.719:54-386

А. А. Овчаренко, А. А. Голиченко, А. В. ШтеменкоГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
кафедра неорганической химии,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина; e-mail: angelina1111@mail.ru**КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИРЕНИЯ(III)
С АРГИНИНОМ**

Разработана методика синтеза комплексного соединения дирения(III) с аргинином. Состав и строение полученного кластерного соединения *cis*-[Re₂(Arg)₂Cl₄·2CH₃CN]Cl₂ установлены с помощью элементного анализа, электронной абсорбционной и ИК-спектроскопии, а также измерения молярной электропроводности. Показано, что реализуется мостиковая координация карбоксилатной группы аргинина к кластеру Re₂⁶⁺ с присоединением двух аминокислотных лигандов в *cis*-положение.

Ключевые слова: рений, кластеры, аргинин, четверная связь.

ВВЕДЕНИЕ

В наших предыдущих работах было показано, что галогенокарбоксилаты дирения(III) за счет наличия четверной связи металл-металл, имея при этом низкую токсичность, проявляют широкий спектр биологической активности, среди которых противоопухолевая, антирадикальная, гепато- и нефропротекторная [1, 2].

Использование в качестве лигандов протеиногенных аминокислот позволяет моделировать процессы, происходящие при действии комплексных соединений на белки в живых организмах, а также получать новые вещества, в которых с высокой долей вероятности могут усиливаться известные и появляться новые виды биологической активности [3, 4]. В представленной работе исследована возможность получения комплексного соединения рения(III) с L-аргинином, который входит в состав пептидов и белков. Аргинин используется в медицине в качестве гепатопротекторов, иммуномодуляторов, кардиологических препаратов, для лечения ожоговых больных, ВИЧ-инфекции и многих других заболеваний [5].

В состав аргинина входят карбоксильная группа, а также два основных реакционных центра: аминогруппа в α-положении и гуанидиновая в δ-положении. Наличие нескольких реакционных центров приводит к увеличению количества возможных способов координации, однако в литературе отсутствуют работы по получению комплексных соединений рения и других переходных металлов, которые содержат кратную связь металл-металл, с аргинином. Таким образом, исследование комплексообразования производных кластера Re₂⁶⁺ с аргинином может восполнить этот пробел, а полученные данные расширят наши знания о строении и свойствах координационных соединений [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований в качестве исходного вещества использовали (NBu₄)₂Re₂Cl₈, полученный по методике [7], который уже содержит в своем составе биядерный комплексообразующий центр Re₂⁶⁺ с четверной связью металл-

металл и хорошо растворяется в полярных органических растворителях. Лиганд – L-аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота, Arg) – алифатическая основная α -аминокислота, квалификации «ч.д.а.» (рис. 1).

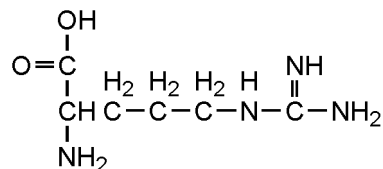


Рис. 1. Графическая формула аргинина

Для синтеза целевого продукта использовали ацетонитрил, ацетон, этилацетат, $\text{HCl}_{(\text{конц})}$ квалификации «ч.д.а.», которые применяли без дополнительной очистки.

Элементный анализ на рений и хлор проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [8, 9].

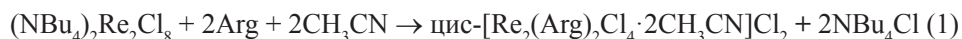
Электронные спектры поглощения в диапазоне $10000\text{--}25000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре Spescord M-40.

ИК-спектры снимали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ФСМ 1201.

Исследования электропроводности проводили компенсационным методом с использованием переменного тока высокой частоты и ячейки для измерения электропроводности, которая включала в себя два параллельно расположенные платиновые электроды, константа ячейки была определена с использованием стандартного раствора 0,02 н. KCl [10, 11].

Синтез бис-ацетонитрил-цис-тетрахлороди- μ -аргининато-дирений(III) хлорида: 0,15 г (0,876 ммоль) аргинина и 0,10 г (0,0876 ммоль) $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ кипятили в смеси растворителей ацетона (20 мл) и ацетонитрила (5 мл), в инертной атмосфере в течение 18 часов. Для понижения pH в целях предотвращения гидролиза комплексного соединения рения добавляли 0,1 мл $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$. Полученное после удаления растворителя вещество перекристаллизовывали в этилацетате. Выход целевого продукта составил 43%. Данное соединение имеет голубую окраску, растворимо в полярных органических растворителях и воде.

Описанные превращения можно представить следующим уравнением реакции:



Состав полученного соединения подтвержден с помощью элементного анализа: Найдено, %: Re – 35,81; Cl – 19,12. Вычислено для $\text{цис-}[\text{Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$, %: Re – 36,64; Cl – 20,93.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Галогенокарбоксилаты дирения(III) различных структурных типов имеют характеристические максимумы поглощения, положение которых зависит от количества гиперконъюгирования циклов, которые образуются за счет взаимодействия делокализованной π -связи μ -карбоксильных групп лигандов и δ -составляющей четверной связи рений-рений [1, 12]. В результате реакции (1) в видимой области электронного спектра поглощения (ЭСП) в ацетонитриле происходит смещение

максимума поглощения от 14700 см^{-1} , характерного для исходного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, до 16670 см^{-1} (рис. 2). По расположению и интенсивности полученный в видимой области ЭСП пик соответствует $\delta \rightarrow \delta^*$ электронному переходу четверной связи рений-рений в тетрахлороди- μ -карбоксилате дирения(III) [1, 4].

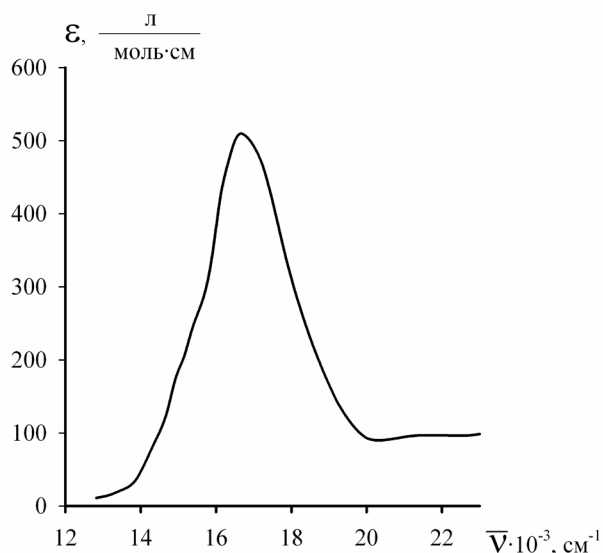


Рис. 2. ЭСП $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ в ацетонитриле

Для подтверждения характера координации аргинина к кластерному фрагменту Re_2^{6+} были проанализированы данные ИК-спектра полученного соединения (таблица).

Таблица

Данные ИК-спектроскопии для некоторых полос аргинина и синтезированного $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$

Значение волнового числа, см^{-1}		Отнесение полос
Аргинин	$\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$	
—	3408	$\nu(\text{NH}_3^+)$
3069, 2946	2962, 2934	$\nu(\text{CH})$
2864	2875	$\nu(\text{NH})$
1735	—	$\nu(\text{CO})$
1678	1665	$\delta(\text{C}=\text{N})$
—	1623	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
—	1495	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
—	1471	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$

В ИК-спектре отсутствует интенсивная полоса некоординированной СО-группы и присутствует колебание при 1471 см^{-1} ($\nu_s(\text{COO}^-)$), что указывает на мостиковую координацию карбоксильной группы к кластеру Re_2^{6+} [13]. На ионизацию этой группы также указывают колебания плоской деформации COO^- при 661 см^{-1} и отсутствие колебаний для $\nu_{as}(\text{COO}^-)$. Как известно, карбоксилатная группа характеризуется наличием в ИК спектрах двух интенсивных полос валентных колебаний связей СО, это $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$ в областях $1650\text{--}1500$ и $1450\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ соответственно, обычно сравнимой интенсивности [13]. Однако ранее на примере ацетатных производных было показано, что в ИК-спектрах биядерных ди- μ -карбоксилатов дирения(III), в отличие от комплексов других переходных металлов, в области $\nu(\text{CO})$ имеется только одна интенсивная, слабо расщепленная полоса в интервале $1442\text{--}1475\text{ см}^{-1}$ [14].

Протонирование аминогруппы, расположенной возле атома $\alpha\text{-C}$ можно доказать благодаря полосам при 1623 см^{-1} (NH_3^+ антисимметричные валентные колебания), при 1495 см^{-1} (NH_3^+ симметричные валентные колебания), при 1030 см^{-1} (NH_3^+ маятниковые плоские деформационные колебания). Ингибирование координирующей способности защищенной аминогруппы NH_3^+ согласуется со снижением основности аминокислоты и комплекса в целом, о чём свидетельствует появление полосы при 3408 см^{-1} [5].

Сохранение гуанидиновой группы в некоординированном состоянии может быть подтверждено наличием в спектральной картине полосы средней интенсивности при 1665 см^{-1} , колебаниями при 740 см^{-1} (вещные внеплоскостные деформационные) и при 2875 см^{-1} [15].

Интенсивные полосы при 2934 и 2962 см^{-1} соответствуют валентным симметричным и асимметричным колебаниям групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ и их комбинации, что подтверждает сохранение углеродного скелета [16].

Согласно уравнению (1) четыре атома Cl находятся во внутренней координационной сфере комплексного соединения, а два – во внешней. Такой вывод подтверждается исследованием молярной электропроводности водного раствора комплексного соединения. Так как полученные результаты попадают в диапазон $230\text{--}260\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, то согласно данным [10,11], синтезированное вещество относится к электролиту типа 1:2.

На внешнесферное положение двух ионов хлора указывает также осаждение их в виде AgCl при взаимодействии подкисленного тетрафторборной кислотой водного раствора $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ с раствором тетрафторбората серебра, согласно нижеприведенной реакции:



Анализ полученного осадка позволяет определить количество внешнесферного Cl для целевого продукта $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ (вычислено, %: Cl – 6,98; найдено, %: Cl – 6,11).

На основании данных элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии, а также измерения молярной электропроводности для полученного соединения $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ можно предложить следующую графическую формулу (рис.3):

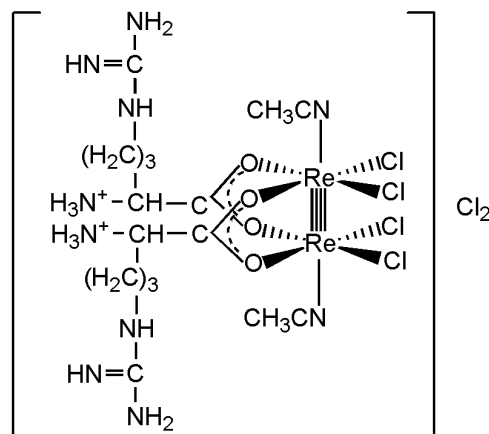


Рис.3. Графическая формула $\text{cis-[Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN]Cl}_2$.

ВЫВОДЫ

Разработана методика синтеза, позволившая получить новое комплексное соединение дирения(III) с аргинином. Состав и строение кластера установлены с помощью элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии, а также измерения молярной электропроводности. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования механизма взаимодействия комплексных соединений рения с биологическими макромолекулами, например, с белками. Кроме того, $\text{cis-[Re}_2(\text{Arg})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN]Cl}_2$ является перспективным для использования в медицине в виде препаратов, обладающих различными видами биологической активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III) // J. Inorg. Biochem. – 2013. – Vol. 129. – P.127-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
2. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases // J. Inorg. Biochem. – 2015. – Vol.153. – P.114-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.012>
3. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т., Волынкин В.А. Координационная химия природных аминокислот. – М.: ЛКИ, 2008. – 240 с.
4. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin // Dalton Trans. – 2009. – Vol. 26. – P.5132-5136. <http://dx.doi.org/10.1039/b821041a>
5. Girasolo M.A., Rubino S., Portanova P., Calvaruso G., Ruisi G., Stocco G. New organotin(IV) complexes with L-Arginine, Na-t-Boc-L-Arginine and L-Alanyl-L-Arginine: Synthesis, structural investigations and cytotoxic activity // J. Organometal. Chem. – 2010. – Vol.695. – P. 609–618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.11.002>
6. Mjos K. D., Orvig Ch. Metallodrugs in Medicinal Inorganic Chemistry // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P.4540-4563. <http://dx.doi.org/10.1021/cr400460s>
7. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A. Powell. G.L. Tetrabutylammonium octachlorodirhenate(III) // Inorg. Synth. – 1985. – Vol.23. – P. 116-118. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470132548.ch22>

8. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
9. 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.
10. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш.шк., 1985. – 455 с.
11. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 1971. – Vol.7. – P. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)
12. Shtemenko N.I., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity // *Chem. Biodiversity*. – 2008. – Vol.5. – P. 1660-1667. <http://dx.doi.org/10.1002/cbdv.200890153>
13. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6 ed., John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.
14. Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф., Евстафьева О.Н., Лебедев В.Г. Взаимодействие дигидрата тетрахлордидиацетатодирения с донорными основаниями // *Журн. неорган. химии*. – 1981. – Т. 4326, № 3. – С. 634-642.
15. Sun Z.H., Sun W.M., Chen C.T., Zhang G.H., Wang X.Q., Xu D. l-Arginine trifluoroacetate salt bridges in its solid state compound: The low-temperature three dimensional structural determination of l-arginine bis(trifluoroacetate) crystal and its vibrational spectral analysis // *Spectrochim. Acta, Part A*. – 2011. – Vol. 83. – P. 39-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.008>
16. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 440 с.

Стаття надійшла до редакції 16.05.2016

А. О. Овчаренко, О. А. Голіченко, О. В. Штеменко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

кафедра неорганічної хімії,

пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна; e-mail: angelina1111@mail.ru

КОМПЛЕКСНА СПОЛУКА ДИРЕНІЮ(III) З АРГІНІНОМ

Резюме

Розроблено методику синтезу комплексної сполуки диренію(III) з аргініном. Склад і будова отриманої кластерної сполуки *цис*-[Re₂(Arg)₂Cl₄·2CH₃CN]Cl₂ встановлено за допомогою елементного аналізу, електронної абсорбційної та ІЧ-спектроскопії, а також вимірювання молярної електропровідності. Показано, що реалізується місткова координація карбоксилатної групи аргініну до кластеру Re₂⁶⁺ з приєднанням двох амінокислотних лігандів у *цис*-положенні.

Ключові слова: реній, кластери, аргінін, почверний зв'язок.

A. A. Ovcharenko, A. A. Golichenko, A. V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology

Department of Inorganic Chemistry

Gagarin Av. 8, Dnipropetrovsk 49005, Ukraine; e-mail: angelina1111@mail.ru

THE DIRHENIUM(III) COMPLEX COMPOUND WITH ARGININE

Summary

Complex compounds of dirhenium(III), containing an unique quadruple metal-metal bond with low toxicity have a number of useful biological properties, such as antitumoral, antihe-molytic, antiradical, hepato- and nephroprotective that stimulates the expansion of the range of such compounds due to the diversity of the ligand sphere.

The method of synthesis of the dirhenium(III) complex compound with arginine was elaborated. For obtaining the target product the reaction of (NBu₄)₂Re₂Cl₈ with arginine in a molar

ratio of 1:10 in an inert atmosphere was carried out. A mixture of polar organic solvents (acetone – acetonitrile in the ratio 4:1) was used. Obtained substance was recrystallized from ethyl acetate. The yield of product was 43%. The compound has a blue color, soluble in polar organic solvents and water. Composition and structure of the obtained cluster compound $cis-[Re_2(Arg)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN]Cl_2$ were confirmed by elemental analysis, electronic absorption (EAS) and IR spectroscopy, molar electric conductivity.

In the visible region of the EAS shift of the absorption band with 14700 cm^{-1} to 16670 cm^{-1} was observed. New position of the absorption band corresponds to $\delta \rightarrow \delta^*$ electronic transition on δ component of quadruple Re-Re bond and characterized complexes with *cis*-position of bridging carboxylates ligands to the cluster Re_2^{6+} .

In the IR spectra intense band characteristic of uncoordinated CO-group in the arginine absent and there vibrations at 1471 cm^{-1} , which points to bridging coordination of carboxyl groups to the cluster Re_2^{6+} . Protonation of amine group which situated near α -C atom can prove through bands at 1623 cm^{-1} $\delta_{as}(NH_3^+)$, 1495 cm^{-1} $\delta_s(NH_3^+)$. The presence in the spectral picture bands at 2875 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} , and 740 cm^{-1} confirms the storage the guanidinium group in an uncoordinated state.

It is shown, that is realized a bridging coordination of carboxyl group of arginine to the cluster Re_2^{6+} with coordination of two ligands of amino acids to *cis*-position.

Keywords: rhenium, cluster, arginine, quadruple bond.

REFERENCES

1. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. *Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III)*. J. Inorg. Biochem., 2013, vol. 129, pp. 127-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
2. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. *Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $Re_2(i-C_3H_7CO_2)_4Cl_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases*. J. Inorg. Biochem., 2015, vol. 153, pp. 114-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.012>
3. Bolotin S.N., Bukov N.N., Panjushkin V.T., Volynkin V.A. *Koordinatsionnaya khimija prirodnikh aminokislot* [Coordination chemistry of natural amino acids]. Moscow, LKI, 2008, 240 p. (in Russian).
4. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. *Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin*. Dalton Trans., 2009, vol. 26, pp. 5132-5136. <http://dx.doi.org/10.1039/b821041a>
5. Girasolo M.A., Rubino S., Portanova P., Calvaruso G., Ruisi G., Stocco G. *New organotin(IV) complexes with L-Arginine, Na-t-Boc-L-Arginine and L-Alanyl-L-Arginine: Synthesis, structural investigations and cytotoxic activity*. J. Organometal. Chem., 2010, vol. 695, pp. 609-618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.11.002>
6. Mjos K. D., Orvig Ch. *Metallodrugs in Medicinal Inorganic Chemistry*. Chem. Rev., 2014, vol. 114, pp. 4540-4563. <http://dx.doi.org/10.1021/cr400460s>
7. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. *Tetrabutylammonium octachlorodirhenate(III)*. Inorg. Synth., 1985, vol. 23, pp. 116-118. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470132548.ch22>
8. Borisova L.V., Ermakov A. N. *Analiticheskaya khimija reniya* [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow, Nauka, 1974, 319 p. (in Russian).
9. Gillebrand V.F., Lendel' G.Eh., Brajitt G.A., Gofman D.I. *Prakticheskoe rukovodstvo po neorganicheskomu analizu* [A practical guide to the analysis of inorganic]. Edit. and translation Lur'e Ju.Ju. Moscow, Khimija, 1966, 1111 p. (in Russian).
10. Kukushkin Ju.N. *Khimija koordinatsionnykh soedinenij* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow, Vysshaya shkola, 1985, 455 p. (in Russian).
11. Geary W.J. *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev., 1971, vol. 7, pp. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)
12. Shtemenko N.I., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V. *Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity*. Chem. Biodiversity, 2008, vol. 5, pp. 1660-1667. <http://dx.doi.org/10.1002/cbdv.200890153>
13. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6 ed., John Wiley & Sons, 2009, 408 p.

14. Misailova T.V., Kotel'nikova A.S., Golovaneva I.F., Evstaf'eva O.N., Lebedev V.G. *Vzaimodejstvie digidrata tetrakhlordiacetatodirenija s donornymi osnovanijami* Взаимодействие дигидрата тетрахлордиацетатодирения с донорными основаниями [Interaction of tetrachlorodiacetatodirhenium dihydrate with donor bases]. Russ. J. Inorg. Chem., 1981, vol. 26, pp. 634-642.
15. Sun Z.H., Sun W.M., Chen C.T., Zhang G.H., Wang X.Q., Xu D. *l-Arginine trifluoroacetate salt bridges in its solid state compound: The low-temperature three dimensional structural determination of l-arginine bis(trifluoroacetate) crystal and its vibrational spectral analysis*. Spectrochimica Acta, Part A, 2011, vol. 83, pp. 39–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.008>
16. Prech Eh., Bjul'mann F. *Opredelenie stroenija organicheskikh soedinenij* [Determining of structure of organic compounds]. Moskow, Mir, 2006, 440 p. (in Russian).

УДК 547.658.2

Н. Ф. Федько¹, В. Ф. Аникин¹, В. В. Ведута¹, М. Фадель²¹Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина; e-mail: fedko@onu.edu.ua;²Университет Триполи, факультет медицинской технологии, Триполи, Ливия

СИНТЕЗ ИМИДОВ 3,5-ДИБРОМО- И 2,4,5-ТРИБРОМО-1,8-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Окислением 1,5,7-трибромоаценафтилена и 3,5,6-трибромоаценафтилена получены ангидриды 3,5-дибромо- и 2,4,5-трибромо-1,8-нафталиндикарбоновых кислот, аммонолиз которых водным раствором аммиака приводит к ранее не описанному в литературе 3,5-дибромо- и 2,4,5-трибромонафталимидам.

Ключевые слова: аценафтен, 1,8-нафталиндикарбоновая кислота, нафталевый ангидрид, нафталимид, аммонолиз.

Аценафтен – продукт коксохимического производства, занимающий третье место по содержанию в каменно-угольной смоле, является недорогим и доступным сырьем для химической промышленности. Полезными продуктами превращения аценафтена являются нафталевый ангидрид и нафталимид. Производные нафталимида привлекают внимание исследователей в качестве люминофоров и биологически активных веществ. Благодаря высокой цитотоксической активности по отношению к клеткам различных опухолей и вирусов, ряд производных нафталимида запатентованы как субстанции противораковых и противовирусных препаратов [1-4].

М. М. Дашевский и Г. П. Петренко в 1953 году разрешили спор о строении ранее описанных в литературе гекса- и пентабромоаценафтен. Они доказали структуру и изучили условия их образования. Из них были получены бромаценафтилены: 3,5,6-трибромоаценафтилен и 1,5,7-трибромоаценафтилен. Затем реакциями окисления были получены соответствующие нафталевые кислоты и их ангидриды [5]. Эти две синтезированные кислоты не были дальше использованы в каких-либо превращениях. Целью данной работы является синтез из этих кислот потенциально полезных имидов, которые до настоящего времени получены не были.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

¹H ЯМР спектры измерены на приборе BRUKER WM 400 с рабочей частотой 400 МГц, растворитель DMSO-d₆, эталон TMS. ИК спектры соединений получены на спектрометре NICOLET 6700 FT-IR. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silicagel 60 F₂₅₄ фирмы Merck с последующим проявлением в УФ свете. Температуры плавления веществ измерены в открытом капилляре на приборе ПТП, величины температур не корректированы. Исходные 1,5,7-трибромоаценафтилен и 3,5,6-трибромоаценафтилены были получены по методике, приведенной в [5].

3,5-Дибромонафталевый ангидрид (5,7-дибромо-1H,3H-нафто-[1,8-cd]пиран-1,3-дион) (2a). 3.9 г (0.01 моль) 1,5,7-Трибромоаценафтилена растворили при нагревании в 80 мл ледяной уксусной кислоты, затем небольшими порциями в течение

10 мин через обратный холодильник вносили 20 г безводного бихромата натрия. Реакционную смесь кипятили 2.5 ч, далее разбавили её водой в 5 раз. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой до обесцвечивания. Полученный продукт нагревали с 10%-ным водным раствором карбоната натрия на водяной бане. Раствор отфильтровали от нерастворившегося остатка, фильтрат подкислили соляной кислотой до pH 3. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и сушили при 110°C 3 ч. Полученный продукт кристаллизовали из уксусного ангидрида. Получили 1.9 г (53 %) 3,5-дибромонафталевого ангидрида в виде белых игольчатых кристаллов с т. пл. 207.5-208°C [5].

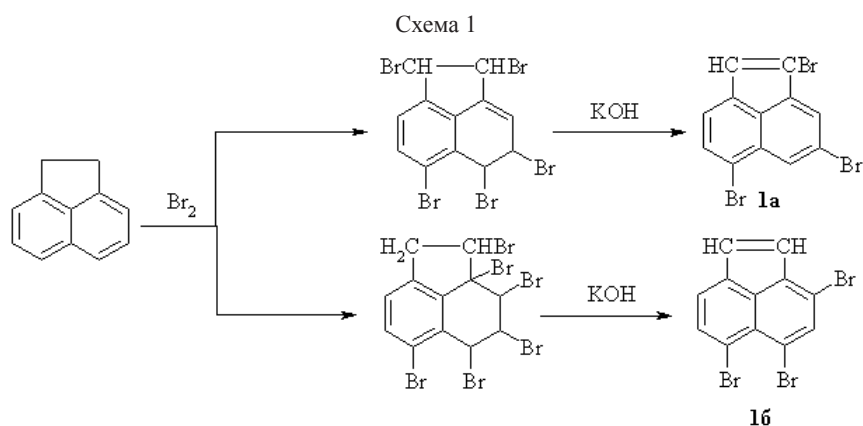
2,4,5-Трибромонафталевый ангидрид (4,6,7-трибромо-1H,3H-нафто-[1,8-cd]пиран-1,3-дион) (2б). 3.9 г (0.01 моль) 3,5,6-Трибромонафталилена растворили при нагревании в 80 мл ледяной уксусной кислоты, затем небольшими порциями в течение 10 мин через обратный холодильник вносили 12 г безводного бихромата натрия. Реакционную смесь кипятили 40 мин, далее разбавили её 400 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой. Полученный продукт нагревали с 10%-ным водным раствором карбоната натрия на водяной бане в течение 30 мин. Раствор профильтровали, фильтрат подкислили раствором соляной кислоты до pH 3. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и сушили при 110°C 3 ч. Полученный продукт кристаллизовали из уксусного ангидрида. Получили 1.97 г (45%) 2,4,5-трибромонафталевого ангидрида в виде белых кристаллов с т.пл. 222-223°C [5].

3,5-Дибромонафталимид (5,7-дибромо-1H-бенз[de]изохинолин-1,3(2H)-дион) (3а). 1.78 г (0.005 моль) 3,5-Дибромонафталевого ангидрида и 25 мл 16%-ного водного раствора аммиака выдерживали 10 мин при комнатной температуре, затем 10 мин при 45°C и 40 мин при 80°C на водяной бане. Осадок отфильтровали, промыли водой до нейтральной среды, сушили при 110°C 2 ч. Получили 1.6 г (90 %) 3,5-дибромонафталимида в виде светло-жёлтых кристаллов с т.пл. 292-293 °C. ИК спектр (см⁻¹, в KBr): 3167, 3069, 2845, 1719, 1693, 1586, 1496, 1269, 883, 803. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆, δ, м.д., относительно ТМС, J, Гц): 8.18 д (1H), J₆₇ = 7.6 (H⁶), 8.32 д (1H), J₆₇ = 7.6 (H⁷), 8.50 с (1H) (H²), 8.64 с (1H) (H⁴), 11.95 с (1H) (NH).

2,4,5-Трибромонафталимид (4,6,7-трибромо-1H-бенз[de]изохинолин-1,3(2H)-дион) (3б). 1.96 г (0.004 моль) 2,4,5-Трибромонафталевого ангидрида и 15 мл 16 %-ного водного раствора аммиака выдерживали 10 мин при комнатной температуре, затем 10 мин при 45°C и 40 мин при 80°C на водяной бане. Осадок отфильтровали, промыли водой до нейтральной среды, сушили при 110°C 2 ч. Продукт перекристаллизовывали из уксусного ангидрида. Получили смесь 2,4,5-трибромонафталимида и исходного 2,4,5-трибромонафталевого ангидрида. Полученную смесь дополнительно нагревали на водяной бане с 4 мл 16 %-ного водного раствора аммиака в течение 2 ч, осадок отфильтровали и нагревали его со 100 мл 2%-ного раствора едкого натра в течение 2 ч на водяной бане. Нерастворившийся остаток отфильтровали, промыли водой. Получили 1.3 г (67%) 2,4,5-трибромонафталимида с т.пл. > 300°C. ИК спектр (см⁻¹, в KBr): 3170, 3068, 2854, 1720, 1695, 1602, 1559, 1364, 1251, 1057, 806. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆, δ, м.д., относительно ТМС, J, Гц): 8.29 д (1H), J₆₇ = 7.6 (H⁶), 8.45 д (1H), J₆₇ = 7.6 (H⁷), 8.90 с (1H) (H³), 11.92 с (1H) (NH).

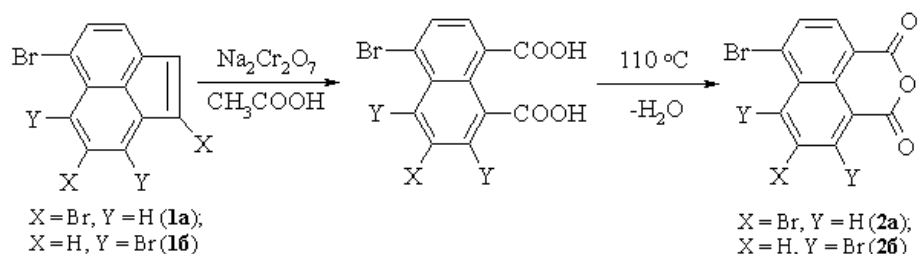
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были использованы бромозамещенные аценафтилены: 1,5,7-трибromo-аценафтилен (**1a**) и 3,5,6-трибromoаценафтилен (**1б**), предварительно полученные по схеме 1 [5].



3,5-Дибромонафталевая кислота и 2,4,5-трибромонафталевая кислота были получены окислением 3,5,6-трибromoаценафтилена бихроматом натрия в безводной уксусной кислоте. Окислитель добавляли небольшими порциями, так как попадание больших количеств окислителя в реакционную смесь вызывает трудно контролируемую экзотермическую реакцию.

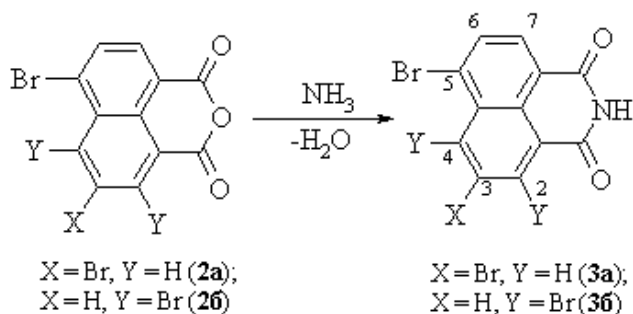
Схема 2



Полученные нафталевые кислоты выдерживали 2 часа при 110°C, при которой кислота полностью переходит в ангидрид. Ангидриды **2a** и **2б** кристаллизуются из уксусного ангидрида в виде белых игольчатых кристаллов с температурами плавления 207.5-208°C (**2a**) и 222-223°C (**2б**), температуры плавления продуктов совпадают с приведёнными в работе [5]. Выходы реакций окисления составили 53 % и 45 % для ангидридов **2a** и **2б** соответственно.

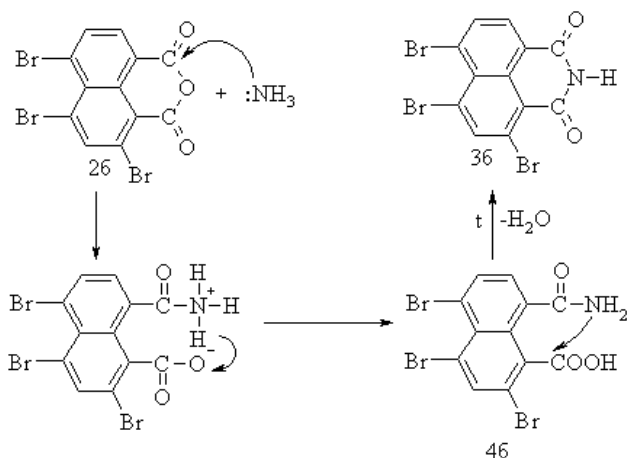
3,5-Дибромонафталимид (**3a**) и 2,4,5-трибромонафталимид (**3б**) получали аммонолизом соответствующих ангидридов водным раствором аммиака, используя методику синтеза 4-галогенозамещённых нафталимидов, приведённую в работе [6].

Схема 3



Образование нафталимидного цикла протекает в несколько стадий, показанных на примере 2,4,5-трибромонафталевого ангидрида (**36**) на схеме 4. На первой стадии нуклеофил – молекула аммиака атакует электрофильный атом углерода карбонильной группы с раскрытием ангидридного цикла и последующей миграцией протона с образованием моноамида 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты (**46**). Далее атом азота амидной группы атакует атом углерода карбоксильной группы с образованием шестичленного имидного цикла и отщеплением молекулы воды.

Схема 4



На стадии раскрытия ангидридного цикла ангидрид выдерживали с водным раствором аммиака при комнатной температуре для предотвращения потерь аммиака. Далее смесь нагревали на водяной бане при 80 °С для прохождения реакции циклизации моноамида нафталевой кислоты (**46**).

Полученный 2,4,5-трибромонафталимид (**36**) по данным ИК спектроскопии содержал в качестве примеси непрореагировавший исходный 2,4,5-трибромонафталевый ангидрид (**26**). Дополнительное время аммонолиза не привело к полному превращению ангидрида в имид. Для отделения ангидрида от имида смесь обработали 2%-ным водным раствором едкого натра, чтобы имид остался в твердой фазе, а ангидрид превратился в водорастворимую натриевую соль соответствующей кислоты.

ющей нафталевой кислоты. В результате был получен хроматографически чистый 2,4,5-трибромонафталимид (**3б**) с выходом 67% в виде светло-жёлтых кристаллов с т.пл. > 300°C.

3,5-Дибромонафталимид (**3а**) был получен с выходом 90 % в виде светло-жёлтых кристаллов с т.пл. 292-293 °С.

Строение 3,5-дибромонафталимид (**3а**) и 2,4,5-трибромонафталимид (**3б**) было подтверждено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

В ИК спектрах имидов **3а** и **3б** наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 1720 и 1695 cm^{-1} соответственно, которые обусловлены валентными колебаниями карбонильных групп имидного цикла. Наличие NH-связи в имидах подтверждается поглощением в области 3170 cm^{-1} .

Спектры ЯМР ^1H полностью подтверждают строение соответствующих имидов **3а** и **3б**. В спектре ЯМР ^1H 3,5-дибромонафталимид (**3а**) сигналы протонов H^2 и H^4 наблюдаются в виде синглетов при 8.5 м.д. и 8.64 м.д. соответственно, сигналы протонов H^6 и H^7 – в виде дублетов при 8.18 м.д. и 8.32 м.д. соответственно с константой спин-спинового взаимодействия J_{67} 7.6 Гц. В спектре ЯМР ^1H 2,4,5-трибромонафталимид (**3б**) сигнал протона H^3 наблюдается в виде синглета при 8.9 м.д., сигналы протонов H^6 и H^7 – в виде дублетов при 8.29 м.д. и 8.45 м.д. соответственно с константой спин-спинового взаимодействия J_{67} 7.6 Гц. Сигнал имидного протона соединений **3а** и **3б** проявляется как уширенный синглет в области 11.92 и 11.95 м.д., соответственно.

Таким образом, нами показано, что ранее не описанные в литературе 3,5-дибромонафталимид и 2,4,5-трибромонафталимид могут быть получены аммонолизом 3,5-дибromo- и 2,4,5-трибромонафталевых ангидридов водным раствором аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Моно- и бифлуорофоры. Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – С.370-376.
2. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals // *Nature Chemical Biology*. – 2008. – №4. – P. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
3. Tan S., Yin H., Chen Z. Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2013. – V.62, No 4. – P. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
4. Negwer M., Scharnow H.-G. Organic-chemical drugs and their synonyms. 8th edition. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2001. – 4228 p.
5. Дашевский М.М., Петренко Г.П. О строении некоторых полибромпроизводных аценафтена. I. // Сб. статей по общей химии. – 1953. – Т. 1. – С. 630-637.
6. Аникин В.Ф., Федько Н.Ф. Ионактивные производные нафталимидов // *Журн. орг. химии*. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 81 – 84.
7. Анікін В.Ф., Федько Н.Ф. Синтез проміжних продуктів ацилювання первинних амінів нафталевими ангідридами // *Вісн. Одеськ. нац. унів. Хімія*. – 2003. – Т. 8, № 7. – С. 40-45.

Стаття надійшла до редакції 23.04.2016

Н. Ф. Федько¹, В. Ф. Анікін¹, В. В. Ведута¹, М. Фадель²

¹Одеський національний університет імені І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

²Університет Тріполі, факультет медичної технології, Тріполі, Лівія

СИНТЕЗ ІМІДІВ 3,5-ДИБРОМО- І 2,4,5-ТРИБРОМО-1,8-НАФТАЛІНДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Окисленням 1,5,7-трибромоаценафтилену і 3,5,6-трибромоаценафтилену отримані ангідриди 3,5-дибромо- і 2,4,5-трибромо-1,8-нафталіндикарбонових кислот, аммоноліз яких водним розчином амоніаку приводить до неописаних в літературі 3,5-дибромо- і 2,4,5-трибромонафталімідів.

Ключові слова: аценафтен, 1,8-нафталіндикарбонова кислота, нафталевий ангідрид, нафталімід, аммоноліз.

N. F. Fed'ko¹, V. F. Anikin¹, V. V. Veduta¹, M. Fadel²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine; e-mail: fedko@onu.edu.ua

²Tripoli University, Faculty of Medical Technology, Tripoli, Libya

SYNTHESIS OF 3,5-DIBROMO- AND 2,4,5-TRIBROMO-1,8-NAPHTHALIMIDES

3,5-Dibromo-1,8-naphthalic acid and 2,4,5-tribromo-1,8-naphthalic acid were synthesized by oxidation of 1,5,7-tribromoacenaphthylene and 3,5,6-tribromoacenaphthylene by sodium dichromate in anhydrous acetic acid. The obtained naphthalic acids were heated for 2 hours at 110 °C, at which the acids were completely converted to corresponding naphthalic anhydrides with the overall yields of 53% and 45% respectively. Anhydrides were crystallized from acetic anhydride to form white needle crystals with melting points 207.5-208 °C and 222-223 °C for 3,5-dibromo-1,8-naphthalic anhydride and 2,4,5-tribromo-1,8-naphthalic anhydride respectively.

3,5-Dibromo-1,8-naphthalimide and 2,4,5-tribromo-1,8-naphthalimide were obtained by ammonolysis of corresponding anhydrides with aqueous ammonia solution. Formation of naphthalimide cycle takes place in several stages. At the first step ammonia molecule attacks the electrophilic carbon atom of carbonyl group with opening of the anhydride cycle following with proton migration from nitrogen to oxygen atom to form the monoamide of 1,8-naphthalenedicarboxylic acid. Further, the nitrogen atom of the amide group attacks the carbon atom of the carboxylic group to form a six-membered imide ring with cleaving the water molecule. Thus, the first stage of ammonolysis was carried out at room temperature to avoid the ammonia evaporation, the further cyclization reaction was carried out at 80 °C.

3,5-Dibromo-1,8-naphthalimide has been obtained by this procedure with the yield of 90 % as light yellow crystals with melting point 292-293 °C. In case of 2,4,5-tribromo-1,8-naphthalimide the product contained some unreacted 2,4,5-tribromo-1,8-naphthalic anhydride as impurity. The reaction mixture was treated with a 2% aqueous solution of sodium hydroxide to remove anhydride impurity. Target 2,4,5-tribromo-1,8-naphthalimide was obtained with the yield of 67 % as light yellow crystals with melting point > 300 °C.

The structure of the synthesized naphthalimide derivatives has been confirmed by IR and NMR ¹H spectroscopy.

Key words: acenaphthene, 1,8-naphthalenedicarboxylic acid, naphthalic anhydride, naphthalimide, ammonolysis.

REFERENCES

1. Krasovitsky B.M., Afanasiadi L.M. *Mono and bi-fluorophores*. Kharkiv: Institution for Single Crystals, 2002, pp. 370-376.
2. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. *Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals*. Nature Chemical Biology, 2008, no 4, pp. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
3. Tan S., Yin H., Chen Z. *Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation*. European J. Medic. Chem., 2013, vol. 62, no 4, pp. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
4. Negwer M., Scharnow H.-G. *Organic-chemical drugs and their synonyms*. 8th edition. Weinheim: Wiley-VCH., 2001, 4228 p.
5. Dashevskiy M.M., Petrenko G.P. *O stroenii nekotoryih polibromproizvodnyih atsenaftena. I*. Sb. statey po obschey himii., 1953, vol. 1, pp. 630-637. (in Russian).
6. Anikin V.F., Fed'ko N.F. *Tetraalkylammonium salts of naphthimide and its halo and nitro derivatives*. Russ. J. Appl. Chem., 2006, vol.79, no 3, pp. 411-415. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206030153>
7. Anikin V.F., Fed'ko N.F. *Synthesis of intermediate products by acylation of primary amines with naphthalic anhydrides*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 40-45. (in Russian).

УДК 541.123.3

О. В. Чудінович¹, О. Р. Андрієвська^{1,2}¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна
e-mail: chudinovich_olia@ukr.net²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
проспект Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна**ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА ІТЕРБІЮ ПРИ
ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С**

Вперше досліджено фазові рівноваги у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурах 1100 та 1500 °С. За допомогою рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та упорядкованих фаз типу перовскиту. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються у системі.

Ключові слова: фазові рівноваги, оксиди лантану, ітрію, ітербію.

Діаграми стану на основі оксидів рідкісноземельних елементів представляють як науковий, так і практичний інтерес для отримання нових матеріалів функціонального призначення. Легування оксиду лантану різними оксидами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) дозволяє отримати речовини з особливими оптичними, люмінесцентними, діелектричними властивостями, що робить його привабливим у якості матеріалу для фотоперетворювачів [1–10]. Оксид лантану входить до складу високотехнологічних стекел спеціального призначення, що пропускають інфрачервоні і поглинають ультрафіолетові промені. Оксид ітербію має сцинтиляційні властивості (флюоресценція) і знаходить застосування у технології оптичних волокон, а також таких матеріалів, як сонячні панелі, лазери, джерела радіації для портативних рентгенівських джерел. Отримання прозорої анізотропної кераміки можливе на основі складних оксидних фаз $\text{LnLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{РЗЕ}$) із структурою типу перовскиту, легованого люмінесцентними добавками (Yb^{3+}). Дані про термодинамічну стабільність твердих розчинів на основі упорядкованих фаз із структурою типу перовскиту $\text{R} (\text{LaYO}_3, \text{LaYbO}_3)$, кубічної модифікації оксиду ітрію ($\text{C--Y}_2\text{O}_3$) у літературі відсутні, що обумовлює необхідність дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$.

Обмежуючі подвійні системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ вивчені у широкому інтервалі температур (1300–2400 °С) і концентрацій (0–100 мол %) достатньо добре, відомості про фазові рівноваги у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ обмежені.

Дані про фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ і її практичне використання наведені в [11, 12–22]. Дана система характеризується перитектичним перетворенням при 2310 °С, ~ 83 мол. % Y_2O_3 і мінімумом при 2215 °С, 30 мол. % Y_2O_3 [13–14, 17]. У системі утворюються широкі області твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Температури поліморфних перетворень La_2O_3 ($\text{X} \rightleftharpoons \text{H}, \text{H} \rightleftharpoons \text{A}$) при добавках оксиду ітрію і Y_2O_3 ($\text{H} \rightleftharpoons \text{C}$)

при добавках оксиду лантану знижуються. Протяжність областей твердих розчинів збільшується з підвищенням температури (рис. 1).

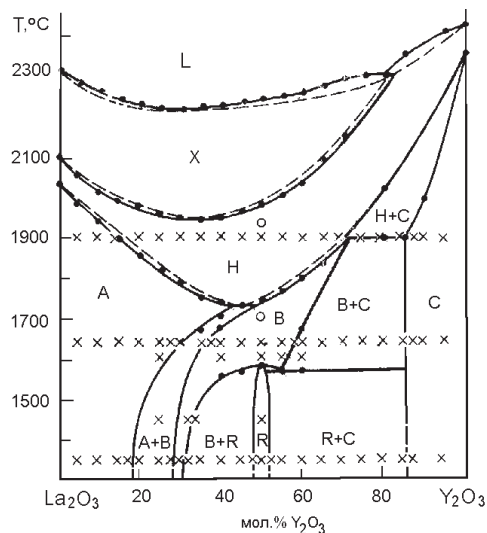
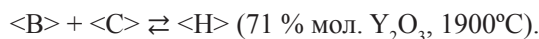
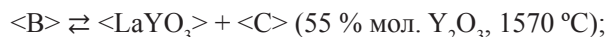


Рис. 1 Діаграма стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ [17]: ●—дані ДТА в гелі; ○—високотемпературний РФА, ×—метод відпалу і загартування.

У Х-формі La_2O_3 розчиняється ~ 83 мол. % Y_2O_3 . Тверді розчини на основі Н-форми оксидів РЗЕ утворюють безперервний ряд. Крива, що розділяє фазові поля твердих розчинів на основі Х- і Н-форм оксидів РЗЕ, має мінімум при 1945 °С, 35 мол. % Y_2O_3 . У А-формі La_2O_3 розчиняється 30 мол. % Y_2O_3 при 1640 °С. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,3935$, $c = 0,6128$ нм, $c/a = 1,567$ для La_2O_3 до $a = 0,3865$, $c = 0,6072$ нм, $c/a = 1,571$ для зразка, що містить 30 мол. % Y_2O_3 . Показники заломлення у цих же концентраційних межах зменшуються від $n_g = 2,10$, $n_p = 2,08$ до $2,06 > n_g > 2,05$, $2,04 > n_p > 2,03$.

Розчинність La_2O_3 в С-модифікації оксиду ітрію в інтервалі температур 1350–1900 °С змінюється незначно і при 1900 °С становить 15 мол. % La_2O_3 . Показник заломлення змінюється від $n = 1,910$ до $n = 1,923$.

У системі утворюється сполука LaYO_3 (R), яка кристалізується у структурі типу перовскиту з ромбічними викривленнями. Параметри елементарної комірки впорядкованої фази LaYO_3 рівні: $a = 0,5883$, $b = 0,6093$, $c = 0,8501$ нм. Кристалооптичні характеристики LaYO_3 : безбарвні анізотропні кристали, двоосні, негативні, $2v \approx 90^\circ$, $n_p = 1,98$; $n_g = 2,03$. Упорядкована R фаза характеризується вузькою областю гомогенності (48–53 мол. % Y_2O_3 при 1350 °С). При цьому параметри елементарної комірки зменшуються від $a = 0,5895$, $b = 0,6102$, $c = 0,8510$ нм до $a = 0,5878$, $b = 0,6085$, $c = 0,8497$ нм. Максимальна температура існування впорядкованої фази LaYO_3 у подвійній системі — 1585 °С. Вище зазначеної температури утворюється фаза змінного складу з моноклінною структурою В-типу оксидів РЗЕ. Фаза В зазнає два перетворення за евтектоїдною та перитектоїдною реакціями:



На кривих, що відокремлюють поля твердих розчинів на основі Н-форми оксидів РЗЕ від областей твердих розчинів на основі А-, В- і С-модифікацій оксидів РЗЕ, є евтектоїдна точка з координатами 45 мол. % Y_2O_3 і 1730 °С [13, 17].

У системі La_2O_3 – Y_2O_3 підтверджено утворення впорядкованої фази типу перовскиту $LaYO_3$ (R), яка характеризується вузькою областю гомогенності від 48 до 52 мол. % Y_2O_3 при 1500 °С. У системі також існують області гомогенності на основі гексагональної (А) в інтервалі концентрацій 0–21 мол. % Y_2O_3 , моноклінної (В) в інтервалі концентрацій 30–35 мол. % Y_2O_3 кристалічних модифікацій La_2O_3 і кубічної (С) модифікації Y_2O_3 в інтервалі концентрацій 85–100 мол. % Y_2O_3 . Протяжність двофазних областей при 1500 °С складає 21–30 мол. % Y_2O_3 – (А + В), 35–48 мол. % Y_2O_3 – (В + R), 52–85 мол. % Y_2O_3 – (В + R).

Фазові співвідношення і структура фаз, що утворюються в системі La_2O_3 – Yb_2O_3 вивчені в [23–26]. За допомогою рентгенівських досліджень зразків в інтервалі температур 1650–2000 °С виявлено, що в системі утворюється впорядкована фаза типу перовскиту $LaYbO_3$ (R) з областю гомогенності, протяжність якої при температурі 1650 °С становить 38–55 мол. % Yb_2O_3 [23]. Параметри елементарної комірки впорядкованої фази $LaYbO_3$ рівні: $a = 0,601$, $b = 0,581$, $c = 0,839$ нм, $Z = 4$ [24]. Згідно з даними [26], $LaYbO_3$ кристалізується у двох поліморфних модифікаціях: ромбічній і гексагональній, температура переходу між якими – 1850 °С. Однак поліморфізм цієї впорядкованої фази не підтверджений [25, 26].

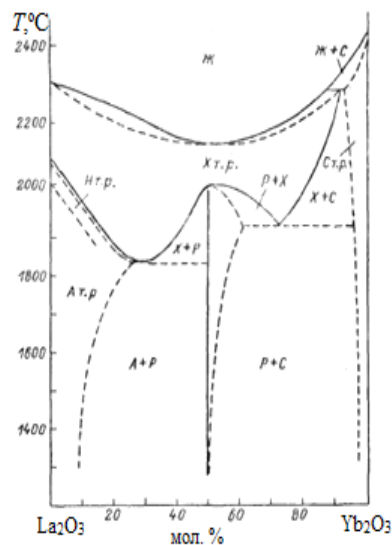


Рис. 2. Діаграма стану подвійної системи La_2O_3 – Yb_2O_3 [15]

Згідно з даними [26] область гомогенності R фази становить 47–62 мол. % Yb_2O_3 при 1400 °С і 45–63 мол. % Yb_2O_3 при 1800 °С, 48–56 мол. % Yb_2O_3 при 1500 °С [10]. Максимальна температура існування фази $LaYbO_3$ – 2040 °С. Вище зазначеної температури утворюються тверді розчини на основі кубічної модифікації Х– Yb_2O_3 [25]. Область гомогенності твердих розчинів на основі Х– Yb_2O_3 існує в концентра-

ційному інтервалі від 0 до 91–92 мол. % Yb_2O_3 . Ці тверді розчини характеризуються трьома фазовими переходами: перитектичним і двома евтектоїдними поблизу складів, що містять 28 мол. % Yb_2O_3 при 1820 °C і 72 мол. % Yb_2O_3 при 1930 °C.

Для системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °C характерно утворення твердих розчинів на основі гексагональної (А) модифікації оксиду лантану в інтервалі концентрацій 0–9 мол. % Yb_2O_3 , кубічної (С) модифікації оксиду ітербію — 98–100 мол. % Yb_2O_3 , впорядкованої фази типу перовскиту LaYbO_3 (R) — 48–56 мол. % Yb_2O_3 . Протяжність двофазних областей складає 9–48 мол. % Yb_2O_3 — (А + R), 56–98 мол. % Yb_2O_3 — (R + С).

Розчинність La_2O_3 в С-модифікації Yb_2O_3 становить ~ 2 мол. % при 1500 °C (50 год) [10]. Параметр елементарної комірки збільшується від $a = 1,0432$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1,0453$ нм для граничного складу твердого розчину.

Розчинність Yb_2O_3 у гексагональній А-модифікації La_2O_3 становить ~ 9 мол. % Yb_2O_3 (1500 °C) [10].

Ліквідус системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ характеризується наявністю мінімуму поблизу складу, що містить 50 % мол. Yb_2O_3 і перитектичним перетворенням.

Діаграма стану системи $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів на основі Н- та С-модифікацій оксидів РЗЕ [27–28]. При температурі 1500 °C утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі кубічної С-модифікації оксидів РЗЕ. Утворення нових фаз у системі не виявлено.

У даній роботі вперше досліджено взаємодію оксидів ітрію, лантану та ітербію при температурі 1500 °C у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження приготовлені зразки, склади яких лежать на чотирьох променах: Y_2O_3 — (50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Yb_2O_3), Yb_2O_3 — (50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Y_2O_3), La_2O_3 — (50 мол. % Y_2O_3 –50 мол. % Yb_2O_3), Y_2O_3 — (70 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Yb_2O_3) та ізоконцентраті 35 мол. % Y_2O_3 .

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі в якості вихідних речовин використовували La_2O_3 марки ЛаО-1, Y_2O_3 марки ИТо1, Yb_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % та азотну кислоту марки «чда». Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °C протягом 2 годин. Порошки пресували у таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у дві стадії: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °C протягом 246 год і у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °C протягом 50 год на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3 град/хв. Випал зразків був неперервним. Охолодження проводили разом з піччю. Фазовий склад зразків досліджували методами рентгенофазового аналізу (РФА) та петрографії.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK_α — випромінювання). Крок сканування складав 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Періоди кристалічних ґраток розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999). Склад зразків контролювали за допомогою спектрального та хімічного аналізів вибірково.

На основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C (рис. 3).

У потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем. Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (C) модифікації Y_2O_3 і Yb_2O_3 , гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікацій La_2O_3 та впорядкованих фаз типу перовскиту LaYO_3 і LaYbO_3 (R).

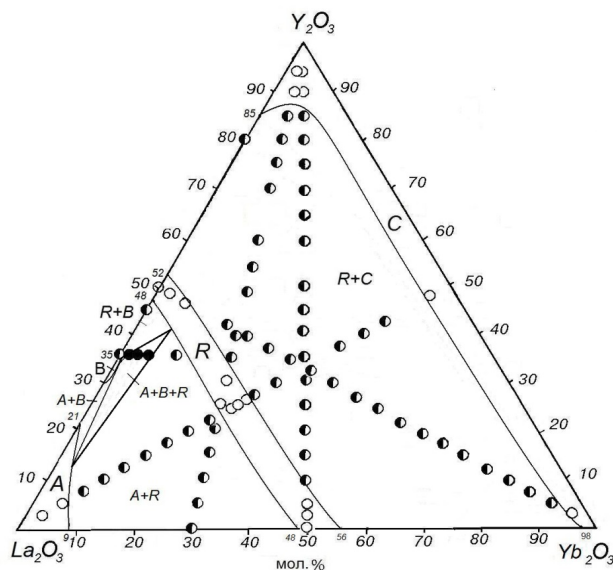


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С:
○ — однофазні, ● — двофазні, ● — трифазні зразки.

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після випалу при 1500 °С, параметри елементарних комірок фаз, які знаходяться у рівновазі при даній температурі, приведено у табл.

Показано, що при температурі дослідження у системі протікають твердо фазні процеси. У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу перовскиту. Границі області гомогенності R фази проходять відповідно до координат у обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (48–52 мол. % Y_2O_3) і $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (48–56 мол. % Yb_2O_3). Упорядкована R фаза знаходиться у рівновазі з всіма фазами, які існують у системі. Дифрактограми зразків, які характеризують фазові поля присутні в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, представлені на рис. 4. З рисунка видно, що зі зменшенням вмісту оксиду ітербію кількість фази перовскиту явно зростає.

Параметри елементарної комірки R фази за перерізом $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{Yb}_2\text{O}_3)$ змінюються від $a = 0,6029$, $b = 0,5844$, $c = 0,8399$ нм для двофазного зразка (R + C), який містить 40 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}30 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3\text{--}30 \text{ мол. \% } \text{Yb}_2\text{O}_3$ до $a = 0,6061$, $b = 0,5830$, $c = 0,8411$ нм для граничного складу, який містить 50% мол. $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}25\% \text{ мол. } \text{Y}_2\text{O}_3\text{--}25\% \text{ мол. } \text{Yb}_2\text{O}_3$.

Таблиця

Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз після випалу зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, 50 год (за даними РФА та петрографії)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)			
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃		R			<C>
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
Переріз Y ₂ O ₃ — (50% (мол.) La ₂ O ₃ —50% (мол.) Yb ₂ O ₃)							
0	50	50	R	0,6018	0,5821	0,8404	—
1	49,5	49,5	R	0,6026	0,5822	0,8412	—
2	49	49	R	0,6027	0,5820	0,8365	—
3	48,5	48,5	R	0,6026	0,5825	0,8391	—
4	48	48	R	0,6018	0,5823	0,8396	—
5	47,5	47,5	R	0,6003	0,5819	0,8431	—
10	45	45	R + <C> сл.	0,6020	0,5822	0,8403	—
15	42,5	42,5	R + <C>	0,6031	0,5825	0,8477	1,0607
20	40	40	R + <C>	0,6039	0,5834	0,8411	1,0601
25	37,5	37,5	R + <C>	0,6037	0,5861	0,8494	1,0591
30	35	35	R + <C>	0,6039	0,5839	0,8429	1,0559
35	32,5	32,5	R + <C>	0,6040	0,5838	0,8448	1,0604
40	30	30	R + <C>	0,6039	0,5837	0,8482	1,0549
50	25	25	R + <C>				1,0598
55	22,5	22,5	R + <C>	0,5997	0,5862	0,8423	1,0616
60	20	20	R + <C>	0,6012	0,5850	0,8443	1,0628
65	17,5	17,5	R + <C>	0,6012	0,5860	0,8433	1,0632
70	15	15	R + <C>	0,6042	0,5774	0,8415	1,0638
75	12,5	12,5	R сл. + <C>	—	—	—	1,0655
80	10	10	R сл. + <C>	—	—	—	1,0653
85	7,5	7,5	R сл. + <C>	—	—	—	1,0620
90	5	5	<C>	—	—	—	1,0592
95	2,5	2,5	<C>	—	—	—	1,0601

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
Переріз Yb_2O_3 — (50% (мол.) La_2O_3—50% (мол.) Y_2O_3)							
50	50	0	R	0,5880	0,6093	0,8501	—
49,5	49,5	1	R	0,5863	0,6075	0,8488	—
49	49	2	R	0,5856	0,6055	0,8427	—
48,5	48,5	3	R	0,5868	0,6070	0,8483	—
48	48	4	R	0,5877	0,6058	0,8462	—
47,5	47,5	5	R	0,5860	0,6074	0,8445	—
42,5	42,5	15	R + <C>	0,6021	0,5831	0,8423	1,0628
40	40	20	R + <C>	0,6040	0,5833	0,8414	1,0613
37,5	37,5	25	R + <C>	0,6039	0,5819	0,8389	1,0589
35	35	30	R + <C>	0,6030	0,5799	0,8391	1,0570
32,5	32,5	35	R + <C>	0,6017	0,5831	0,8585	1,0581
30	30	40	R + <C>	0,6064	0,5815	0,8172	1,0555
27,5	27,5	45	R + <C>	0,6015	0,5847	0,8386	1,0511
25	25	50	R + <C>	0,6000	0,5824	0,8442	1,0398
22,5	22,5	55	R + <C>	0,5942	0,5821	0,8428	1,0478
20	20	60	R + <C>	0,5977	0,5823	0,8350	1,0509
17,5	17,5	65	R + <C>	0,5762	0,5827	0,8428	1,0478
12,5	12,5	75	R + <C>	0,5901	0,5767	0,8440	1,0494
10	10	80	R + <C>	0,5824	0,5766	0,8359	1,0449
7,5	7,5	85	R + <C>	0,5855	0,5768	0,8367	1,0469
5	5	90	R + <C>	0,5866	0,5758	0,8354	1,0448
2,5	2,5	95	<C>				1,0449
0	0	100	<C>				1,0405
Переріз Y_2O_3 — (70% (мол.) La_2O_3—30% (мол.) Yb_2O_3)							
0	70	30	<A>* ($a = 0,6514$, $c = 0,3828$) + R	0,6019	0,5830	0,8409	—
5	66,5	28,5	<A>* ($a = 0,6519$, $c = 0,3864$) + R	0,6040	0,5821	0,8412	—
10	63	27	<A>* ($a = 0,6519$, $c = 0,3806$) + R	0,6042	0,5834	0,8408	—
15	59,5	25,5	<A>* ($a = 0,6732$, $c = 0,3766$) + R	0,6048	0,5800	0,8438	—

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
20	56	24	$\langle A \rangle^* (a = 0,6560, c = 0,3819) + R$	0,6049	0,5835	0,8415	—
25	52,5	22,5	R	0,6046	0,5834	0,8410	—
30	49	21	R	0,6042	0,5830	0,8410	—
35	45,5	19,5	R + $\langle C \rangle$	0,6060	0,5842	0,8451	1,0585
40	42	18	R + $\langle C \rangle$	0,6046	0,5845	0,8438	1,0603
45	38,5	16,5	R + $\langle C \rangle$	0,6063	0,5861	0,8452	1,0637
50	35	15	R + $\langle C \rangle$	0,6056	0,5830	0,8445	1,0608
55	31,5	13,5	R + $\langle C \rangle$	0,6071	0,5862	0,8455	1,0650
60	28	12	R + $\langle C \rangle$	0,6054	0,5863	0,8481	1,0663
65	24,5	10,5	R + $\langle C \rangle$	0,6055	0,5850	0,8473	1,0659
70	21	9	R + $\langle C \rangle$	0,6036	0,5811	0,8401	1,0675
75	17,5	7,5	R + $\langle C \rangle$	0,6043	0,5812	0,8365	1,0680
85	10,5	4,5	R сл. + $\langle C \rangle$	—	—	—	1,0597
90	7	3	$\langle C \rangle$	—	—	—	1,0633
95	3,5	1,5	$\langle C \rangle$	—	—	—	1,0616
Переріз La_2O_3 — (50% (мол.) Y_2O_3 — 50% (мол.) Yb_2O_3)							
47,5	5	47,5	$\langle C \rangle$				1,0538
42,5	15	42,5	R + $\langle C \rangle$	0,6027	0,5841	0,8400	1,0563
40	20	40	R + $\langle C \rangle$	0,6022	0,5842	0,8391	1,0545
37,5	25	37,5	R + $\langle C \rangle$	0,6026	0,5852	0,8400	1,0573
35	30	35	R + $\langle C \rangle$	0,6029	0,5851	0,8400	1,0571
32,5	35	32,5	R + $\langle C \rangle$	0,6031	0,5850	0,8405	1,0574
30	40	30	R + $\langle C \rangle$	0,6029	0,5844	0,8399	1,0571
27,5	45	27,5	R + $\langle C \rangle$ сл.	0,6049	0,5831	0,8410	—
27	46	27	R	0,6047	0,5832	0,8400	—
26,5	47	26,5	R	0,6049	0,5831	0,8410	—
26	48	26	R	0,6053	0,5839	0,8410	—
25,5	49	25,5	R	0,6061	0,5899	0,8416	—
25	50	25	R	0,6061	0,5830	0,8411	—

Закінчення таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
22,5	55	22,5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6486, c = 0,3783) + R$	0,6064	0,5837	0,8399	—
20	60	20	$\langle A \rangle^* (a = 0,6486, c = 0,3784) + R$	0,6063	0,5832	0,8396	—
17,5	65	17,5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6485, c = 0,3774) + R$	0,6046	0,5846	0,8409	—
12,5	75	12,5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6487, c = 0,3769) + R$	0,6036	0,5826	0,8400	—
10	80	10	$\langle A \rangle^* (a = 0,6486, c = 0,3805) + R$	0,6036	0,5843	0,8434	—
7,5	85	7,5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6485, c = 0,3799) + R$	0,6034	0,5826	0,8412	—
5	90	5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6500, c = 0,3820)$	—	—	—	—
2,5	95	2,5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6502, c = 0,3829)$	—	—	—	—
100	0	0	$\langle A \rangle^* (a = 0,6523, c = 0,3855)$	—	—	—	—
Ізоконцентрата 35% Y_2O_3							
35	64	1	$\langle A \rangle^* (a = 0,6593, c = 0,3925) + R + \langle B \rangle (a = 1,3683, b = 0,3633, c = 0,876, \beta = 83,1191)$	0,5870	0,6056	0,8468	—
35	63	2	$\langle A \rangle^* (a = 0,6594, c = 0,3905) + R + \langle B \rangle (a = 1,3728, b = 0,3644, c = 0,877, \beta = 82,5914)$	0,5871	0,6066	0,8475	—
35	62	3	$\langle A \rangle^* (a = 0,6598, c = 0,3919) + R + \langle B \rangle (a = 1,3744, b = 0,3646, c = 0,8798, \beta = 83,2087)$	0,5876	0,6068	0,8492	—
35	60	5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6582, c = 0,3942) + R + \langle B \rangle$	0,5869	0,6070	0,8488	—
35	55	10	$\langle A \rangle^* (a = 0,6578, c = 0,3942) + R$	0,5867	0,6070	0,8468	—

* При заданих умовах ($T = 1500^\circ C$, 50 год, на повітрі) гексагональна модифікація $A-La_2O_3$ в зазначених складах не гартується, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації $A-La(OH)_3$. Позначення фаз: $\langle A \rangle$ – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 ; $\langle C \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації Y_2O_3 і Yb_2O_3 ; $\langle B \rangle$ – тверді розчини на основі моноклінної модифікації La_2O_3 ; R – упорядкована фаза типу перовскиту $LaYO_3$ і $LaYbO_3$; сл. – сліди фази.

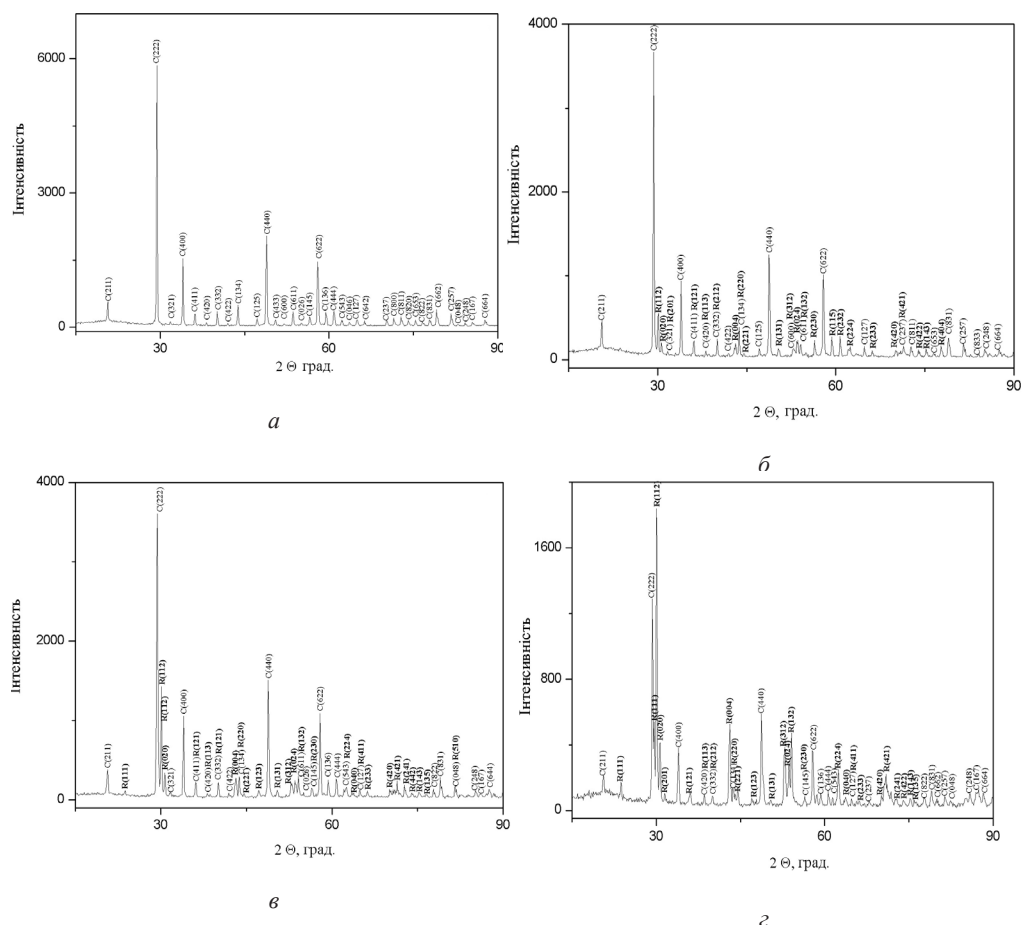


Рис. 4 Дифрактограми зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ після випалу при 1500°C : а – 5 мол. % La_2O_3 –47,5 мол. % Y_2O_3 –47,5 мол. % Yb_2O_3 (C); б – 15 мол. % La_2O_3 –42,5 мол. % Y_2O_3 –42,5 мол. % Yb_2O_3 (C + R); в – 20 мол. % La_2O_3 –40 мол. % Y_2O_3 –40 мол. % Yb_2O_3 (C + R↑); г – 25 мол. % La_2O_3 –37,5 мол. % Y_2O_3 –37,5 мол. % Yb_2O_3 (C + R↑↑).

Упорядкована R фаза присутня у двофазних (R + C, R + A, R + B) і трифазній (R + A + B) областях.

Оксиди ітрію та ітербію утворюють неперервний ряд твердих розчинів на основі C– форми оксидів РЕ. Область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації оксидів ітрію та ітербію має достатньо велику протяжність вздовж сторони концентраційного трикутника, що відповідає подвійній системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$. Границі області гомогенності C– фази проходять відповідно до координат у обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (98–100 мол. % Yb_2O_3) і $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (0–100 мол. % Yb_2O_3).

Область гомогенності твердого розчину на основі гексагональної (A) модифікації оксиду лантану має невелику протяжність. Границя області гомогенності

твердих розчинів на основі $\text{A-La}_2\text{O}_3$ увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду ітербію і проходить відповідно до координат обмежуючих подвійних систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (0–21 мол. % Y_2O_3) і $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (0–9 мол. % Yb_2O_3).

Варто відзначити, що оксид лантану на повітрі гідратується і замість гексагональної фази La_2O_3 у зразках, які містять 100–55 мол. % La_2O_3 при 1500 °C спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду лантану. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,6523$ нм, $c = 0,3855$ нм для чистого $\text{La}(\text{OH})_3$ до $a = 0,6486$ нм, $c = 0,3783$ нм для двофазного зразка (A + R) 55 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}22,5$ мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}22,5$ мол. % Yb_2O_3 .

Вивчено фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів різної протяжності, а також впорядкованої фази типу перовскиту LaYO_3 і LaYbO_3 (R). Найбільшу протяжність мають області гомогенності неперервних твердих розчинів на основі кубічної (C) модифікації оксидів РЗЕ та R фази. Упорядкована R фаза у потрібній системі існує у більш широкому інтервалі концентрацій, ніж у подвійній системі. Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °C характеризується наявністю однієї трифазної (A + B + R), чотирьох однофазних ($\text{A--La}_2\text{O}_3$, $\text{B--La}_2\text{O}_3$, R, $\text{C--Y}_2\text{O}_3$ (Yb_2O_3)) і двофазних (A + B, B + R, C + R, A + R) областей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Progress Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 41. – P. 20–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
2. Sanghera J., Bayya S., Villalobos G., Kim W., Frantz J., Shaw B., Sadowski B., Miklos R., Baker C., Hunt M., Aggarwal I., Kung F. Transparent ceramics for high-energy laser systems // Optical Materials. – 2011. – Vol. 33. – P. 511–518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038>.
3. Boniecki M., Librant Z., Wajler A., Wesolowski W., Weglarz H. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 4517–4524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.028>.
4. Выдрин Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. – М: Энергия, 1980. – 96 с.
5. Prasad N.S., Trivedi S., Kutcher S., Chen–Chia W., Joo–Soo K., Uwe H., Vijay S., Rajendra S. Development of ceramic solid-state laser host materials // Режим доступу: Narasimha.s.prasad@nasa.gov.
6. Chen S., Wu Y. New opportunities for transparent ceramics // Amer.Ceram. Soc. Bull. – 2013. – Vol. 2. – P. 32–37.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ crystal // Solid State Comm. – 2004. – Vol. 132. – P. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>.
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. Crystal growth and spectral properties of $\text{Pr}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ // Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol. 42. – P. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>.
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 reinvestigation of luminescence of d10 metal ions // Mater. Res. Bull. – 2006. – Vol. 41. – P. 724–731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010>.
10. Чудинович О.В., Андриевская Е.Р., Богатырева Ж.Д., Спасенова Л.Н. Взаимодействие оксидов лантана и иттербия при температуре 1500 °C // Современные проблемы физического материаловедения. – Киев, ИПМ НАН Украины. – 2014. № 23. С. 12–23.
11. Хироюки И., Набору И., Хиросу Т., Кацумори Т., Сюндзю С., Йосио С. Материал для уплотнения между керамическими изделиями, керамикой и металлом // Заявка № 58–41766 (Яп.). 1981.
12. Yoshimura M., Rong X.–Z. Various solid solutions in the systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3$ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature // J. Mater. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 16. – P. 1961–1963. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
13. Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов: Монография. – К.: Наук. думка, 2010. – 470 с.

14. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. European Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28, N 12. – P. 2363–2388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>.
15. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400\text{ }^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$) // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17, N 1–2. – P. 172–182. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8).
16. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17 – P. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0).
17. Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В., Зайцева З.А. Взаимодействие оксида лантана с оксидом иттрия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – 22, № 5. – С. 771–774.
18. Berndt V., Maier D., Keller C. New ABO_3 interlanthanide perovskite compounds // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 13, N 1–2. – P. 131–135. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0).
19. Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ at high temperatures // J. Ceram. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 84, N 7. – P. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342.
20. Coutures J., Foex M. Etude a haute temperature du diagrama d'equilibre du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium // J. Solid State Chem. – 1974. – Vol. 11, N 4. – P. 294–300. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80034-4).
21. Wei G.C., Emma T., Rhodes W.H., Horvath S., Harmer M. Analytical microscopy study of phases and fracture in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ alloys // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71, N 10. – P. 820–825. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07529.x>.
22. Rhodes W.H. Controlled transient solid second phase sintering of yttria // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, N 1. – P. 13–17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x>.
23. Müller-Buschbaum Hk., Teske Chr. Zur Kenntnis Kristallstruktur von LaYbO_3 . // Z. Anorg. Allg. Chem., Bd. – 1969. – P. 255–264. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690316>.
24. Muller-Buschbaum Hk. Untersuchung des System $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ // Z. Anorg. Allg. Chem. Bd. – 1969. – P. 249–254. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690315>.
25. Торопов С.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Л.: Наука, 1969. – 822с.
26. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17, N 4. – P. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0).
27. Shannon R.D. Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. – 1976. – Vol. 32, N 5. – P. 751–754. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
28. Андриєвська Е.Р., Зайцева З.А., Шевченко А.В., Лопато Л.М. Взаимодействие оксида европия с оксидом иттрия // Современные достижения в области физического материаловедения. – Киев: ИПМ НАН Украины. – 1995. – С. 126–132.

Стаття надійшла до редакції 06.05.2016

О. В. Чудінович¹, Е. Р. Андриєвська^{1,2}

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України,
ул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна
e-mail: chudinovich_olia@ukr.net

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
проспект Перемоги 37, г. Київ, 03056, Україна

ВЗАЕМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С

Впервые исследованы фазовые равновесия в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов

готовили из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °C. С помощью рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченной фазы перовскита. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток образующихся фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, оксиды лантана, иттрия и итербия.

O. V. Chudinovych¹, E. R. Andrievskaya^{1,2}

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU,

Krzhizhanovsky St. 3, Kiev, 03680, Ukraine

e-mail: chudinovych_olia@ukr.net

²National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute», 37 Peremogi

Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH YTTERBIA AT TEMPERATURE 1500 °C

Phase equilibria in the ternary $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 and 1500 °C. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent components and ordered phases of LaYO_3 (LaYbO_3) were revealed in the system. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined.

Key words: phase equilibria, lanthana, yttria, ytterbia.

REFERENCES

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. *Transparent ceramics: Processing, materials and applications*. Progress in Solid State Chemistry, 2013, vol. 41, pp. 20–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
2. Sanghera J., Bayya S., Villalobos G., Kim W., Frantz J., Shaw B., Sadowski B., Miklos R., Baker C., Hunt M., Aggarwal I., Kung F. *Transparent ceramics for high-energy laser systems*. Optical Materials, 2011, vol. 33, pp. 511–518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038>
3. Boniecki M., Librant Z., Wajler A., Wesolowski W., Weglarz H. *Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature*. Ceramics International, 2012, vol. 38, pp. 4517–4524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.028>
4. Vydryk G.A., Solovyov T.V., Kharitonov F.YA. *Prozrachnaya keramika* [Transparent ceramics] Moscow: Energy, 1980, 96 p. (in Russian).
5. Prasad N.S., Trivedi S., Kutcher S., Chen–Chia W., Joo–Soo K., Uwe H., Vijay S., Rajendra S. *Development of ceramic solid–state laser host materials*. Narasimha.s.prasad@nasa.gov
6. Chen S., Wu Y. *New opportunities for transparent ceramics*. Amer. Ceram. Soc. Bull., 2013, vol. 2, pp. 32–37.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. *Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ crystal*. Solid State Comm., 2004, vol. 132, pp. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. *Crystal growth and spectral properties of $\text{Pr}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$* . Mater. Res. Bull., 2007, vol. 42, pp. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. *Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 reinvestigation of luminescence of d10 metal ions*. Mater. Res. Bull., 2006, vol. 41, pp. 724–731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010>
10. Chudinovych O.V., Andrievskaya E.R., Bohatureva G.D., Spasenova L.N. *Vzaimodeystvie oksidov lantana i itterbiya pri temperature 1500 °C. Modern problems of physical material*. Kiev, IPM National Academy of Sciences of Ukraine, 2014, no 23, pp. 12–23 (in Russian).

11. Hiroyuki A.I., Nabory I., Hyrosy T., Katsumory T., Syundzyu S., Joses S. *Material dlya uplotneniya mejdu keramicheskimi izdeliyami, keramikoy i metallom*. Patent Yap No 58–41766, 1981.
12. Yoshimura M., Rong X.–Z. Various solid solutions in the systems Y_2O_3 – R_2O_3 (R – La, Nd, and Sm) at high temperature. *J. of Mater. Sci. Lett*, 1997, vol. 16, pp. 1961–1963. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
13. Andrievskaya E.R. *Fazovy'e ravnovesiya v sistemah oksidov gafniya, cirkoniya i ittriya s oksidami redkozemel'ny'h e'lementov* [Phase equilibria in systems hafnium oxide, zirconium and yttrium oxides of rare earth elements.] Kiev, Nuykova dymka, 2010, 470 p. (in Russian)
14. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides*. *J. of the European Ceram. Soc*, 2008, vol. 28, no 12, pp. 2363–2388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
15. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide)*. *J. Solid State Chem*, 1976, vol. 17, no 1–2, pp. 172–182. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
16. Coutures J., Sibieude F., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante*. *J. Solid State Chem*, 1976, vol. 17, pp. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
17. Lopato L.M., Nyhmanov B.S., Shevchenko A.V., Zaitseva Z.A. *Vzaimodeystvie oksida lantana s oksidom ittriya*. *Izv. USSR Academy of Sciences. Ino. Materials*, 1986, 22, no 5, pp.771–774 (in Russian).
18. Berndt V., Maier D., Keller C. *New ABO_3 interlanthanide perovskite compounds*. *J. Solid State Chem*, 1975, vol. 13, no 1–2, pp. 131–135. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0)
19. Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. *Phase diagram of the system La_2O_3 – Y_2O_3 at high temperatures*. *J. Ceram. Soc. Japan*, 1976, vol. 84, no 7, pp. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.1950.84.971_342
20. Coutures J., Foex M. *Etude a haute temperature du diagrama d'equilibrie du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium*. *J. Solid State Chem*, 1974, vol. 11, no 4, pp. 294–300. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80034-4)
21. Wei G.C., Emma T., Rhodes W.H., Horvath S., Harmer M. *Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 – La_2O_3 alloys*. *J. Am. Ceram. Soc*, 1988, vol. 71, no 10, pp. 820–825. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07529.x>
22. Rhodes W.H. *Controlled transient solid second phase sintering of yttria*. *J. Am. Ceram. Soc*, 1981, vol. 64, no 1, pp. 13–17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x>
23. Müller-Buschbaum Hk., Teske Chr. *Zur Kenntnis Kristallstruktur von $LaYbO_3$* . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd, 1969, pp. 255–264. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690316>
24. Muller–Buschbaum Hk. *Untersuchung am System La_2O_3 – Yb_2O_3* . *Z. Anorg. Allg. Chem. Bd*, 1969, pp. 249–254. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690315>
25. Toropov S.A., Borzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy' sostoyaniya sistem tugoplavkih oksidov* [State diagrams of refractory oxides] Leningrad, Nauka, 1987, 822 p. (in Russian)
26. Coutures J., Sibieude F., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante*. *J. Solid State Chem*, 1976, vol. 14, pp. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
27. Shannon R.D. *Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallogr. A*, 1976, vol. 32, no 5, pp. 751–754. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
28. Andrievskaya E.R., Zaitseva Z.A., Shevchenko A.V., Lopato L.M. *Vzaimodeystvie oksida evropiya s oksidom ittriya*. Kiev, IPM National Academy of Sciences of Ukraine, 1995, no 23, pp.126–132 (in Russian).

УДК 544.723.21:543.27-43

Р. М. Длубовський¹, Р. Е. Хома^{1,2}

¹Фізико-хімічний інститут захисти оточуючої середовища і людини
МОН України і НАН України, ул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна;
e-mail: eskvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
ул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

ИНДИКАТОРНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В работе описаны основные принципы синтеза гранулированных индикаторных адсорбентов нового поколения с индикацией момента отработки поглотительной емкости. Адсорбенты предназначены для снаряжения фильтров систем подготовки газовых проб газоанализаторов и способны селективно удалять мешающие нормальной работе чувствительных элементов неизмеряемые компоненты анализируемой газовой смеси. Важным отличительным свойством гранул поглотителя является изменение их цвета в процессе поглощения того или иного удаляемого компонента, что фиксируется визуально сквозь прозрачную стенку корпуса фильтра, облегчая решение проблемы своевременной замены адсорбента. В качестве основы для синтеза индикаторных адсорбентов использованы гранулированные макропористые иониты, которые в результате определенной химической модификации приобретали способность селективно извлекать из анализируемых газовых смесей такие мешающие компоненты, как галогены, амины, NH_3 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , HI , HCN , NO_2 , O_3 , SiF_4 , NO .

Ключевые слова: газоанализатор, фильтр, анионит, адсорбент, изменение цвета.

При проведении газового анализа зачастую недостаточная селективность чувствительных элементов газоанализаторов, используемых для контроля состава окружающей среды и параметров технологических процессов промышленного производства, не позволяет с достаточной точностью идентифицировать индивидуальные компоненты в реальной анализируемой газовой смеси.

В таких случаях необходима предварительная подготовка газовой пробы, заключающаяся в пропускании анализируемой газовой смеси через специальные фильтры, селективно удаляющие мешающие компоненты [1-4].

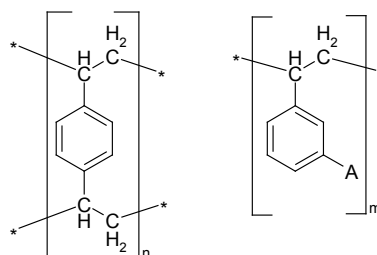
В таких фильтрах мешающие определению измеряемого компонента примеси удаляют путем пропускания анализируемой газовой пробы через слой пористых носителей (силикагель, фарфор, шамот, пемза, стекловата и т.п.), импрегнированных различными химреагентами. Сведения о конструкции и составе поглотителей таких фильтров, используемых в серийных газоанализаторах, весьма ограничены и зачастую противоречивы [5-9]. Опыт эксплуатации показал, что они имеют ряд серьезных недостатков и не полностью удовлетворяют следующим основным требованиям, которые предъявляются к подобного рода устройствам:

- сохранность представительности пробы;
- количественное удаление мешающих примесей;
- постоянство характеристик при работе в широком диапазоне температур, влажности и концентраций измеряемого и удаляемого газов;
- длительное время хранения фильтра;
- надежный контроль за своевременной заменой поглотителя.

Последнее требование обусловлено тем, что концентрация мешающих примесей в реальных анализируемых газовых смесях практически никогда неизвестна, так что определение момента замены отработанных поглотителей в таких фильтрах представляет собой определенные трудности.

Нами разработаны адсорбенты нового поколения, удовлетворяющие вышеуказанным требованиям и обладающие рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными: они обладают большей поглотительной способностью, не отравляются парами воды, работают в широком диапазоне значений температур и влажности анализируемых газовых смесей, не токсичны. Еще одним важным отличием является свойство гранул поглотителя изменять свой первоначальный цвет в процессе поглощения того или иного удаляемого газа.

Индикаторные свойства указанных адсорбентов связаны с наличием четкого цветового перехода, обусловленного образованием окрашенных продуктов реакции при поглощении мешающих примесей активными центрами. Этот переход легко фиксируется визуально сквозь прозрачную стенку корпуса фильтра в любой момент времени эксплуатации адсорбента, что значительно облегчает решение вопроса его своевременной замены. Основой для таких поглотителей являются пористые сополимеры стирола и дивинилбензола – так называемые иониты, которые благодаря наличию макро- и мезопор в своей структуре обладают достаточно развитой удельной поверхностью. В отличие от неполярных гидрофобных сорбентов типа полисорбов, хромосорбов и поропаков, имеющих аналогичное строение, иониты содержат в своей структуре ионогенные активные функциональные группы различной природы:



где: А – функциональная группа

Для придания необходимых хемосорбционных и колористических свойств функциональные группы ионитов подвергались химической модификации, в процессе которой в их состав вводились легко окисляемые в газовой фазе неорганические анионы, ионы переходных металлов, органические кислотнo-основные индикаторы и другие соединения, вступающие в реакции окисления-восстановления, комплексообразования, солеобразования и нейтрализации, сопровождающиеся изменением цвета гранул адсорбента.

Для синтеза индикаторных адсорбентов были использованы два типа макропористых анионитов: сильноосновный анионит АВ-17П и слабоосновный анионит марки АН-511 [9]. Основные характеристики ионитов приведены в табл. 1.

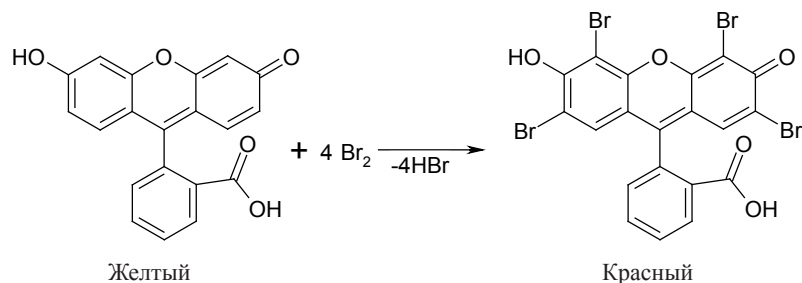
Таблица 1

Основные характеристики макропористых анионитов

Марка анионита	COE* по 0,1н HCl, (ммоль/г)	Средний радиус пор, (А)	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор см ³ /г	Диаметр гранул, мм
АН-511	4,9	90	78	0,36	0,55-1,5
АВ-17П	2,1	55	44	0,25	0,35-1,2

*COE – статическая обменная емкость

Анионит АВ-17П в качестве ионогенных активных групп содержит триметиламмониевые основания следующего строения: $-\text{[N(CH}_3\text{)]}^+\text{OH}^-$. Анион гидроксила в функциональной группе анионита является подвижным и в растворе путем соответствующей обработки может быть заменен на другие анионы. Например, при введении в состав активного центра анионов-восстановителей (I^- и Br^-) сорбент приобретает способность эффективно улавливать газы и пары, обладающие окислительными свойствами, такие как озон, фтор, диоксид азота, хлор, бром, йод. Анионы (I^- и Br^-) окисляются до свободного состояния, при этом гранулы изменяют свой первоначальный белый цвет на коричневый за счет образования полигалогенидных комплексов, остающихся в фазе ионита. Для усиления контрастности цветового перехода на поверхности гранул ионита могут быть иммобилизованы органические соединения, резко изменяющие свой цвет при взаимодействии с продуктами реакций, например, при поглощении хлора бромидной формой анионита, выделяющийся молекулярный бром взаимодействует с молекулами флуоресцеина, иммобилизованного на внешней поверхности гранул адсорбента, образуя тетрабромфлуоресцеин:

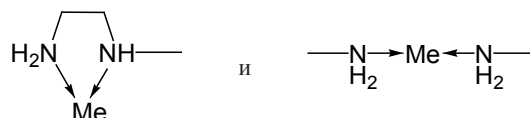


Путем введения в состав активного центра анионов-окислителей (BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) получены адсорбенты, эффективно поглощающие газы, обладающие электронодонорными свойствами, такие как диоксид серы и окись азота и образующие при этом цветные продукты реакции. Дополнительная обработка поверхности гранул кислотно-основным индикатором, имеющим интервал перехода pH 3-4, например метилоранжем, позволяет резко увеличить контрастность изменения цвета за счет образования кислых продуктов реакции (HI , HBr). Колебания относительной влажности анализируемой газовой смеси практически не оказывают влияние на эксплуатационные характеристики таких поглотителей, так как присутствие паров воды не только не мешает, а наоборот, способствует протеканию диффузионных и массообменных процессов за счет гидратации активных групп и увеличения кон-

формационной подвижности цепей полимерной матрицы ионита, при этом гранулы не слипаются, оставаясь сухими, что дает существенное преимущество по сравнению с традиционными поглотителями.

Анионит АН-511 в качестве ионоогенных групп содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы ($=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $\equiv\text{N}$), входящие в состав остатков диэтилентриамин. Электронодонорные атомы азота этих аминогрупп способны к протонированию с участием так называемой «свободной» воды [10, 11], что позволяет поглощать такие кислые газы, как диоксиды серы и азота, хлорид, фторид и цианид водорода, тетрафторид кремния, а также галогены. Имобилизация на поверхности гранул анионита депротонированных форм таких кислотно-основных индикаторов, как бромтимоловый синий, метилоранж, тропеолин, ализарин и ряда других, интервал перехода окраски которых находится в диапазоне рН от 6,0 до 8,5, позволяет получить отчетливую индикацию обработки сорбентов в широком диапазоне значений величин относительной влажности и концентрации газовых смесей.

Функциональные группы анионита АН-511, обладая электронодонорными свойствами, при взаимодействии с солями переходных металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) образуют координационные соединения (комплекситы) следующего строения [12]:



Ионы переходных металлов в таких соединениях остаются реакционноспособными и могут вступать в различные химические реакции, что позволило использовать комплекситы в качестве индикаторных селективных и групповых поглотителей различных газов. Так, к примеру, кобальтсодержащий анионит эффективно адсорбирует аммиак и амины из газовой фазы с образованием аминок комплексов, окрашенных в коричневый цвет, а медьсодержащий анионит поглощает газообразный H_2S с образованием черного сульфида меди. Номенклатура разработанных селективных индикаторных адсорбентов приведена в табл. 2.

В заключение необходимо отметить, что вопрос о применимости адсорбентов в системе подготовки газовой пробы того или иного газоанализатора должен рассматриваться отдельно в каждом конкретном случае, и зависит от диапазона концентраций измеряемого и удаляемого компонентов, объема пробы, допускаемой погрешности и ряда других факторов, влияние которых требует дополнительного исследования.

Таблица 2

Основные характеристики индикаторных адсорбентов

Марка	Активная группа	Противо-ион	Химическая реакция	Поглощаемые газы	Анализируемые газы	Динамическая активность, мг/г	Цвет	
							До отработки	После отработки
AB-17П	$-\text{[N(CH}_3\text{)]}^+$	Br^- и I^-	$2\text{Br}^- \xrightarrow{-2e} \text{Br}_2$ $2\text{I}^- \xrightarrow{-2e} \text{I}_2$	$\text{Cl}_2, \text{F}_2, \text{I}_2,$ NO_2, O_3	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2,$ $\text{O}_2, \text{NO}, \text{C}_n\text{H}_m$	45-55	желтый*	красный коричн.
		BrO_3^-	$\text{Br}^{+5} \xrightarrow{+6e} \text{Br}^-$	SO_2, NO	$\text{NO}_2, \text{CO}, \text{CO}_2,$ $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{C}_n\text{H}_m$	28-35	желтый** белый желтый	красный коричн. зеленый
		IO_3^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{I}^{+5} \xrightarrow{+10e} \text{I}_2$ $\text{Cr}^{+6} \xrightarrow{+3e} \text{Cr}^{+3}$					
AH-51П	$\equiv \text{N}$ $=\text{NH}$ $-\text{NH}_2$	Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$	$\text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3,$ $\text{SO}_2, \text{HCl}, \text{Cl}_2,$ амины	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2,$ $\text{NO}, \text{C}_n\text{H}_m$	30-40	голубой голубой голубой	черный синий желтый
		Co^{2+}	$\text{Co}^{2+} + n\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	$\text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{O},$ HCl, Cl_2	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2,$ $\text{NO}, \text{C}_n\text{H}_m$	35-45	розов.	коричн.
		H_2O	$2\text{Am} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{AmH})_2\text{SO}_3$ $\text{Am} + \text{HCl} = \text{AmHCl}$	$\text{HCl}, \text{HF}, \text{HI},$ $\text{SiF}_4, \text{SO}_2,$ $\text{NO}_2,$ Cl_2, HCN	$\text{NH}_3, \text{CO}, \text{CO}_2,$ $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO},$ $\text{H}_2\text{S}, \text{C}_n\text{H}_m$	70-120	голубой***	желтый

* – Сорбент обработан флуоресцеином

** – Сорбент обработан метилоранжем

*** – Сорбент обработан бромтимоловым синим

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Jimnez I., Villa A., Calveras A.C., Morante J.R. Gas-sensing properties of catalytically modified WO_3 with copper and vanadium for NH_3 detection // IEEE Sensors Journal. – 2005. – Vol. 5, No 3. – P. 385 – 391. <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2005.846175>
2. Bugayova M.E., Koval V.M., Lashkarev G.V., Lazorenko V.I., Karpina V.A., Khranovskyyet V.D. The gas sensors based on zinc oxide (The review) // Sensor electronics and microsystem technology. – 2005. – No 3. – P. 34-42.
3. Rouchet R., Rosini S., Vitter G., Siebert E. Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole // Sensors and Actuators B. – 2001. – Vol. 76, No 1-3. – P. 610-616. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00655-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00655-4)
4. Кац Б.М., Длубовський Р.М. Особенности пробоподготовки при сенсорном анализе топочных газов // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2006. – № 4. – С. 61-66.
5. Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. Сенсоры в контрольно-измерительной технике. – К.: Техника, 1991. – 175 с.
6. Беккер А.А., Агаев Т.Б. Охрана и контроль загрязнения природной среды. – Ленинград: Гидрометеоздат, 1989. – 286 с.
7. Каловода Р., Зыка Я., Штулик К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
8. Агасян П.К. Методы определения газообразных загрязнений в атмосфере. – М.: Наука, 1979. – 263 с.
9. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. – М.: Химия, 1991. – 368 с.
10. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 64–68.
11. Эннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Хемосорбция оксида серы(IV). // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
12. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы) – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Стаття надійшла до редакції 03.04.2016

Р. М. Длубовський¹, Р. Є. Хома^{1,2}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна;
e-mail: eksvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: rek@onu.edu.ua

ІНДИКАТОРНІ АДСОРБЕНТИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОСПРОМОЖНИХ ПОЛІМЕРІВ

У роботі описані основні принципи синтезу гранульованих індикаторних адсорбентів нового покоління з індикацією моменту відпрацювання поглинальної ємності. Адсорбенти призначені для спорядження фільтрів систем підготовки газових проб газоаналізаторів та здатні селективно видаляти компоненти аналізованої газової суміші що заважають нормальній роботі чутливих елементів. Важливою відмінною властивістю гранул адсорбентів є зміна їх забарвлення у процесі поглинання того або іншого компонента, який видаляється, що фіксується візуально крізь прозору стінку корпусу фільтра, полегшуючи рішення проблеми своєчасної заміни адсорбенту. Як основа для синтезу індикаторних адсорбентів були використані гранульовані макропористі аніоніти, які в результаті певної хімічної модифікації набували здатності селективно поглинати з аналізованих газових сумішей такі заважаючі компоненти, як галогени, NH_3 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , HI , HCN , NO_2 , O_3 , SiF_4 , NO .

Ключові слова: газоаналізатор, фільтр, аніоніт, адсорбент, зміна забарвлення

R. M. Dlubovskiy¹, R. E. Khoma^{1,2}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: eksvar@ukr.net

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: rek@onu.edu.ua

INDICATING ADSORBENTS BASED ON THE REACTIVE POLYMERS

Summary

The basic principles of synthesis of granulated indicator adsorbents of the new generation with a visual determination of the moment of the operation end are described in the present paper. Adsorbents are designed to equip the gas analyzers filter systems. They are able selectively remove from the gas mixture components complicating the normal operation of sensitive elements. The important feature of the adsorbents is their color change in the absorption process that is fixed visually through the transparent wall of the filter. Thanks to this important quality it is easily possible to determine the time of replacement of the adsorbent in the filter. We used granular macroporous ion exchangers as a basis for the creation of such adsorbents. As a result of specific chemical modification these adsorbents can selectively extract from the analyzed gas mixtures such interfering components as halogens, amines, NH_3 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , HI , HCN , NO_2 , O_3 , SiF_4 and NO .

Keywords: analyzer, filter, anion exchange, adsorbent, color change

REFERENCES

1. Jimnez I., Villa A., Calveras A.C., Morante J.R. *Gas-sensing properties of catalytically modified WO_3 with copper and vanadium for NH_3 detection* IEEE Sensors Journal., 2005, vol. 5, no 3, pp. 385 – 391. <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2005.846175>
2. Bugayova M.E., Koval V.M., Lashkarev G.V., Lazorenko V.I., Karpina V.A., Khranovskyyet V.D. *The gas sensors based on zinc oxide (The review)* Sensor electronics and microsystem technology, 2005, no 3, pp. 34-42.
3. Rouchet R., Rosini S., Vitter G., Siebert E. *Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole* Sensors and Actuators B., 2001, vol. 76, no 1-3, pp. 610-616. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00655-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00655-4)
4. Кац Б.М., Длубовский Р.М. *Samples preparation features under fuel gas sensor analysis* Sensor Electronics and Microsystem Technologies., 2006, no 4, pp. 61-66.
5. Talanchuk P.M., Golubkov S.P., Maslov V.P. *Sensory v kontrol'no-izmeritel'noj tekhnike* [Sensors in Control and Measuring Equipment]. Kiev, Tekhnika, 1991, 175 p. (in Russian).
6. Becker A.A., Agaev T.B. *Ohrana i kontrol' zagryazneniya prirodnoy sredy*. [Natural Environmental Protection and Pollution Control]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1989, 286 p. (in Russian).
7. Kalvoda R. *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. New York, Plenum Press, 1987, 237 p.
8. Agasjan P.K. *Metody opredeleniya gazoobraznykh zagryaznenij v atmosfere*. Moscow, Nauka, 1979, 263 p. (in Russian).
9. Murav'eva S.I., Bukovskij M.I., Prohorova E.K. *Rukovodstvo po kontrolju vrednykh veshchestv v vozduhe rabochej zony*. Moscow, Himija, 1991, 368 p. (in Russian).
10. Ennan A.A., Baidenko V.I. *As to the mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. 1. Role of water* Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2005, no 6, pp. 64–68. (in Russian).
11. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of sulfur dioxide by polyethylenepolyamine impregnated fibrous materials. 2. The study of water vapor influence on preadsorption SO_2 chemisorption by fibrous materials* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian).
12. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazuyushchie ionity (kompleksity)* [Complexing Ion Exchangers]. Moscow, Khimiya, 1980, 336 p. (in Russian).

УДК 541.136

К. О. Федорук, І. М. Іваненко, І. М. Астрелін, А. П. Бурмак

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
хіміко-технологічний факультет, кафедра технології неорганічних речовин та
загальної хімічної технології, проспект Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна, e-mail:
ekaterinafedoruk@ukr.net

ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ Ni-, Co-ШПІНЕЛЕЙ

Досліджено структурно-адсорбційні та електрокаталітичні властивості нікол-кобальтових шпінелей, синтезованих методом співосадження $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ за різних умов: рН, вид осаджувача (NaOH , NH_4OH), тривалість старіння зразків шпінелей. Вперше встановлено функціональний вплив умов синтезу на структурно-адсорбційні та електрокаталітичні властивості одержаних зразків шпінелей.

Ключові слова: Ni-, Co-шпінелі, метод співосадження, електрокаталізатор, питома площа поверхні, кінетика каталітичного розкладання.

Електрокаталітичні процеси знайшли широке застосування при отриманні хімічних та фармацевтичних продуктів і є основою функціонування різних електрохімічних приладів. На сьогоднішній день актуальність таких процесів зростає у зв'язку з розробкою ресурсозберігаючих та екологічно безпечних джерел струму. Прогрес у розвитку електрохімічної енергетики значною мірою визначається саме успіхами в розробці активних і стабільних наноматеріалів для електродних мас та каталізаторів паливних елементів.

Нанорозмірні зразки Ni-, Co-шпінелей як одних з перспективних електрокаталізаторів отримують у вигляді мікросмуг, мікросфер, нанопластівців, нанопорошку, нановолокон тощо. При цьому використовують методи електропрядіння при змішуванні гексагідратів нітратів ніколю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з етанолом та полівінілпіролідом [1, 2] з подальшим відділенням конденсату і додаванням до розчину хлоридів кобальту та ніколю гуанідину карбонату в якості легуючої домішки [3]. Ni-, Co-шпінелі можна з різним успіхом отримати мікрохвильовим методом з використанням прекурсорів гексагідратів нітратів ніколю та кобальту та з додаванням броміду цетримонію [4], методом співосадження хлоридів ніколю та кобальту карбамідом [5], золь-гель методом з використанням гексагідратів нітратів ніколю і кобальту та гідрокарбонату амонію NH_4HCO_3 [6].

Відомо, що Ni-, Co-шпінелі у вигляді мікросмуг можуть проявляти суперпарамагнітні властивості завдяки неупорядкованому розташуванню спінів на поверхні часточок [2], а при використанні електроду $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}/\text{Ni}$ значення електрохімічного струму під час розкладання H_2O_2 відповідає такому діапазону потенціалів, при якому спостерігається розкладання H_2O_2 на платиновому, золотому та срібному електродах в кислому, нейтральному та лужному середовищах [6]. Зразки шпінелей NiCo_2O_4 також проявляють високу каталітичну активність в реакції відновлення молекулярного кисню, що можна пояснити наявністю вакантних ненасичених валентностей на поверхні шпінелі [7]. Електрохімічна комірка з літійовими електродами визначення, порівняння і робочим електродом одночасно з нанесеною шпінеллю NiCo_2O_4 має високу ємність відновлення NiCo_2O_4 , що підтверджує великий потенціал використання NiCo_2O_4 в якості високопористих анодних мате-

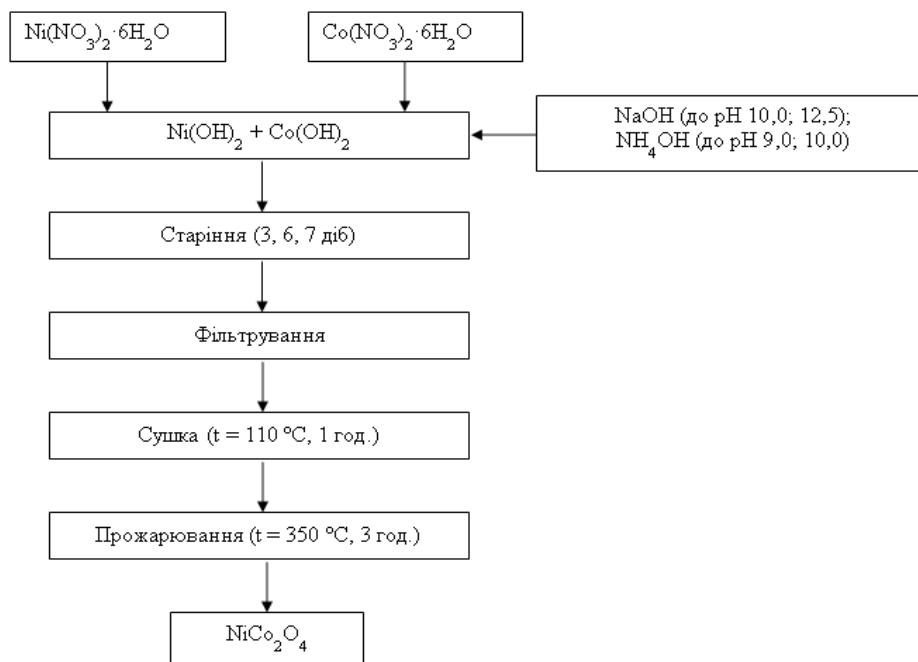
ріалів в літій-йонних батареях [8]. NiCo_2O_4 у вигляді нанокompозиту $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ є перспективним матеріалом для його використання як сенсору для визначення глюкози [9]. Проте далеко не всі синтезовані нікол-кобальтові шпінелі вдається одержувати з розвинутою поверхнею, і, отже, з достатньо високою електрокаталітичною активністю.

Отже, створення електрокаталізаторів на основі Ni-, Co-шпінелі з розвинутою площею поверхні та високою електрокаталітичною активністю є актуальною науковою і практичною задачею. Метою представленої роботи є підвищення ефективності електрокаталізаторів на основі нанорозмірних Ni-, Co-шпінелей шляхом визначення і застосування раціональних параметрів їх синтезу з досягненням необхідної якості продуктів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу Ni-, Co-шпінелі складу NiCo_2O_4 було запропоновано метод співосадження нітратів вихідних металів (схема 1).

Схема 1



На першій стадії синтезу готували насичені розчини гексагідратів нітратів ніколю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ концентрацій 0,83 моль/дм³ та 0,41 моль/дм³, відповідно, для отримання шпінелі стехіометричного складу NiCo_2O_4 .

Далі змішували по 75 см³ розчинів $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для отримання чотирьох сумішей, в дві з яких доливали розчин NaOH і доводили pH до зна-

чень 12,5 та 10,0, а в інші дві – NH_4OH , але рН при цьому доводили до значень 10,0 та 9,0. Отримані суміші перемішували протягом 40 хв., після чого осад розділяли на 3 рівні частини і лишали на старіння впродовж 3, 6 та 7 діб.

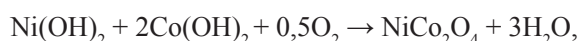
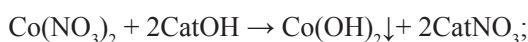
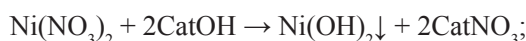
Після старіння осад відфільтровували на лійці Бюхнера та висушували в сушильній шафі впродовж 1 год. за температури 110°C , а потім прожарювали у муфельній печі за 350°C протягом 3 год. Таким чином, було отримано 4 серії зразків, по 3 зразки у кожній, умови синтезу яких представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу досліджуваних зразків шпінелей

Позначення зразку	Осаджувач	рН	Тривалість старіння, діб
1.1	NaOH	12,5	3
1.2	NaOH	12,5	6
1.3	NaOH	12,5	7
2.1	NaOH	10,0	3
2.2	NaOH	10,0	6
2.3	NaOH	10,0	7
3.1	NH_4OH	10,0	3
3.2	NH_4OH	10,0	6
3.3	NH_4OH	10,0	7
4.1	NH_4OH	9,0	3
4.2	NH_4OH	9,0	6
4.3	NH_4OH	9,0	7

Нижче наведені рівняння, що описують хімізм перетворень під час синтезу з використанням осаджувача NaOH та NH_4OH :



де Cat – Na^+ або NH_4^+ .

Фазовий склад одержаних зразків досліджували на дифрактометрі Rigaku Ultima IV у мідному Cu K_α випромінюванні ($\lambda = 0,154184$ нм) зі швидкістю $0,02$ град/с при напрузі 40 кВ та силі струму 40 мА, після чого розраховували ширину піків на дифрактограмах на половині висоти за допомогою програми Origin 6.1. За формулами Уоррена та Шеррера визначали розміри кристалітів синтезованих шпінелей.

Визначення питомої площі поверхні Ni-, Co-шпінелей ($S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) проводили екскаторним методом за адсорбцією пари бензолу у статичних умовах. Після досягнення рівноваги $S_{\text{пит}}$ розраховували за наступною формулою:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot S_0,$$

де a_m – ємність моношару, моль/г;

N_A – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

S_0 – площа поверхні, яку займає одна молекула бензолу ($39 \cdot 10^{-20}$ м²).

Електрокаталітичні властивості отриманих зразків визначали за рідиннофазною окисно-відновною реакцією розкладання пероксиду водню. Для цього на волюмометричній установці фіксували об'єм кисню, що виділяється при контактуванні лужного розчину H_2O_2 з точною наважкою досліджуваного зразку.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

На рис. 2 у вигляді дифрактограм представлені результати рентгено-фазового аналізу двох з отриманих зразків, на яких присутні всі значимі піки $NiCo_2O_4$ згідно стандартної картотеки JCPDS (картка № 00-020-0781). Більше того, в отриманих зразках не виявлено слідів простих оксидів, ні NiO , ні Co_3O_4 , що дозволяє ідентифікувати отримані зразки як $NiCo_2O_4$.

В усіх зразків, отриманих при осадженні $NaOH$ (рис. 2, а), окрім значимих піків $NiCo_2O_4$, присутній пік, що відповідає натрію (картка 01-071-4606), на відміну від зразків, отриманих осадженням NH_4OH (рис. 2, б), в яких присутня лише чиста фаза шпінелі $NiCo_2O_4$.

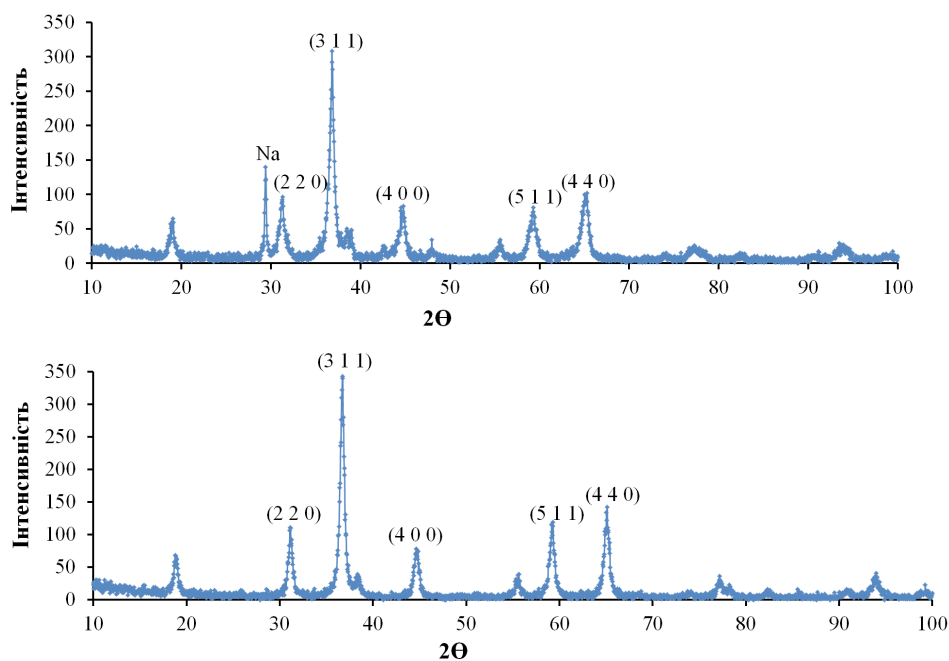


Рис. 2 Дифрактограми зразків № 2.1 (а) та № 4.2 (б).

За даними отриманих дифрактограм були розраховані розміри (d , нм) кристалітів синтезованих зразків. Результати цього розрахунку представлені у вигляді гістограм на рис. 3, з яких видно, що при осадженні $NaOH$ (рис. 3, а) розміри часточок не мають чіткої залежності від рН синтезу та тривалості старіння, що пояснюється, на нашу думку, наявністю натрію в слідових кількостях у синтезованих

зразках. Важливо, що розміри всіх кристалітів, отриманих осадженням NaOH, не перевищують десятків нанометрів.

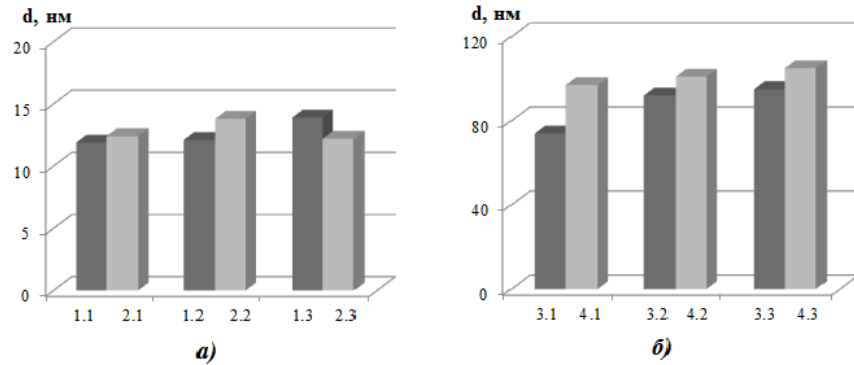


Рис. 3 Розмір кристалітів зразків (позначення в табл. 1) Ni-, Co-шпінелей, отриманих з використанням осаджувача NaOH (а) та NH_4OH (б).

При осадженні NH_4OH (рис. 3, б) утворились більш крупні часточки (до 100 нм), причому прослідковується чітка залежність від тривалості старіння (зі збільшенням якого від 3 до 7 діб розмір часточок зростає) та від рН синтезу – з наближенням рН до нейтрального спостерігається збільшення розмірів кристалітів Ni-, Co-шпінелей.

Результати визначення питомої площі поверхні досліджуваних зразків представлені на рис. 4.

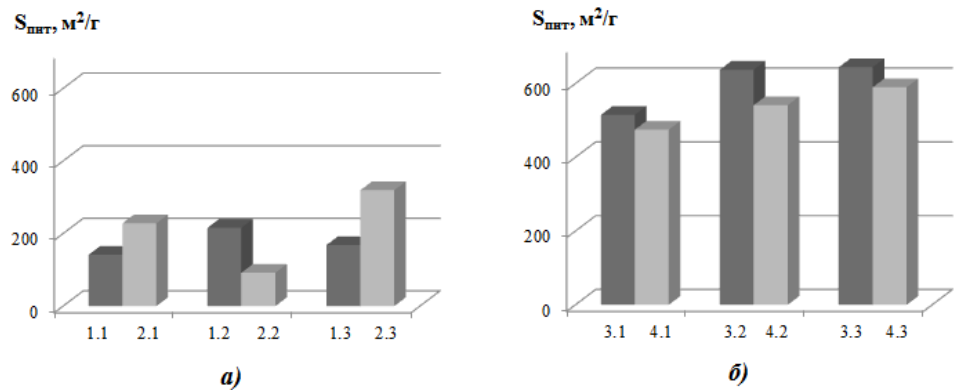


Рис. 4 Питомі площі поверхні зразків шпінелей, отриманих з використанням осаджувача NaOH (а) та NH_4OH (б).

При використанні осаджувача NaOH та рН синтезу 10,0 першої серії (рис. 4, а) отримали зразки з близькими значеннями питомої площі поверхні: від 140 до 215 m^2/g ; шпінелі, синтезовані осадженням NaOH при рН 12,5 (друга серія), мають більшу дисперсію питомої площі поверхні: від 92 до 320 m^2/g , що свідчить про відсутність закономірностей, які пов'язували би умови проведення синтезу зразків Ni-, Co-шпінелей, осаджених NaOH з їх площею поверхні.

Значення питомої площі поверхні Ni-, Со-шпінелей, отриманих осадженням NH_4OH (рис. 4, б), мають яскраво виражену залежність від змінних умов синтезу (рН та тривалість старіння), та надійно корелюються з відповідними розмірами кристалітів: при зменшенні розмірів часточок їх питома площа поверхні збільшується і навпаки.

Результати електрокаталітичних досліджень Ni-, Со-шпінелей представлені на рис. 5-6 у вигляді залежностей ступеня розкладання пероксиду водню від часу його контактування зі зразками.

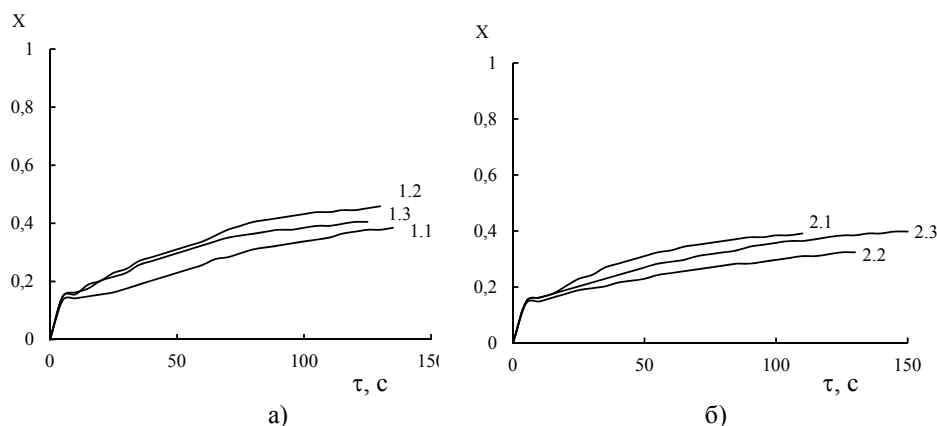


Рис. 5 Залежність ступеня розкладання пероксиду водню від часу контактування з Ni-, Со-шпінелями, осадженими NaOH за рН 12,5 (а) та за рН 10,0 (б).

Залежності ступеня розкладання пероксиду водню від тривалості контакту зі шпінелями, синтезованими з використанням NaOH (рис. 5, а, б), свідчать про відсутність впливу умов синтезу (рН та тривалість старіння) на каталітичну активність зразків, тому ступінь розкладання пероксиду водню для всіх шести зразків, досягнутий за час експерименту (135 с), становить приблизно 40%.

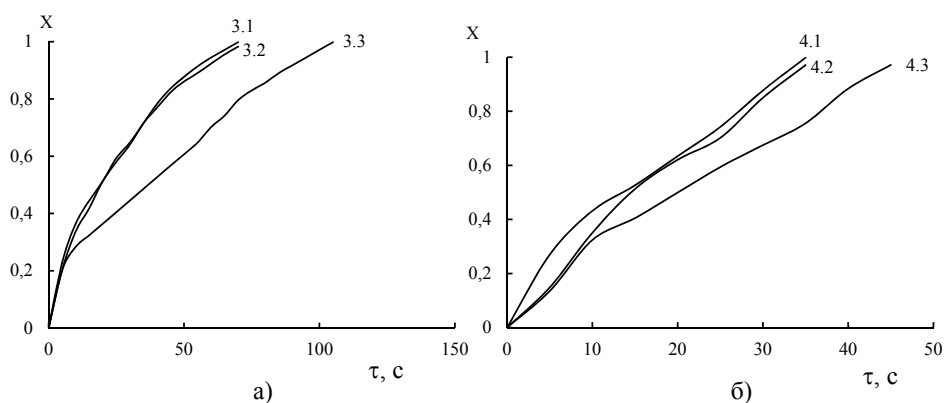


Рис. 6 Залежність ступеня розкладання пероксиду водню від часу контактування з Ni-, Со-шпінелями, осадженими NH_4OH за рН 10,0 (а) та за рН 9,0 (б).

Серії шпінелей, осаджених NH_4OH , проявляють більшу активність у порівнянні з осадженими NaOH та повністю розкладають пероксид водню за значно менший час експерименту (рис. 6). Причому за нижчого значення pH 9,0 (рис. 6, б) отримали зразки, які проявляють вищу активність у порівнянні зі зразками, отриманими за pH 10,0 (рис. 6, а); ступінь розкладання пероксиду водню вже за 45 с контактування з шпінелями четвертої серії становить 100%.

За експериментальними даними, отриманими при вимірюванні електрокаталітичної активності Ni -, Co -шпінелей на волноометричній установці, були розраховані середні значення констант швидкості процесу розкладання пероксиду водню за участі синтезованих зразків, що представлені у вигляді гістограм на рис. 7.

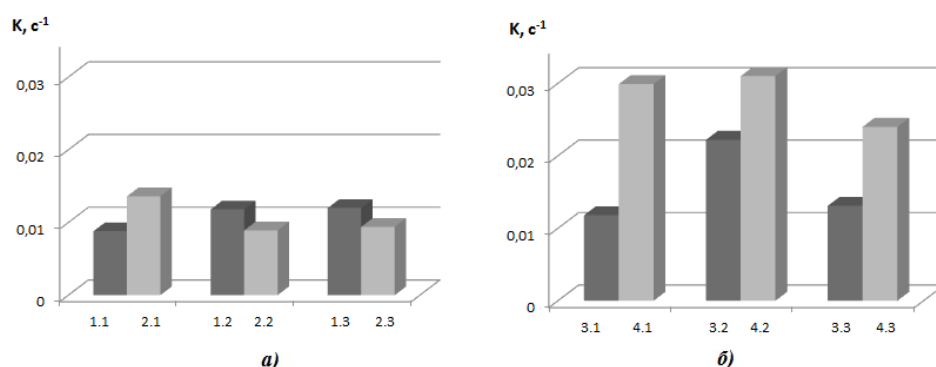


Рис 7 Середні значення констант швидкості реакції розкладання пероксиду водню при контактуванні з Ni -, Co -шпінелями, осадженими NaOH (а) та NH_4OH (б).

Константи швидкості процесу розкладання розчину пероксиду водню шпінелями, осадженими NaOH (рис. 7, а), мають співрозмірні значення для обох серій, при цьому найбільше значення константи швидкості відповідає зразку 2.1, осадженому при pH 10,0 та тривалості старіння 3 доби, що вказує на його найбільшу активність у досліджуваній реакції. При порівнянні середніх значень констант для шпінелей, осаджених NH_4OH (рис. 7, б), результати також виявили подібні закономірності: найбільші значення константи швидкості процесу розкладання відповідають зразкам 3.2 та 4.2, осадженим при pH 10,0 та 9,0, відповідно, і за тривалості старіння протягом 6 діб.

ВИСНОВКИ

В роботі представлені результати досліджень з синтезу Ni -, Co -шпінелей і виявлення безперечного впливу умов синтезу на структурні властивості отримуваних шпінелей. Доведено їх залежність не тільки від pH синтезу, а й від тривалості старіння. Визначено, що всі синтезовані Ni -, Co -шпінелі, отримані методом співосадження нітратів, мають часточки нанодисперсного розміру та розвинену площу поверхні, що є необхідною умовою при створенні на їх основі нових електродних матеріалів та електрокаталізаторів паливних елементів.

Встановлено, що при використанні осаджувача натрія (I) гідроксиду в методі співосадження нітратів Ni (II) і Co (II) отримуються нанодисперсні порошки з розміром кристалітів в діапазоні від 12 до 14 нм. При осадженні розчином амонію

гідроксиду (в аналогічному методі отримання) також формуються нанодисперсні часточки, проте з більшим розміром кристалітів: від 74 до 105 нм.

При дослідженні електрокаталітичної активності синтезованих зразків встановлено, що для першої та другої серії шпінелей, синтезованих за рН 12,5 та 10,0 відповідно і осаджених натрієм (I) гідроксидом, каталітична активність є приблизно однаковою. За час експерименту ступінь розкладання пероксиду водню для всіх нікол-кобальтових шпінелей, осаджених натрієм (I) гідроксидом, складає 40%. При проведенні аналогічних досліджень для третьої та четвертої серій зразків, осаджених розчином амонію гідроксиду, помітним є вплив рН синтезу: шпінелі, отримані за рН 9,0, є активнішими і повністю розкладають пероксид водню за 45 с експерименту. Це вказує на те, що при наближенні рН до нейтрального активність Ni-, Со-шпінелей збільшується. Важливим також є вплив тривалості старіння шпінелей на їх активність в реакції розкладання пероксиду водню: виявлено, що при збільшенні тривалості старіння від 3 до 7 діб активність Ni-, Со-шпінелей зменшується і це пояснюється рекристалізацією осаду, внаслідок чого кількість активних центрів на поверхні зразків зменшується.

Підсумовуючи всі експериментальні дані необхідно зазначити, що нікол-кобальтові шпінелі, синтезовані з використанням NH_4OH , мають більший розмір кристалітів, більш розвинену площу поверхні, і виявляють значно вищу електрокаталітичну активність в процесі розкладання H_2O_2 , у порівнянні зі зразками, осадженими NaOH, причому серед всіх дванадцяти зразків найбільшу каталітичну активність виявив зразок 4.1, осаджений NH_4OH за рН 9,0 з тривалістю старіння 3 доби. Значно нижча каталітична активність зразків, осаджених NaOH, на нашу думку, пояснюється інгібуючою дією натрію, який формується в результаті термічної обробки напівпродукту, що містить NaOH у слідових кількостях.

ЛІТЕРАТУРА

1. Федорченко И. М. Энциклопедия неорганических материалов. – К., 1977. – С. 750-753.
2. Fu-Liang Z., Jing-Xin Z., Yong-Liang C., Hai-Bao L., Xing-Bin Y. Magnetic and electrochemical properties of NiCo_2O_4 microbelts fabricated by electrospinning // *Acta Phys. – Chim. Sin.* – 2012. – Vol. 28, No 12 – P. 2874-2878. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB201209063>
3. Amirthavalli R., Radha G., Nataraj D. Morphology controlled hexagonal nanoflakes of spinel NiCo_2O_4 using ethylene glycol // *Sri Vasavi College, Erode.* – 2014. – P. 131-134
4. Anandha Babu G., Ravi G., Hayakawa Y. Surfactant assisted growth and optical studies of NiCo_2O_4 nanostructures through microwave heating method // *Intern. J. Scien. Engineer. Appl.* – 2013. – P. 17-20. <http://dx.doi.org/10.7753/IJSEANCRTAM01.1005>
5. Jadhav H.S., Kalubarme R.S., Park Choong-Nyeon, Park Chan-Jin Facile and cost effective synthesis of mesoporous spinel NiCo_2O_4 as an anode for high lithium storage capacity // *The Royal Soc. Chem.* – 2014. – Vol. 6, No 17 – P. 150-155. <http://dx.doi.org/10.1039/c4nr02183e>
6. Yin-Yi G., Dian-Xue C., Gui-Ling W., Cui-Lei Y. Catalytic Behavior of NiCo_2O_4 for H_2O_2 Electroreduction in Alkaline Medium // *Acta Phys. Chim. Sin.* – 2010. – Vol. 26, No 1. – P. 29-33. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB20100102>
7. Su Y., Xu Q., Chen G., Cheng H., Li N., Liu Z. One dimensionally spinel NiCo_2O_4 nanowire arrays: facile synthesis, water oxidation, and magnetic properties // *Electroch. Acta.* – 2015. – Vol. 174. – P. 1216–1224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.092>
8. Li J., Xiong S., Liu Y., Ju Z., Qian Y. High Electrochemical Performance of Monodisperse NiCo_2O_4 Mesoporous Microspheres as an Anode Material for Li-Ion Batteries // *American Chem. Soc. Publ.* – 2013. – Vol. 5, No 3. – P. 981-988. <http://dx.doi.org/10.1021/am3026294>
9. Hussain M., Ibupoto Z., Abbasi M.A., Liu X., Nur O., Willander M. Synthesis of Three Dimensional Nickel Cobalt Oxide Nanoneedles on Nickel Foam, Their Characterization and Glucose Sensing Application // *Sensors.* – 2014. – Vol. 14, No 3. – P. 5416-5424. <http://dx.doi.org/10.3390/s140305415>

Стаття надійшла до редакції 28.05.2016

Е. А. Федорук, І. Н. Іваненко, І. М. Астрелін, А. П. Бурмак

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», химико-технологический факультет, кафедра технологии неорганических веществ и общей неорганической технологии, проспект Победы 37, г. Киев, 03056, Украина, e-mail: ekaterinafedoruk@ukr.net

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ, ОСНОВАННЫЕ НА Ni-, Co-ШПИНЕЛЯХ

Исследованы структурно-адсорбционные и электрокаталитические свойства никель-кобальтовых шпинелей, синтезированных методом соосаждения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при разных условиях: pH, вид осадителя (NaOH , NH_4OH), продолжительность старения образцов шпинелей. Впервые установлено функциональное влияние условий синтеза на структурно-адсорбционные и электрокаталитические свойства полученных образцов шпинелей.

Ключевые слова: Ni-, Co-шпинели, метод соосаждения, электрокатализатор, удельная площадь поверхности, кинетика каталитического разложения.

K. A. Fedoruk, I. N. Ivanenko, I. M. Astrelin, A. P. Burmak

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Faculty of Chemical Technology, Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology, 37 Peremogi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: ekaterinafedoruk@ukr.net

ELECTROCATALYSTS BASED ON Ni-, Co-SPINELS

The synthesis of Ni-, Co-spinels was performed using coprecipitation method with precursors Ni and Co nitrates under different conditions: using precipitators NaOH and NH_4OH , at different pH values and different aging durations.

Structural, adsorption and catalytic properties by of Ni-, Co-spinels were determined by X-ray diffraction, desiccator method of adsorption of benzene vapor and in redox reaction of hydrogen peroxide decomposition. The size of the crystallites of obtained spinels was calculated from X-ray diffraction patterns and all of the samples were nano-dispersed with developed surface area from 92 to 320 m^2/g . Electrocatalytic investigations have shown that the most active spinels were obtained by precipitation with NH_4OH at pH 9,0. The highest catalytic activity from all of the twelve spinels samples in hydrogen peroxide decomposition reaction had Ni-, Co-spinel, precipitated by NH_4OH at pH 9,0 and aged for 3 days which shown 100% decomposition degree of H_2O_2 after 45 seconds of contact.

According to the results, the conditions of synthesis of Ni-, Co-spinels highly effect on their catalytic activity. Significantly lower catalytic activity of samples precipitated by NaOH , in our opinion, explained by the inhibitory effect of sodium, which is formed by the heat treatment of samples containing NaOH in trace amounts. Established that with decreasing pH values to neutral the activity of Ni-, Co-spinels increases and with increasing duration of aging of samples their catalytic activity is reduced due to the recrystallization process sediment, resulting in the number of active sites on the surface of Ni-, Co-spinels decreases.

Key words: Ni-, Co-spinels, coprecipitation method, electrocatalyst, specific surface area, kinetics of catalytic decomposition.

REFERENCES

1. Fedorchenko I.M. *Encyclopedia of Inorganic Materials*. Kyiv, 1977, pp. 750-753.
2. Fu-Liang Z., Jing-Xin Z., Yong-Liang C., Hai-Bao L., Xing-Bin Y. *Magnetic and electrochemical properties of NiCo_2O_4 microbelts fabricated by electrospinning* Acta Phys. – Chim. Sin., 2012, vol. 28, no 12, pp. 2874-2878. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB201209063>
3. Amirthavalli R., Radha G., Nataraj D. *Morphology controlled hexagonal nanoflakes of spinel NiCo_2O_4 using ethylene glycol* Sri Vasavi College, Erode, 2014, pp. 131-134
4. Anandha Babu G., Ravi G., Hayakawa Y. *Surfactant assisted growth and optical studies of NiCo_2O_4 nanostructures through microwave heating method* Intern. J. Scien. Engineer. Appl., 2013, pp. 17-20. <http://dx.doi.org/10.7753/IJSEANCRTAM01.1005>
5. Jadhav H.S., Kalubarme R.S., Park Choong-Nyeon, Park Chan-Jin *Facile and cost effective synthesis of mesoporous spinel NiCo_2O_4 as an anode for high lithium storage capacity* The Royal Soc. Chem, 2014, vol. 6, no 17, pp. 150-155. <http://dx.doi.org/10.1039/c4nr02183e>
6. Yin-Yi G., Dian-Xue C., Gui-Ling W., Cui-Lei Y. *Catalytic Behavior of NiCo_2O_4 for H_2O_2 Electroreduction in Alkaline Medium* Acta Phys. Chim. Sin., 2010, vol. 26, no 1, pp. 29-33. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB20100102>
7. Su Y., Xu Q., Chen G., Cheng H., Li N., Liu Z. *One dimensionally spinel NiCo_2O_4 nanowire arrays: facile synthesis, water oxidation, and magnetic properties* Electroch. Acta, 2015, vol. 174, pp. 1216-1224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.092>
8. Li J., Xiong S., Liu Y., Ju Z., Qian Y. *High Electrochemical Performance of Monodisperse NiCo_2O_4 Mesoporous Microspheres as an Anode Material for Li-Ion Batteries* American Chem. Soc. Publ., 2013, vol. 5, no 3, pp. 981-988. <http://dx.doi.org/10.1021/am3026294>
9. Hussain M., Ibupoto Z., Abbasi M.A., Liu X., Nur O., Willander M. *Synthesis of Three Dimensional Nickel Cobalt Oxide Nanoneedles on Nickel Foam, Their Characterization and Glucose Sensing Application* Sensors, 2014, vol. 14, no 3, pp. 5416-5424. <http://dx.doi.org/10.3390/s140305415>

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) бібліографії,
- 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 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розмішувати 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 диску у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

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 – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів 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 (обов'язково), 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. Текст статті і список літератури.

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, 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 абревіатури 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 публікації у списку літератури.

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

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – 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 рисунка.

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



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 посилається на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКу. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів**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-сульфо**кислотой в водно-диоксановых смесях // *Ж. общ. химии.* – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* 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 platinized titanium dioxide // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

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.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійською), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

Приклад

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. Technical and economic optimization of hydrofracturing design. *Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry*, 2008, no.11, pp. 54-57 (in Russian).

Опис статті із електронного журналу:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (Accessed 28 April 2011).

Опис статті з DOI:

Zhang Z., Zhu D. Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930.
doi: 10.1134/S1023193508080077

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (In Russian).

Опис книги (монографії, збірки):

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p.

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbo-generators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p.

Latyshev, V.N., *Tribologiya rezaniya*. Kn. 1: *Friktsionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009.

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p.

Grigor'ev Iu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p.

Опис патенту:

Palkin M.V., e.a. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, no. 2280590, 2006.

На сайті <http://www.translit.ru/> можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації російського тексту в латиницю. Програма дуже проста, її легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описань.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

6.2 **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.

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

6.4 **Авторське резюме** (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англomовний блок інформації про статтю, який завантажується на англomовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті» і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один

з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Згідно додатку до Наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 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

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 21 Випуск 2(58)

Українською, російською та англійською мовами

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: heraldchem.onu.edu.ua
<http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 22.06.2016 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 7,9. Тираж 100 прим. Зам. № 1485.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідectvo суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua