

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 22, випуск 2(62) 2017

Одеса
ОНУ
2017

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*); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (*технічний 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 № 5 від 24 січня 2017 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, 2017

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Г. М. Джига, А. С. Труба КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II), КУПРУМУ(II), ГАЛОГЕНІД-ІОНІВ ТА БЕНТОНІТУ ДЛЯ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ	6
О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, Е. В. Афанасенко ГЕТЕРОЯДЕРНІ БІС(ГАЛАКТОРАТО)ГЕРМАНАТИ КОБАЛЬТУ(II), НІКЕЛЮ(II), КУПРУМУ(II): СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА	15
І. В. Стоянова, Н. О. Чівірева, В. П. Антонович, Г. В. Нечипоренко, Л. Ф. Кошкіна, В. Ф. Зінченко ВИВЧЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ CeO_2 і CeF_3 У ЗАСТИГЛИХ ПЛАВАХ NaNO_3 - KNO_3 МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПІЇ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ І ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ	22
Н. С. Каряка, С. С. Смола, Н. В. Русакова, Т. Ю. Слива, В. М. Амірханов ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИФЕНІЛ-N- БЕНЗОІЛАМІДОФОСФАТОМ ТА ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ КАТІОНОМ	32
С. О. Коновалова, А. П. Авдєєнко, О. М. Лисенко, Г. Л. Юсіна СИНТЕЗ ПОХІДНИХ БЕНЗОФУРАНУ НА ОСНОВІ N-АЦИЛ-1,4- БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ	42
О. В. Перлова, А. О. Ширікалова, О. О. Хромишева ТОНКОЕМУЛЬГОВАНІ РОЗЧИНИ ТРИАЛКІЛАМІНУ В ГАСІ ЯК ЗБИРАЧІ ДЛЯ ФЛОТООКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ТОРІЮ (IV)	49
В. О. Труш, О. О. Ліціс, Т. Ю. Слива, В. М. Амірханов ГЕТЕРОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИМЕТИЛ-N- ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТОМ	62
А. Ф. Тимчук, О. Є. Грубняк ВПЛИВ ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ ФЛОКУЛЯНТІВ НА СЕДИМЕНТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ СУСПЕНЗІЙ	71
О. В. Чудінович, О. Р. Андрієвська, Ж. Д. Богатирьова, О. І. Оліфан, Л. М. Спасьонова ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА НЕОДИМУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1600 °С	82
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	95

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, А. М. Джига, А. С. Труба КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II), МЕДИ(II), ГАЛОГЕНИД- ИОНОВ И БЕНТОНИТА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА.....	6
Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Э. В. Афанасенко ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ БИС(ГАЛАКТОРАТО)ГЕРМАНАТЫ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	15
И. В. Стоянова, Н. А. Чивирева, В. П. Антонович, А. В. Нечипоренко, Л. Ф. Кошкина, В. Ф. Зинченко ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ CeO_2 И CeF_3 В ЗАСТЫВШИХ ПЛАВАХ NaNO_3 - KNO_3 МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	22
Н. С. Каряка, С. С. Смола, Н. В. Русакова, Т. Ю. Слива, В. М. Амирханов ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕТРАКИС-КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ДИФЕНИЛ-N- БЕНЗОИЛАМИДОФОСФАТОМ И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЙ КАТИОНОМ	32
С. А. Коновалова, А. П. Авдеев, Е. Н. Лысенко, А. Л. Юсина СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОФУРАНА НА ОСНОВЕ N-АЦИЛ-1,4- БЕНЗОХИНОНОМОНОИМИНОВ.....	42
О. В. Перлова, А. А. Ширыкалова, Е. А. Хромышева ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ТРИАЛКИЛАМИНА В КЕРОСИНЕ КАК СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ (IV)	49
В. А. Труш, Е. О. Лицис, Т. Ю. Слива, В. М. Амирханов ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ДИМЕТИЛ-N- ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМИДОФОСФАТОМ.....	62
А. Ф. Тымчук, А. Е. Грубняк ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ.....	71
О. В. Чудинович, Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева, Е. И. Олифан, Л. Н. Спасенова ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И НЕОДИМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1600 °C	82
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	95

CONTENT

T. L. Rakyts'ka, G. M. Dzhyga A. S. Truba COMPOSITIONS BASED ON PALLADIUM(II) AND COPPER(II) COMPOUNDS, HALIDE IONS, AND BENTONITE FOR OZONE DECOMPOSITION	6
E. A. Chebanenko, E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, E. V. Afanasenko GETERONUCLEAR BIS(GALACTARATO)GERMINATES OF COBALT(II), COPPER(II), NICKEL(II): SYNTHESIS, STRUCTURE AND CHEMICOPHYSICAL PROPERTIES.....	15
I. V. Stoyanova, N. A. Chivireva, V. P. Antonovich, G. V. Nechyporenko, L. F. Koshkina, V. F. Zinchenko STUDY OF DISPERSE SYSTEMS OF CeO_2 AND CeF_3 IN STIFFENED MELTS NaNO_3 - KNO_3 BY METHODS OF SPECTROSCOPY OF DIFFUSE REFLECTANCE AND BY THE CHEMICAL ANALYSIS	22
N. S. Kariaka, S. S. Smola, N. V. Rusakova, T. Y. Sliva, V. M. Amirkhanov LUMINESCENT LANTHANIDE TETRAKIS-COMPLEXES WITH DIPHENYL-N-BENZOYLAMIDOPHOSPHATE AND TETRAETHYLAMMONIUM CATION.....	32
S. A. Konovalova, A. P. Avdeenko, E. N. Lysenko, A. L. Yusina SYNTHESIS OF BENZOFURAN DERIVATIVES ON THE BASIS OF N-ACYL-1,4-BENZOQUINONE MONOIMINES	42
O. V. Perlova, A. O. Shirykalova, O. O. Khromysheva THIN EMULSIFIED SOLUTIONS OF TRIALKYLAMINE IN KEROSENE AS COLLECTORS FOR FLOTATION-EXTRACTION OF THORIUM (VI) COMPOUNDS..	49
V. A. Trush, O. O. Litsis, T. Yu. Sliva, V. M. Amirkhanov HETEROLEPTIC LANTHANIDE COMPLEXES WITH THE CAPH-TYPE LIGAND DIMETHYL-N-TRICHLORACETYLAMIDO-PHOSPHATE	62
A. F. Tymchuk, A. E. Grubnyak INFLUENCE OF NATURAL AND SYNTHETIC FLOCCULANTS ON THE SEDIMENTATION STABILITY OF SUSPENSIONS.....	71
O. V. Chudinovych, E. R. Andrievskaya, J. D. Bogatyryova, E. I. Olifan, L. N. Spasyonova INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH NEODYMIA AT TEMPERATURE 1600 °C	82
INFORMATION FOR AUTHORS	95

Т. Л. Ракитська, Г. М. Джига, А. С. Труба

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, E-mail: TLR@onu.edu.ua

КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II), КУПРУМУ(II), ГАЛОГЕНІД-ІОНІВ ТА БЕНТОНІТУ ДЛЯ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ

У роботі досліджено кінетику розкладання озону композиціями, що містять закріплені на бентоніті сполуки паладію(II), купруму(II) та бромід-іони. Встановлено, що сам бентоніт розкладає озон, але його активність невисока. Максимальний каталітичний ефект виявляє монометальна Pd(II)-композиція в присутності бромід-іонів. Купрум(II) у реакції розкладання озону чинить інгібуючу дію в присутності Br⁻-іонів та Pd(II).

Ключові слова: природний бентоніт, паладій(II), купрум(II), каталітична активність, розкладання озону

За формою знаходження активного компонента каталізатори низькотемпературного розкладання озону поділяються на металеві, оксидні, оксидно-металеві та металокомплексні. Останні каталізатори на практиці застосовуються у вигляді нанесених на різні носії (НМКК). Хоча частка таких каталізаторів незначна (найбільш поширені оксидні та оксидно-металеві каталізатори), вони мають переваги перед іншими типами каталізаторів через можливість варіювання активності завдяки зміні природи центрального атома, лігандів і носіїв та порівняно просту технологію отримання (імпрегнування носія каталітичним розчином і сушка при температурі не вище 373-383 К) [1, 2]. Із аналізу відомих патентних джерел [3 – 7] можна зробити наступні висновки: i) за складом каталізатори є однокомпонентні PdCl₂/Fe₂O₃ (або BaO) [3], Mn(II)/AB [4], CuCl₂/BBM [5], Cu(NO₃)₂ (або Mn(NO₃)₂)/Кл [6] та двокомпонентні PdCl₂-CuCl₂ (або NiCl₂)/Al₂O₃ [7], Mn(II)-Ti(IV)/кераміка [8] (AB – активоване вугілля; BBM – вуглецевий волокнистий матеріал; Кл – клинцитоліт); ii) розкладання озону до гранично-припустимої концентрації (ГПК_{О₃} = 0,1 мг/м³ для робочої зони) здійснювали каталізатори, що містять PdCl₂ [3], PdCl₂-CuCl₂ [7] та CuCl₂ [5] на відповідних носіях; iii) найбільший час захисної дії (τ_{ГПК} = 60 год) показав каталізатор CuCl₂/BBM за умови C_{О₃}^н = 1,5 мг/м³, лінійної швидкості озono-повітряної суміші 2,5 – 4,4 см/с, температури 283-313 К. У роботі [6] модифікований іонами Cu(II), Mn(II) і Zn(II) клинцитоліт тестований в реакції розкладання озону при = 23000 ppm (49286 мг/м³); найбільш активним був каталізатор, що містив Mn(II), проте, вже через 20 хв ступінь розкладання озону становив всього 18 %. Слід зазначити, що автори [6] не використовували істинно природний клинцитоліт, а отримували його лабораторним способом з бентоніту. Результати досліджень, що наведені в патентних джерелах [3-8], не містять інформацію про кінетику розкладання озону, тому визначити вплив кожного компонента, в тому числі і носія, на кінетичні та стехіометричні параметри реакції та час захисної дії композицій неможливо.

Слід зазначити, що розробка багатофункціональних каталізаторів очищення повітря від декількох газоподібних токсичних речовин є актуальною задачею в галузі

каталізу, тому доцільно визначити можливість використання відомого каталізатора окиснення монооксиду вуглецю, до складу якого входять K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$, KBr та кислотньо-модифікований бентоніт [9, 10] для низькотемпературного розкладання озону.

Мета роботи – дослідити кінетику розкладання озону композиціями, що містять закріплені на бентоніті сполуки паладію(II), купруму(II) та бромід-іони.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі використовували бентоніт Дашуковського родовища – П-Бент (ТУУ 14.2-00223941-006:2010), у складі якого переважає фаза монтморилоніту [9]. Зразки для дослідження кінетики розкладання озону отримували наступним чином: 10 г носія (П-Бент) імпрегнували по вологоємності водно-спиртовим розчином, який містив K_2PdCl_4 , або $Cu(NO_3)_2$, або KBr, або усі перелічені компоненти разом. Отриману вологу масу витримували в закритій чашці Петрі при 20-25 °C протягом 24 годин, а потім сушили при 110 °C в повітряному середовищі до сталої маси. Методику дослідження кінетики розкладання озону докладно описано в попередніх роботах [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Озон – сильний окисник, тому всі сполуки неорганічного та органічного походження, редокс потенціал яких менше за 2,07 В (кисле), 1,24 В (лужне) та 1,65 В (нейтральне) середовища [13], будуть окиснюватися за різними механізмами. Виходячи з попередніх досліджень [12, 14–17], усі складові каталізатора окиснення монооксиду вуглецю будуть взаємодіяти з озоном. В зв'язку з цим послідовно досліджено кінетику розкладання озону кожним компонентом та їх композиціями, закріпленими на природному бентоніті.

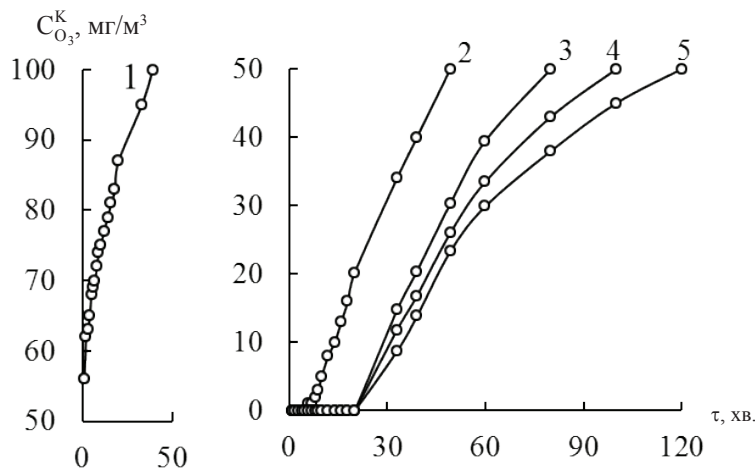


Рис. 1. Зміна $C_{O_3}^K$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту броміду калію в системі KBr/П-Бент

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 1,02; 4 – 1,5; 5 – 2,0
($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $T = 20$ °C; $m_{sp} = 10$ г).

Композиція KBr/П-Бент. Галогенід-іони, як в розчинах [17], так і закріплені на пористих носіях [18], крім фторид-іону, який характеризується високим редокс-потенціалом $\varphi_{F_2/2F^-} = 2,7$ В, окиснюються озоном. На рис. 1 представлені кінетичні криві зміни кінцевої концентрації озону у часі (τ) за умови варіювання в системі KBr/П-Бент вмісту бромиду калію від $0,1 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Таблиця

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону композиціями на основі KBr, Cu(NO₃)₂, K₂PdCl₄ та природного бентоніту

(C_{O₃}^н = 100 мг/м³; U = 4,2 см/с; T = 20 °C; ω = 1л/хв (1,67·10⁻² л/с); m_{пр.} = 10 г)

C _{Cu(II)} ·10 ⁵ , моль/г	C _{Pd(II)} ·10 ⁵ , моль/г	C _{KBr} ·10 ⁴ , моль/г	τ_0 , хв	$\tau_{1/2}$, хв	k _{1/2} ·10 ⁴ , с ⁻¹	Q _{1/2} ·10 ⁵ , моль O ₃
KBr/П-Бент						
-	-	0	-	-	-	1,0*
-	-	0,10	5	50	2,3	6,6
-	-	1,02	20	80	1,4	12,0
-	-	1,50	20	100	1,2	13,4
-	-	2,00	20	120	1,0	16,1
Cu(NO ₃) ₂ -KBr/П-Бент						
-	-	1,02	20	80	1,4	12,0
0,29	-	1,02	7	60	1,9	8,0
0,59	-	1,02	20	90	1,2	13,5
1,17	-	1,02	16	70	1,6	10,0
2,90	-	1,02	10	70	1,6	9,8
5,90	-	1,02	4	50	2,3	6,4
K ₂ PdCl ₄ -KBr/П-Бент						
-	0	1,02	20	80	1,4	12,0
-	0,30	1,02	30	120	1,0	18,0
-	0,68	1,02	40	150	0,8	23,1
-	1,02	1,02	40	180	0,6	27,8
-	1,36	1,02	18	130	0,9	22,1
-	2,72	1,02	8	120	1,0	16,6
K ₂ PdCl ₄ -Cu(NO ₃) ₂ -KBr/П-Бент						
0,59	0	1,02	20	90	1,2	13,5
0,59	0,30	1,02	16	90	1,2	12,5
0,59	0,68	1,02	16	100	1,1	14,6
0,59	1,02	1,02	14	110	1,0	15,1
0,59	1,36	1,02	7	80	1,4	10,5
0,59	2,72	1,02	4	60	1,9	7,8

* Значення Q на кінець реакції

Видно, що сам бентоніт (крива 1) розкладає озон, але його активність невисока: вже на першій хвилині реакції $C_{O_3}^K > 0,5 C_{O_3}^n$; впродовж 50 хвилин кінцева концентрація озону досягає початкову. Розкладання озону бентонітом пояснюється тим, що до його складу входять Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , активність яких за даними [19] найбільша у Fe_2O_3 . Характер кінетичних кривих істотно змінюється при нанесенні на природний бентоніт бромиду калію. Видно, що для всіх зразків кінетичні криві (2-5) мають аналогічний профіль: спостерігається ділянка, на якій $C_{O_3}^K = 0$, далі концентрація озону на виході з реактора стрімко наростає.

Взагалі параметри, які брали до уваги під час аналізу отриманих результатів були наступні: τ_0 – час, впродовж якого концентрація озону на виході з реактора не визначається; $\tau_{1/2}$ – час досягнення 50 % перетворення озону ($0,5 C_{O_3}^n$); $k_{1/2}$ – константа швидкості реакції на час напівперетворення озону; Q , $Q_{1/2}$ – кількість озону, що прореагувала на кінець реакції та на час $\tau_{1/2}$, відповідно. При варіюванні C_{KBr} у складі композиції KBr/П-Бент кінетичні та стехіометричні параметри розкладання озону змінюються наступним чином: τ_0 зростає, але при $C_{KBr} \geq 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г залишається сталою величиною; $\tau_{1/2}$ зростає, а $k_{1/2}$ відповідно убуває; із збільшенням C_{KBr} в 20 разів кількість озону, що прореагувала $Q_{1/2}$, збільшується тільки в 2,5 рази, що вказує на складний перебіг реакції озону з бромід-іоном (таблиця).

Композиція $Cu(NO_3)_2$ -KBr/П-Бент. Використання сполук купруму(II) як каталізаторів розкладання озону визначається співвідношенням редокс-потенціалів пари $Cu(III)/Cu(II)$ і O_3/O_2 . Редокс-потенціал пари $Cu(III)/Cu(II)$ становить 2,4 В [13], що перевищує редокс потенціал озону, тому процес окиснення $Cu(II)$ до $Cu(III)$ термодинамічно неможливий. Для багатьох редокс-процесів за участю d-металів термодинамічну заборону вдається зняти шляхом варіювання природи лігандів, або закріплення сполук купруму(II) на різних носіях. Показано, що закріплені на різних носіях (SiO_2 , Al_2O_3 , клинотилоліт АВ, ВВМ) комплексні сполуки купруму(II)– CuL_j ($L = Cl, NO_3$, гексамети-

лентетрамін, основи Шифа) каталізують розклад озону [12, 20 – 23], але їх активність набагато нижча, ніж у разі закріплення на клинотилоліті галогенідів $Mn(II)$ та $Co(II)$ [24, 25].

На рис. 2 представлені кінетичні криві зміни $C_{O_3}^K$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні у системі $Cu(NO_3)_2$ -KBr/П-Бент концентрації $Cu(NO_3)_2$ від $0,29 \cdot 10^{-5}$ до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Кінетичні та розрахункові дані (таблиця) вказують на те, що в присутності бромід-іонів купрум(II) гальмує розкладання озону. Тільки при $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$ моль/г кінетичні криві 1 і 3 майже співпадають, в останніх випадках параметри τ_0 , $\tau_{1/2}$ та $Q_{1/2}$ зменшуються.

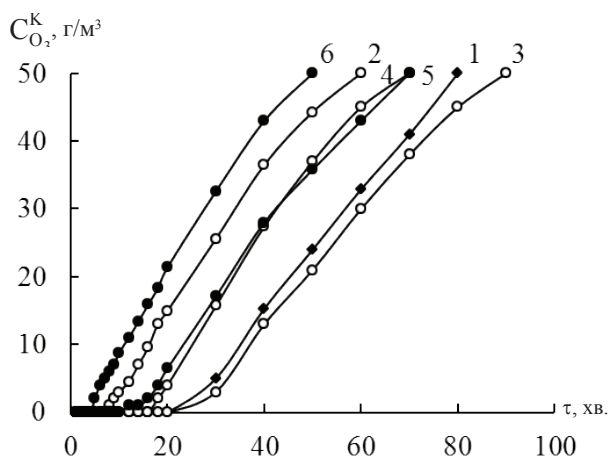


Рис. 2. Зміна $C_{O_3}^K$ у часі в реакції розкладання озону при варіюванні вмісту нітрату купруму(II) у системі $Cu(II)$ -KBr/П-Бент

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,59; 4 – 1,17; 5 – 2,9; 6 – 5,9

($C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $T = 20$ °C; $m_{zp} = 10$ г)

Композиція K_2PdCl_4 -KBr/П-Бент. На відміну від $Cu(II)$ реакція озону з паладієм(II) термодинамічно можлива, оскільки редокс-потенціал системи $PdCl_6^{2-} + 2e = PdCl_4^{2-} + 2Cl^-$ дорівнює 1,29 В [26]. Кінетика окиснення $Pd(II)$ озоном в розчинах описана в працях [15, 16]. При окисненні $Pd(II)$ озоном у солянокислих розчинах за реакцією:



простежується вплив на константу швидкості реакції не тільки природи ліганда, а й числа лігандів у координаційній сфері $Pd(II)$. Авторами [16] дана якісна оцінка реакційної здатності комплексів паладію(II), яка зменшується у ряді $PdCl_4^{2-} > PdCl_3^- > PdCl_2 > PdCl^+ > Pd_{aq}^{2+}$.

Кінетику реакції вивчали в проточній відносно газу установці і особливістю є встановлення стаціонарного режиму розкладання озону. Це, на нашу думку, може свідчити про те, що в хлоридних розчинах паладію(II), поряд з реакцією (1) здійснюється відновлення $Pd(IV)$ хлорид-іоном:



Чергування реакцій (1) та (2) забезпечує каталіз комплексами паладію(II) реакції окиснення хлорид-іонів озоном. Однак, виходячи із загальних уявлень про редокс-властивості галогенідних комплексів паладію(IV), стадію (2) треба розглядати як внутрішньо-сферне редокс-перетворення, наприклад:



Оскільки встановлюється стаціонарний режим, то в реакцію повинен повертатися, не тільки $Pd(II)$, але і Cl^- -іон. Останній утворюється завдяки взаємодії проміжних продуктів-відновників HO_2 та H_2O_2 [18, 20].

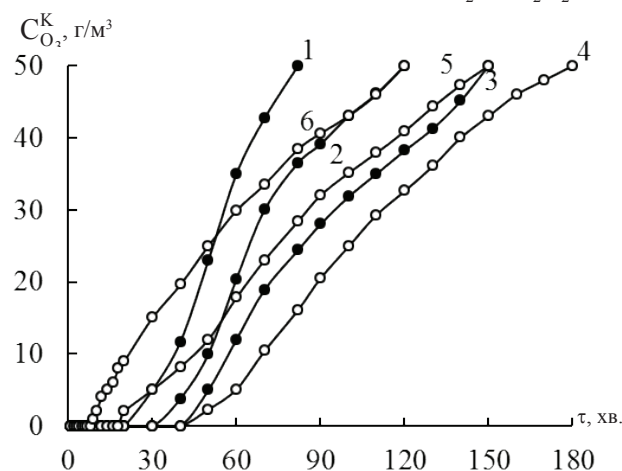


Рис. 3. Зміна $C_{O_3}^K$ у часі в реакції розкладу озону при варіюванні вмісту паладію(II) у системі $Pd(II)$ -KBr/П-Бент
 $C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,68; 4 – 1,02;
 5 – 1,36; 6 – 2,72
 $(C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с;
 $T = 20$ °C; $m_{зр.} = 10$ г).

Отримані нами результати (рис. 3, таблиця) свідчать про те, що в присутності Br^- -іонів зі збільшенням вмісту $Pd(II)$ параметри реакції τ_0 , $\tau_{1/2}$ і $Q_{1/2}$ приймають максимальні значення за умови $C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Далі вони зменшуються, але залишаються вищими, відносно зразка, який містить тільки бромід-іони. Виходячи зі стехіометрії реакції (1) (Q_τ) та кількості озону, що прореагувала $Q_{1/2}$ (табл.), визначили коефіцієнт $n_{Pd(II)} = \frac{Q_{1/2}}{Q_\tau}$, який до $2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г змінюється з 6 до 0,6.

Композиція K_2PdCl_4 -Cu(NO₃)₂-KBr/П-Бент. На рис. 4 представлені кінетичні криві з однаковим профілем, отримані при розкладанні озону полікомпонентною системою Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент(Д). Вміст хлориду паладію(II) варіювали від $0,3 \cdot 10^{-5}$ до $2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г при сталих $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$ моль/г і $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Особливістю каталітичних реакцій розкладання озону є те, що, як правило, вони здійснюються за радикально-ланцюговим механізмом. При цьому найбільш ефективними каталізаторами є комплексні сполуки d-металів. У разі використання двох металокомплексних сполук можливо прояв синергетичної, адитивної або інгібуючої дії. Для реакцій розкладання озону вказані ефекти мало вивчені, хоча відомо, що для деяких металів і оксидів металів такі явища спостерігаються. Аналіз кінетичних даних (рис. 4, таблиця) показав, що для біметальної Pd(II)-Cu(II) та мономентальної Pd(II)-

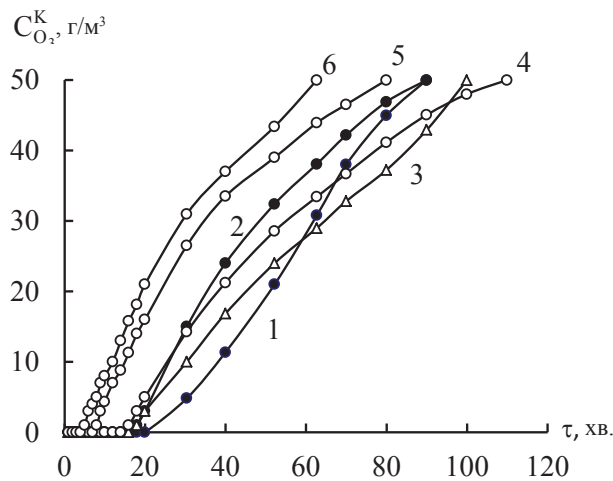


Рис. 4. Зміна C_{O_3} у часі в реакції розкладу озону при варіюванні вмісту паладію(II) у системі Pd(II)-Cu(II)-KBr/П-Бент

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,68; 4 – 1,02; 5 – 1,36; 6 – 2,72 ($C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^0 = 100$ мг/м³)

композицій в присутності бромід-іонів характер зміни параметрів τ_0 , $\tau_{1/2}$, $k_{1/2}$ та $Q_{1/2}$ залежно від вмісту Pd(II) однаковий, але у разі біметальної композиції значення вказаних параметрів менші: гальмуючий ефект Cu(II) виявляється і в присутності паладію(II).

Таким чином, на відміну від реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем [9, 10], в реакції розкладання озону беруть участь усі компоненти, що входять до складу каталізатора, а саме K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$ і KBr. Більш того, носій також безпосередньо бере участь у розкладанні озону і тим самим ініціює цей процес. За умови обраних співвідношень компонентів купрум(II) виявляє гальмуючу дію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низькотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вестник ОНУ. Химия. – 2002. – Т. 6, № 7-8. – С. 13-22.
2. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Куосе Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вестник ОНУ. Химия. – 2015. – Т. 20, № 2. – С. 27-48. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626)
3. Патент 10014485 ФРГ. Sorption catalyst with small flow resistance for ozone decomposition in ventilating systems / Rump H., Kieseewetter O. – Заявл. 23.03.2000; Опубл. 27.09.2001.
4. Патент 61-20329 Япония. Способ удаления озона / Такэда якухин когё К.К. – Заявл. 17.04.78; Опубл. 24.05.86.

5. Патент 10368А Україна. Каталізатор для очищення повітря від озону / Ракитська Т.Л., Еннан А.А., Бандурко О.Ю., Паїна В.Я., Літвінська В.В. – 25.12.1996
6. Boevski I., Genov K., Boevska N. et al. Low temperature ozone decomposition on Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} -exchanged clinoptilolite // C. R. Acad. Bulg. Sci. – 2011. – Vol. 64, N 1. – P. 33-38.
7. Патент 2142324 Великобританія. A method of removing ozone from air / Zackay V.F., Rowe D.R.; Teledine Ind. Inc. (USA). – № 8415221; Заявл. 14.05.84; Опубл. 16.01.85.
8. Патент CN 101357331 Китай. Catalytic material for decomposition of ozone at room temperature and its preparation method / Faming Z. S. – Опубл. 04.02.2009.
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V. and Volkova V.Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304. <https://doi.org/10.1109/OMEE.2012.6464759>
10. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiba A.M., Volkova V.Y. Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, N 1-2. – P. 32-38.
11. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клинотиллит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
12. Ракитська Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Труба А.С. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клинотилліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісник ЛНУ. Хімія. – 2010. – № 51. – С. 135–140.
13. Bord A.J., Parsons R., Jordan J. Standard potentials in aqueous solutions. – New York.: Marcel Dekker, 1985. – 205 p.
14. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Низькотемпературные Cu -содержащие катализаторы разложения озона // Вестник ОНУ. Химия. – 2008. – Т. 13, № 2. – С. 73-92.
15. Замащikov В.В. Использование комплексов палладия как катализаторов окисления озона // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, №. 4. – С. 918.
16. Замащikov В.В., Прядко О.Н. Кинетика и механизм окисления озона хлоридных комплексов палладия(II) в водных растворах // Укр. хим. журнал. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 371-376.
17. Дорфман Я.А., Тюменева Л.В. Катализ галогенид-ионами реакции окисления сероводорода озона // Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1976. – С. 38-41.
18. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous and Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, N 2. – P. 153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9)
19. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // Atmos. Environ. – 2003. – Vol. 37. – P. 3201-3211. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00319-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00319-4)
20. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 4. – С. 3-18.
21. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паїна В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенизованный Cu(II)-SiO_2 -катализатор разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 1. – С. 46-49.
22. Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Голуб О.А., Бандурко О.Ю., Педь Л.Л., Кудренко В.А., Радченко Є.О. Комплекси купруму(II) з іммобілізованими на аеросилі основами Шифа в реакції розкладу озону // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 1-2. – С. 16-19.
23. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO_2 комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55-60.
24. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Кiose Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клинотиллите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 118123.
25. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клинотиллит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
26. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1971. – 144 с.

Стаття надійшла до редакції 24.03.2017

Т. Л. Ракитская, А. М. Джига, А. С. Труба

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

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II), МЕДИ(II), ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ И БЕНТОНИТА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА

В работе исследована кинетика разложения озона композициями, которые содержат закрепленные на бентонит соединения палладия(II), меди(II) и бромид-ионы. Установлено, что сам бентонит разлагает озон, но его активность небольшая. Максимальный каталитический эффект оказывает монометалльная Pd(II)-композиция в присутствии бромид-ионов. Медь(II) в реакции разложения озона оказывает ингибирующее действие в присутствии Br⁻-ионов и Pd(II).

Ключевые слова: природный бентонит, палладий(II), медь(II), каталитическая активность, разложение озона

T. L. Rakytskaya, G. M. Dzhyga A. S. Truba

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

COMPOSITIONS BASED ON PALLADIUM(II) AND COPPER(II) COMPOUNDS, HALIDE IONS, AND BENTONITE FOR OZONE DECOMPOSITION

In the work, the kinetics of ozone decomposition over compositions containing bentonite anchored compounds of palladium(II) and copper(II) as well as bromide ions was studied. It has been found that bentonite by itself decomposes ozone; however, its activity is not high. Profiles of kinetic curves are drastically changed after anchoring potassium bromide onto natural bentonite. An increase in KBr concentration does not result in changes in a form of

kinetic curves: for all samples, the periods of time are observed when $C^f = 0$. The length of these periods is unchangeable since $C_{KBr} = 1.02 \cdot 10^{-4}$ mol/g. The twentyfold increase in bromide ion concentration causes only 2.5-fold increment in the amount of ozone entered into the reaction indicating a complicated proceeding of the reaction of ozone decomposition with a bromide ion. For Cu(II)-KBr/N-Bent composition, kinetic and calculation data show that, in the presence of bromide ions, copper(II) inhibits the ozone decomposition. For Pd(II)-KBr/N-Bent composition, it has been found that the maximum activity is attained at $C_{Pd(II)} = 1.02 \cdot 10^{-5}$ mol/g. For bimetallic Pd(II)- Cu(II)-KBr/N-Bent composition, changes in τ_0 , $\tau_{1/2}$, $k_{1/2}$, and $Q_{1/2}$ parameters depending on a Pd(II) content are similar to those for monometallic Pd(II)-KBr/N-Bent composition; however, values of the parameters are higher for the monometallic system. Thus, the inhibiting effect of Cu(II) is observed even in the presence of palladium(II).

Keywords: natural bentonite, palladium(II), copper(II), catalysts activity, decomposition of ozone

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Bandurko O.Yu., Raskola L.A. *Katalizatoryi nizkoterturnogo rozlozheniya ozona: sostoyanie i perspektivy razrabotki*. Vestnik ONU. Himiya, 2002, vol. 6, no 7-8, pp. 13-22. (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Raskola L.A. *Mehanizmyi formirovaniya na poristyyih nositelyah kompleksov d metallov i ih kataliticheskaya aktivnost v redoks-reaktsiyah*. Vestnik ONU. Himiya, 2015, vol. 20, no 2, pp. 27-48. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50626](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50626) (in Russian)
3. Rump H., Kieseewetter O. *Sorption catalyst with small flow resistance for ozone decomposition in ventilating systems*. Patent FRG, no 10014485, 2001.
4. Takeda yakuhin kog'yo K.K. *Sposob udaleniya ozona*. Patent Japan, no 61-20329, 1986.
5. Rakyts'ka T.L., Ennan A.A., Bandurko O.Yu., Paina V.Ya., Litvins'ka V.V. *Katalizator dlya ochyshchennya povitrya vid ozonu*. Patent UA, no 10368A, 1996. (in Ukrainian)
6. Boevski I., Genov K., Boevska N. et al. *Low temperature ozone decomposition on Cu²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺-exchanged clinoptilolite*. C. R. Acad. Bulg. Sci., 2011, vol. 64, no 1, pp. 33-38.
7. Zackay V.F., Rowe D.R. *A method of removing ozone from air*. Patent UK, no 2142324, 1985.
8. Faming Z. S. *Catalytic material for decomposition of ozone at room temperature and its preparation method*. Patent China, no 101357331, 2009.
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V. and Volkova V.Ya. *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)/Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation*. Solid State Phenomena, 2013, vol. 200, pp. 299-304. <https://doi.org/10.1109/OMEE.2012.6464759>
10. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. *Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1-2, pp. 32-38.
11. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi hloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii rozlozheniya ozona*. Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni, 2013, vol. 4, no 3, pp. 297-304. (in Ukrainian)
12. Rakyts'ka T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Truba A.S. *Nyz'kotemperaturnyy rozklad ozonu zakriplenymy na klynoptiloliti atsydokompleksamy Su(II)*. Visnyk LNU. Khimiya, 2010, no 51, pp. 135-140. (in Ukrainian)
13. Bord A.J., Parsons R., Jordan J. *Standard potentials in aqueous solutions*. N.-Y.: Marcel Dekker, 1985, 205 p.
14. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Nizkoteraturnyye Cu-soderzhaschie katalizatoryi rozlozheniya ozona*. Vestnik ONU. Himiya, 2008, vol.13, no 2, pp.73-92. (in Russian)
15. Zamaschikov V.V. *Ispolzovanie kompleksov palladiya kak katalizatorov okisleniya ozonom*. Zhurn. obsch. Himii, 1982, vol. 52, no 4, pp.918. (in Russian)
16. Zamaschikov V.V., Pryadko O.N. *Kinetika i mehanizm okisleniya ozonom hloridnykh kompleksov palladiya(II) v vodnykh rastvorah*. Ukr. him. Zhurnal, 1985, vol. 51, no 4, pp.371-376. (in Russian)
17. Dorfman Ya.A., Tyumeneva L.V. *Kataliz galogenid-ionami reaktsii okisleniya serovodoroda ozonom*. Voprosy kinetiki i kataliza, Ivanovo, 1976, pp. 38-41. (in Russian)
18. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. *Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition*. Microporous and Mesoporous Mater., 2001, vol. 43, no 2, pp.153-160. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9) (in Russian)
19. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. *Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts*. Atmos. Environ., 2003, vol. 37, pp. 3201-3211. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00319-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00319-4)
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Bandurko A.Yu. *Kataliticheskoe rozlozhenie ozona metallokompleksnyimi soedineniyami*. Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himiya i him. Tehnologiya, 1999, vol. 42, no 4, pp.3-18. (in Russian)
21. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Paina V.Ya., Bandurko A.Yu. *Geterogenezirovannyi Cu(II)-SiO₂-katalizator rozlozheniya ozona*. Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himiya i him. Tehnologiya, 1999, vol. 42, no 1, pp. 46-49. (in Russian)
22. Rakyts'ka T.L., Pidmazko A.S., Holub O.A., Bandurko O.Yu., Ped' L.L., Kudrenko V.A., Radchenko Ye.O. *Komplekxy kuprumu(II) z immobilizovanyimi na aerosyli osnovamy shyfa v reaktsiyi rozkladu ozonu*. Ukr. khym. zhurn., 2004, vol. 70, no 1-2, pp. 16-19. (in Ukrainian)
23. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Yu., Golub A.A. *Vliyanie stroeniya adsorbiruvannykh na poverhnosti SiO₂ kompleksov medi(II) na ih kataliticheskuyu aktivnost v reaktsii rozlozheniya ozona*. Teoret. eksperim. Himiya, 2006, vol. 42, no 1, pp. 55-60. (in Russian)
24. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Kiose T.A., Reznik L.I. *Kataliticheskoe rozlozhenie ozona zakreplennymi na prirodnom klinoptilolite atsidokompleksami kobalta(II)*. Voprosy himii i him. Tehnologii, 2011, no 2, pp.118123. (in Russian)
25. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi hloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii rozlozheniya ozona*. Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni, 2013, vol. 4, no 3, pp. 297-304. (in Russian)
26. Lure Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy himii*. M.: Himiya, 197, 144 p. (in Russian)

УДК 541.49+546.814

Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Э. В. АфанасенкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ БИС(ГАЛАКТОРАТО)ГЕРМАНАТЫ
КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Впервые синтезированы и охарактеризованы методами элементного анализа, термogrавиметрии, ИК спектроскопии гетерометаллические бис(галактарато)германаты кобальта(II), никеля(II), меди(II). По результатам исследования физическими и химическими методами установлено, что внутренняя сфера полученных соединений представляет собой гетерометаллический $\text{Ge}^{4+}\text{-M}^{2+}$ комплексный анион, заряд которого нейтрализуется гексааквакаатионом 3d-металла $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (HGala^{3-} – анион галактаровой кислоты, $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$). Предложена схема их строения.

Ключевые слова: германий, кобальт, никель, медь, галактаровая кислота, координационные соединения.

Галактаровая кислота является продуктом окисления галактозы и представляет собой двухосновную гидроксикислоту. Она обладает рядом полезных свойств [1], способна защищать кожу от окисления и используется в косметологии. Например, запатентована лекарственная композиция с галактаровой кислотой, составляющая гелей, лосьонов и кремов для лечения кожных заболеваний [2]. Благодаря наличию в молекуле четырёх гидроксильных и двух карбоксильных групп является эффективным хелатирующим агентом, в качестве которого она применяется в аналитической химии [3].

Комплексообразование галактаровой кислоты с $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ сопровождается хелатированием, в которое вовлекаются кислороды карбоксильной и α -гидроксильной групп, а с Cd^{2+} и Pb^{2+} – карбоксильной и двух гидроксильной [4, 5]. В изученных координационных соединениях с алюминием $\text{M}_6[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{Gala})_4(\text{OH})_8]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) [6] образуется циклический гексамерный анион, в котором октаэдрический координационный полиэдр AlO_6 образован О-атомами двух карбоксильных и двух гидроксильных групп лиганда, а также мостиковыми ОН-группами.

Ранее нами были выделены разнометалльные комплексы германия(IV) с галактаровой кислотой $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) и ониевые соединения $(\text{HL})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]$ ($\text{L} = \text{изониазид и никотинамид}$) [7]. Цель настоящей работы – разработка методик синтеза, выделение и определение строения галактогерманатов некоторых 3d-металлов ($\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений использованы следующие реактивы (содержание основного вещества 99% – 99.5%): диоксид германия (GeO_2), галактаровая кислота (H_6Gala), ацетаты кобальта, никеля, меди ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Гетерометаллические галактаратогерманаты Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} были синтезированы постадийно. На первой стадии в раствор (90°C), содержащий 1.26 г (6 ммоль) H_6Gala в 60 мл NH_4OH ($\text{pH} = 6$) вводили 0.25 мл (2 ммоль) GeCl_4 , нагревали в течение нескольких минут и охлаждали до комнатной температуры. На второй стадии к 20 мл полученного раствора добавляли навески ацетатов: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III) в мольном соотношении $\text{Ge} : \text{H}_6\text{Gala} : \text{M} = 1:2:3$. Из полученных растворов спустя два дня выпадали мелкокристаллические осадки розового (I), зеленого (II) и голубого (III) цветов. Выход продуктов составил 60-65%.

Содержание германия и других металлов при совместном присутствии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer «Optima 2000 DV», углерода и водорода – с помощью полуавтоматического C, N, H-анализатора:

I – $\text{C}_{8.40}\text{H}_{40}\text{O}_{31}\text{GeCo}_3$ вычислено/найдено %: Ge-7.85/7.99, Co-19.03/18.89, C-15.48/15.55, H-4.30/4.21;

II – $\text{C}_{8.40}\text{H}_{40}\text{O}_{31}\text{GeNi}_3$ вычислено/найдено %: Ge-7.85/7.81, Ni-19.03/19.16, C-15.48/15.30, H-4.30/4.48;

III – $\text{C}_{8.40}\text{H}_{40}\text{O}_{31}\text{GeCu}_3$ вычислено/найдено %: Ge-7.72/7.90, Cu-20.32/20.15, C-15.24/15.38, H-4.23/4.03.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 60(70) мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000°C.

Для получения данных ИК-спектроскопии был использован спектрофотометр «Frontier» фирмы Perkin Elmer.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных элементного анализа в комплексах I-III реализуется мольное соотношение $\text{Ge} : \text{лиганд} : \text{M} (\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}) = 1:2:3$.

Обнаружена аналогия ИК-спектров I-III (рис. 1). Сравнительный анализ ИК-спектров галактаровой кислоты и комплексов I-III показал, что для последних характерно появление двух интенсивных полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1390 \text{ см}^{-1}$, а также полос валентных колебаний связи $\text{M}-\text{O} \sim 530 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о депротонировании карбоксильных групп и связывании их с M^{2+} . Значения частот валентных колебаний карбоксилатных ионов, отсутствие узкой полосы $\nu(\text{OH})$ в области 3600 см^{-1} и появление полосы $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ при 685 см^{-1} , подобно обнаруженному в ИК-спектрах бис(ксиларато)германатов d-металлов [8, 9] позволяет заключить, что в I-III реализуется координационный узел германия, сформированный за счет связей с атомами кислорода гидроксигрупп без участия карбоксильных. Это находит подтверждение в отсутствии полос валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{он}}$, характерных для галактаровой кислоты и появлении $\nu(\text{C}-\text{O})$ алкогольного типа [10].

Термолиз рассматриваемых комплексов носит однотипный характер. В интервале температур $90-360^\circ\text{C}$ наблюдаются три следующих друг за другом эндотермических эффекта, сопровождающихся большой убылью массы: в интервале $80-150^\circ\text{C}$ происходит дегидратация (удаление пяти молекул кристаллизацион-

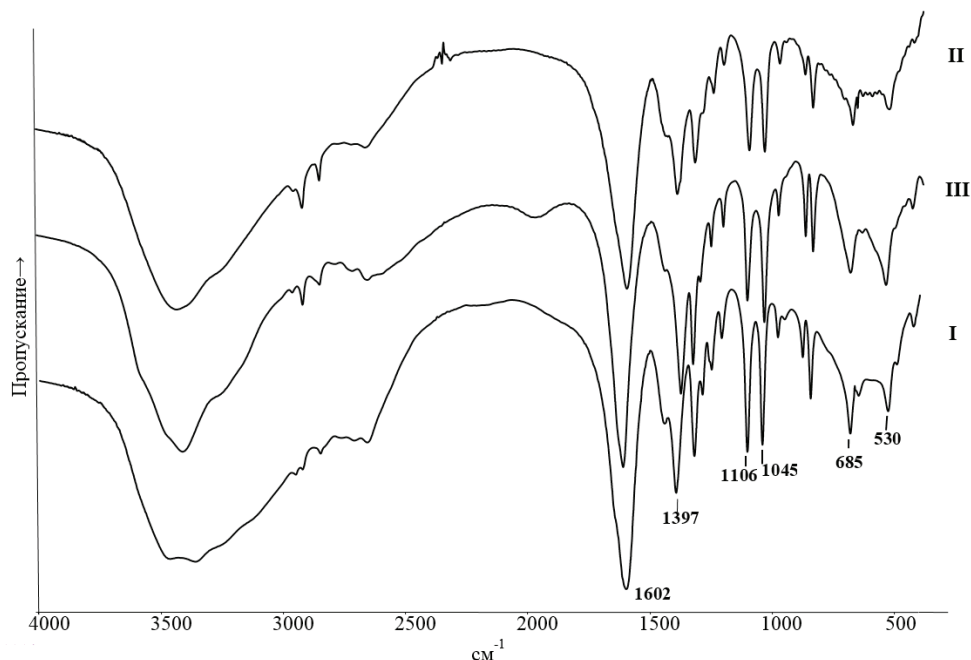
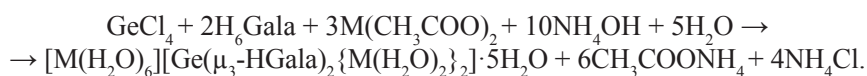


Рис. 1. ИК-спектры соединений I-III.

ной воды), при 150-260°C – деаквация (удаление десяти молекул координированной воды), что коррелирует с результатами ИК-спектроскопии (наличие полосы $\nu(\text{OH})$ в области 3350 см^{-1}). В интервале 260-360°C происходит элиминация в газовую фазу четырех молекул CO_2 . Дальнейшее нагревание комплексов сопровождается их окислительной деструкцией и образованием в качестве конечного продукта смеси оксидов GeO_2 и CoO (NiO , CuO) (I-III), что согласуется с массой остатков образцов при 1000 °C (табл. 1).

На основании полученных данных предложена молекулярная формула синтезированных комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}) и уравнение реакции их образования:

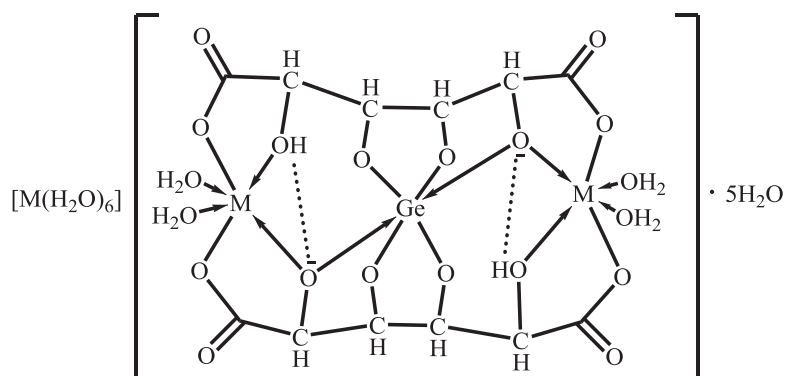


На основании результатов элементного анализа, характерных координационных чисел равных шести для германия и для второго металла, а также одинакового характера термораспада, можно заключить, что в их составе реализуется трехъядерный комплексный анион подобно ранее структурно охарактеризованному в гетерометаллических бис(ксиларато)германатах 3d-металлов [8, 9] с тем отличием, что одна гидроксильная группа кислоты молекулы лиганда в I-III не депротонируется, а участвует в формировании водородной связи (рис. 2).

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-III

№ к-са	Характер и температурные интервалы процессов протекающих							
	- xH ₂ O		Декарбоксилирование		Окислительная деструкция		Остаток	
	t _{max} (DTA), °C	Δm ТГ, %	t _{max} (DTA), °C	Δm ТГ, %	t _{max} (DTA), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	80-150 (95↓) 150-240 (180↓)	9.67 x=5 19.35 x=10	240-360 (260↓)	18.90	360-790 (410↑)	17.18	34.90	35.44 3CoO GeO ₂
II	80-160 (100↓) 160-260 (180↓)	9.71 x=5 19.40 x=10	260-330 (280↓)	19.00	330-790 (450↑)	16.89	35.00	35.44 3NiO GeO ₂
III	80-150 (100↓) 150-230 (180↓)	9.52 x=5 19.00 x=10	230-370 (280↓)	18.60	370-770 (570↑)	16.38	36.50	36.47 3CuO GeO ₂



M = Co, Ni, Cu

Рис. 2. Схема строения бис(галактарато)германатов I-III.

Из приведенной схемы видно, что лиганд в этих случаях выполняет роль мостика и проявляет себя как тритопный, гексадентатный. Указанные комплексы следует рассматривать как разнометалльные, их внутренняя сфера представляет собой гетерометаллический Ge⁴⁺–M²⁺ комплексный анион, заряд которого нейтрализуется гексааквакатионом второго металла (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Марцинко Е.Э. (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксигександиовая (галактаровая) кислота: особенности строения, изомерия, комплексообразующие свойства // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 25-33. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).53991](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).53991)
2. Патент RU (11) 2134568 (13) C1, 6 A61K7/00, A61K7/48, A61K33/30 Композиции для лечения кожных нарушений и способы их применения / Юджин Г. Гэнс, Джонах Шакнай. Опубл. 20.08.1999.
3. Mehltretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. Sequestration by Sugar Acids // Ind. Eng. Chem. – 1953. – Vol. 45, N 12. – P. 2782-2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
4. Saladini M., Menabue L., Ferrari E. Sugar complexes with metal²⁺ ions: thermodynamic parameters of associations of Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ with galactaric acid // Carbohydrate Res. – 2001. – Vol. 336, N 1. – P. 55–61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00243-9)
5. Saladini M., Ferrari E., Menabue L. Co-coordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study // J. of Inorg. Biochem. – 2002. – Vol. 92, N 2. – P. 121-127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00544-5)
6. Klufers P., Kramer G., Piotrowski H., Senker J. Polyoct metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II) // Z. Naturforsch. – 2002. – Vol. 57b. – P. 1446-1453.
7. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Афанасенко Э.В. Синтез и строение разнометалльных и оиевых комплексных соединений германия(IV) с галактаровой кислотой, ионами Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, изониазидом и никотинамидом // Вісник ОНУ. – Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 30-37.
8. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диаквакупрато-μ₃-тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II) [Cu(H₂O)₆][Ge(μ₃-Thgl)₂{Cu(H₂O)₂}₂]₂H₂O // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234.
9. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов [M(H₂O)₆][Ge(μ₃-L)₂{M(H₂O)₂}₂]₂·4H₂O·nCH₃CN (M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 187-194.
10. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.

Стаття надійшла до редакції 06.02.2017

О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, Е. В. Афанасенко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

ГЕТЕРОЯДЕРНІ БІС(ГАЛАКТОРАТО)ГЕРМАНАТИ КОБАЛЬТУ(II), НІКЕЛЮ(II), КУПРУМУ(II): СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Вперше синтезовано та охарактеризовано методами елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ спектроскопії гетерометалічні бис(галактарато)германати кобальту(II), нікелю(II), купруму(II). За результатами дослідження фізичними та хімічними методами встановлено, що внутрішня сфера одержаних сполук являє собою гетерометалічний Ge⁴⁺–M²⁺ комплексний аніон, заряд якого нейтралізований гексааквакатионом 3d-металу [M(H₂O)₆][Ge(μ-HGala)₂{M(H₂O)₂}₂]₂·5H₂O (HGala⁵⁻ – аніон галактарової кислоти, M – Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). Запропонована їх будови.

Ключові слова: германій, кобальт, нікель, купрум, галактарова кислота, координаційні сполуки.

E. A. Chebanenko, E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, E. V. Afanasenko
Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

GETERONUCLEAR BIS(GALACTARATO)GERMINATES OF COBALT(II), COPPER(II), NICKEL(II): SYNTHESIS, STRUCTURE AND CHEMICOPHYSICAL PROPERTIES

Heterometallic bis(galactarato)germanates of cobalt(II), copper(II) and nickel(II) were synthesized for the first time and characterized with the method of elemental analyses, thermogravimetry and IR-spectroscopy.

The IR-spectrum of the synthesized compounds showed the presence of $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ and valence vibrations of the bond $\text{M}-\text{O} \sim 530 \text{ cm}^{-1}$. All this points on the deprotonation of carboxylic groups. The values of valence vibrations of carboxylate ions, the absence of narrow band $\nu(\text{OH})$ at 3600 cm^{-1} and presence of $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ at 685 cm^{-1} allows us to conclude, that germanium coordination unit is formed by the bonding with oxygen atoms in hydroxyl groups and without any participation of ones in carboxylic groups. This statement is confirmed by the absence of hydroxyl $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibrations, which are specific for galactaric acid, and presence of alkoxyl $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibrations. It was found that inner sphere of the synthesized compounds performs to be different-metal $\text{Ge}^{4+}-\text{M}^{2+}$ complex anion, the charge of which is neutralized by the hexa-aqua cation of 3d-metal $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (HGala^{5-} – galactaric acid anion, $\text{M} - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$). Their structure and chemical reaction is suggested to be next: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_6\text{Gala} + 3\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 10\text{NH}_4\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{CH}_3\text{COONH}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$

Keywords: germanium, cobalt, nickel, cuprum, galactaric acid, coordination compounds.

REFERENCES

1. Martsinko E.E. (2S, 3R, 4S, 5R) -2,3,4,5-tetrahydroxyhexanedioic (galactaric) acid: structural features, isomers, complexing properties. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 3, pp. 25-33. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).53991](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).53991)
2. Yudzhin G. Gens, Dzhonah Shaknay. *Kompozitsii dlya lecheniya kozhnykh narusheniy i sposoby ih primeneniya*. Patent RU no 2134568, 1999.
3. Mehlretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. *Sequestration by Sugar Acids*. Ind. Eng. Chem., 1953, vol. 45, no 12, pp. 2782-2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
4. Saladini M., Menabue L., Ferrari E. *Sugar complexes with metal 2+ ions: thermodynamic parameters of associations of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} with galactaric acid*. Carbohydrate Res., 2001, vol. 336, no 1, pp. 55-61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00243-9)
5. Saladini M., Ferrari E., Menabue L. *Co-coordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study*. J. of Inorg. Biochem., 2002, vol. 92, no 2, pp. 121-127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00544-5)
6. Klufers P., Kramer G., Piotrowski H., Senker J. *Polyot metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II)*. Z. Naturforsch., 2002, vol. 57b, pp. 1446-1453.
7. Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Afanasenko E.V. *Synthesis and structure of different-metal and onium germanium (IV) coordination compounds with galactaric acid, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} ions, isoniazidum and nicotinamidum*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 30-37.
8. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Hexaaquacopper(IV) Bis(diaquacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato) germanate(IV) Dihydrate $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 2, pp. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611020197>

9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis and Characterization of Cobalt(II) and Manganese(II) Xylaratogermanates: The Molecular and Crystal Structures of the $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ Complexes ($M = Co, n = 0$; $M = Mn, n = 1$)*. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no 2, pp. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023613020174>
10. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85 p. (in Russian)

УДК 543.42 : 546.655.4-41

**И. В. Стоянова, Н. А. Чивирева, В. П. Антонович,
А. В. Нечипоренко, Л. Ф. Кошкина, В. Ф. Зинченко**

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net

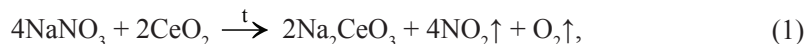
ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ CeO_2 И CeF_3 В ЗАСТЫВШИХ ПЛАВАХ NaNO_3 - KNO_3 МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Исследован процесс диспергирования и растворимости CeO_2 и CeF_3 в расплаве системы NaNO_3 - KNO_3 . Данные спектроскопии диффузного отражения в УФ диапазоне спектра указывают на преобладание Ce(IV) в первом случае и Ce(III) – во втором. Показана важная роль поверхностных явлений в формировании дисперсных систем. Разработанным методом вещественного химического анализа подтверждено наличие Ce(IV) (до 16.3%масс.) с небольшой примесью (до 0.5 % масс.) Ce(III) в верхней и нижней частях застывшего солевого плава системы CeO_2 – (NaNO_3 - KNO_3).

Ключевые слова: соединения церия, нитратная система, спектроскопия диффузного отражения, химический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

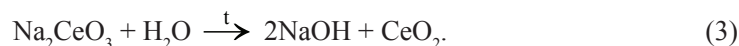
Одним из первых способов получения оксидных функциональных материалов является синтез в солевых расплавах или с их участием (т.н. «плавней») [1,2]. Одними из наиболее перспективных солевых сред для синтеза могут служить нитраты щелочных металлов и системы на их основе, в частности, система NaNO_3 - KNO_3 с точкой плавления около 222°C с соотношением компонентов 47:53%мол. [3]. В частности, они использованы для синтеза нанопорошков оксидов металлов [4,5] и апатитов [6]. Основой синтеза в солевых расплавах является растворимость исходных реагентов с последующим взаимодействием и выделением продуктов реакции (часто в нанодисперсном виде) из раствора – расплава [7]. Особый интерес представляет возможность получения нанодисперсного CeO_2 в связи с перспективами его практического применения как биоактивного материала [8,9]. Реакционная способность нитратов металлов обусловлена тем, что разложение большинства из них, даже на воздухе, начинается при температурах, не намного превышающих температуры плавления (350-400°C), что создает условия как для кислотно-основных реакций, как, например, с CeO_2 :



так и для окислительно-восстановительных реакций, например, с CeF_3 :



В обоих случаях с учетом протекания гидролиза Na_2CeO_3 в конечном итоге образуется дисперсный CeO_2 :



Естественно, выход продукта в случае реакций (1) и (2), а также степень его дисперсности могут быть существенно различными. Подобное исследование проведено ранее в отношении поведения CeF_3 в воздушной и инертной средах в работах [10,11]. Что же касается взаимодействия CeO_2 с нитратным расплавом, подобное исследование ранее не проводилось.

Ранее были разработаны основы вещественного анализа соединений Ce(III) и Ce(IV) , базирующиеся на спектроскопии диффузного отражения [12] и химического анализа систем в растворе фосфорной кислоты [13].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного вещества взят церий диоксид (CeO_2) марки ЦеО-Д (ОСТ 48-195-81). Церий (III) фторид (CeF_3) получен в две стадии. На первой стадии проводили перевод церия диоксида в водорастворимый трихлорид длительным кипячением в хлороводородной кислоте с постоянным добавлением пероксида водорода. На второй стадии к раствору CeCl_3 добавляли H_2F_2 , полученный осадок отфильтровывали, промывали, высушивали в вакууме и прокаливали в инертной среде (He).

Систему NaNO_3 - KNO_3 состава 47:53% мол. готовили сплавлением компонентов квалификации, соответственно, *ос.ч.* и *ч.д.а.* при температуре 350°C с термообработкой в течение 2 час.

Для приготовления систем типа CeF_3 (CeO_2) – (NaNO_3 - KNO_3) смешивали 0,5 г вещества с 10 г соли, что гарантировало получение насыщенных растворов-расплавов. Выдержка расплавов систем, помещенных в пробирки из кварцевого стекла, проводили в инертной (He) и воздушной средах. После выдержки при рабочей температуре расплав подвергали достаточно быстрому охлаждению вне печи. Для проведения исследования пробирки разбивали и исследовали состав нижней (донной), средней и самой верхней частей застывшего плава.

Электронные спектры диффузного отражения плавов снимали на спектрофотометре „Lambda 9” (Perkin Elmer) в УФ диапазоне спектра. Обычно образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO , прозрачный в УФ диапазоне спектра. Записывали спектральные зависимости функции Кубелки-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

где R – относительное отражение; k , s – коэффициенты поглощения и рассеяния, соответственно.

Как следует из наших предыдущих работ [10,11], интерпретация спектров нитратных расплавов осложняется наличием интенсивных полос поглощения в спектрах основы – смеси нитратов натрия и калия в УФ диапазоне спектра. Сопоставление спектров диффузного отражения полученных расплавов со спектрами исходных веществ позволяет предположить наличие в соответствующих

плавах соединений церия, однако, не дает четкого представления о соотношении его валентных форм.

Для устранения мешающего влияния нитратной основы предложено использовать в качестве образца сравнения смесь NaNO_3 - KNO_3 вместо стандартного MgO . При таком способе корректнее сопоставлять спектры полученных церийсодержащих плавок не со спектрами исходных веществ, а со спектрами исходных смесей соединений церия с нитратным плавом.

Для подтверждения наличия разновалентных форм церия в полученных расплавах использовали разработанные ранее методики анализа [14]. С целью выяснения мешающего влияния нитрат-ионов на процесс растворения расплавов проведен анализ модельных систем. Анализ искусственных смесей CeO_2 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с плавом NaNO_3 - KNO_3 показал, что при растворении соответствующих смесей в концентрированной фосфорной кислоте при нагревании не наблюдается изменения степеней окисления церия. Оказалось, что, в отличие от CeO_2 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, при растворении CeF_3 в H_3PO_4 и в присутствии плава NaNO_3 - KNO_3 при более высокой температуре происходит частичное окисление церия (III) до Ce(IV) . Поэтому представлялось возможным провести определение форм церия только в плавах CeO_2 -(NaNO_3 - KNO_3).

При определении содержаний Ce(III) и Ce(IV) все образцы переводили в раствор по единой методике, которая заключалась в следующем. Навеску образца массой 0.05 – 0.10 г растворяли в концентрированной фосфорной кислоте при нагревании. Полученный раствор переносили в мерную колбу и разбавляли 3М H_3PO_4 . По данной методике готовили раствор смеси NaNO_3 - KNO_3 . Любопытным является тот факт, что раствор нитратного плава, полученный по описанной методике, практически не проявляет оптического поглощения в интервале 300-400 нм, что дает возможность определять Ce(IV) по светопоглощению фосфатного комплекса при $\lambda = 320$ нм. Во всех методиках определения в качестве образца сравнения использованы растворы, содержащие соответствующее количество раствора смеси NaNO_3 - KNO_3 .

Определение содержания Ce(III) во всех образцах проводили по ослаблению окраски перманганата калия. Методика заключалась в следующем. В мерные колбы вместимостью 25 мл помещали аликвотные части фосфорнокислого раствора пробы, добавляли 1 мл раствора пирогената натрия, 5 мл 0.005М KMnO_4 и разбавляли до метки 3М фосфорной кислотой. Оптическую плотность растворов измеряли через 20 мин в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при $\lambda = 544$ нм относительно 3М H_3PO_4 . В тех же условиях измеряли оптическую плотность раствора KMnO_4 , не содержащего Ce(III) . Содержание Ce(III) рассчитывали по градуировочному графику, который описывается уравнением прямой $\Delta A = 4.0312C - 0.0047$ ($R^2 = 0.9988$), где C – содержание Ce(III) , мг/мл.

Для обнаружения и определения Ce(III) в средних частях образцов также записывали спектры первой производной оптической плотности фосфорнокислых растворов.

В верхних и нижних частях образцов определение Ce(IV) проводили по методике, основанной на измерении светопоглощения фосфатного комплекса Ce(IV) при $\lambda = 320$ нм. Методика определения заключалась в следующем. Аликвотную часть фосфорнокислого раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляли 3М H_3PO_4 и измеряли оптическую плотность при 320 нм. Содержание Ce(IV)

рассчитывали по градуировочному графику $A = 0,0157 C + 0,0044$ ($R^2=0,9993$), где C – концентрация церия, мкг/мл.

В средних частях образцов определение Ce(IV) проводили по ослаблению окраски метанилового желтого (МЖ). Методика определения заключалась в следующем. В мерные колбы вместимостью 25 мл помещали аликвотные части фосфорнокислого раствора образца фторида церия, добавляли 2 мл раствора МЖ и разбавляли до метки 3М фосфорной кислотой. Измеряли оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при $\lambda=529$ нм. В этих же условиях измеряли оптическую плотность растворов, не содержащих Ce(IV) . Содержание Ce(IV) рассчитывали по градуировочному графику, который описывается уравнением прямой $\Delta A = 0.1752C - 0.0335$, ($R^2=0.9986$), где C – содержание Ce(IV) , мкг/мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры диффузного отражения исходных смесей CeO_2 и CeF_3 с солевым плавом $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, записанные против чистого плава, а на рис. 2 и рис. 3 – спектры их плавов, записанных в тех же условиях.

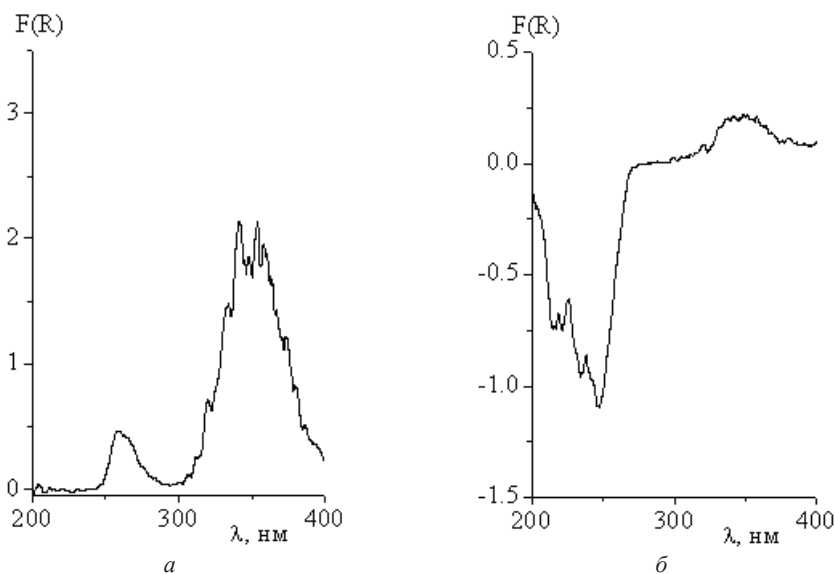


Рис. 1. Спектры диффузного отражения исходных смесей оксида церия (IV) и фторида церия (III), записанные относительно плава $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$:
 $a - \text{CeO}_2 - (\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$; $б - \text{CeF}_3 - (\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$.

На основании полученных спектральных данных (рис.2) можно утверждать, что в системе $\text{CeO}_2 - (\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$ в верхних и нижних частях плавов, полученных как на воздухе, так и в атмосфере гелия, церий находится в форме Ce(IV) . В средней части плавов возможно наличие незначительных количеств церия, однако установить по спектрам диффузного отражения его степени окисления не представляется возможным.

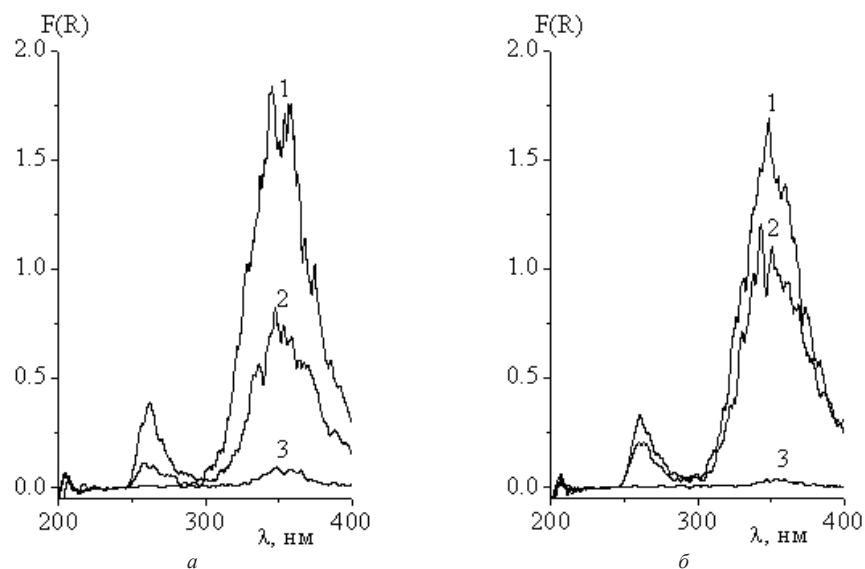


Рис. 2. Спектры диффузного отражения нитратных плавов CeO_2 , полученных обработкой на воздухе (а) и в инертной атмосфере (б), записанных относительно плава $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$:
1 – верхняя часть плава; 2 – нижняя часть плава; 3 – средняя часть плава.

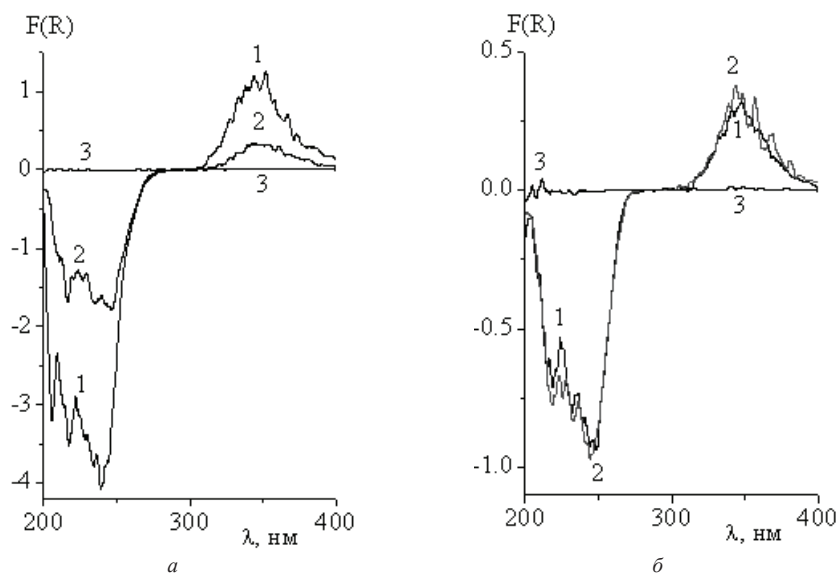


Рис. 3. Спектры диффузного отражения нитратных плавов CeF_3 , полученных на воздухе (а) и в инертной атмосфере (б), записанных относительно плава $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$:
1 – верхняя часть плава; 2 – нижняя часть плава; 3 – средняя часть плава.

В то же время, в системе $\text{CeF}_3 - (\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$ в верхних и нижних частях плавов, полученных как на воздухе, так и в атмосфере гелия, церий, видимо, находится преимущественно в форме Ce(III) .

Действительно, на спектрах диффузного отражения образцов, особенно, обработанных на воздухе в области длин волн 200-250 нм наблюдаются «провалы» в области отрицательных значений $F(R)$ (рис. 3). Этот факт является косвенным свидетельством в пользу люминесценции Ce^{3+} , которая должна наблюдаться в близком к указанному выше спектральном диапазоне. В работе [15] приведено убедительное подтверждение такого рода явления как для порошка, так и для тонкопленочного покрытия из CeF_3 , а также систем $\text{CaF}_2\text{:Ce}^{3+}$ и $\text{LuF}_3\text{:Ce}^{3+}$. В спектре возбуждения люминесценции проявляются три интенсивные полосы в области 210-260 нм и, соответственно, две полосы $5d\text{-}4f$ люминесценции с максимумами при 230 и 305 нм. В то же время, наличие некоторого количества Ce(IV) подтверждается полосой поглощения с максимумом при 350 нм.

Результаты химического анализа образцов системы $\text{CeO}_2 - (\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$ представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения разновалентных форм церия в нитратных плавах
($m=0.050\text{-}0.100\text{г}$; $n=2\text{-}3$)

Образец системы $\text{CeO}_2 - (\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$	Найдено, % масс.	
	Ce(III)	Ce(IV)
верхняя часть (He)	0.42	8.06
средняя часть (He)		0.48
нижняя часть (He)	0.31	10.30
верхняя часть (воздух)	0.36	12.80
средняя часть (воздух)		0.15
нижняя часть (воздух)	0.32	16.32

Примечание: He, воздух – среда, в которой производилась термообработка образца

Как видно из приведенных данных, в верхней и нижней частях плавов церий находится преимущественно в форме Ce(IV) , что согласуется с данными спектроскопии диффузного отражения. Содержание Ce(III) не превышает 0.5% масс. В средней части плавов обнаружен только Ce(IV) ; Ce(III) либо отсутствует, либо его содержания не превышают 0.05%. Можно предположить, что появление Ce(III) после обработки в нитратных расплавах обусловлено его наличием в исходных образцах CeO_2 (в качестве примеси).

Методами вещественного химического анализа установлено, что при растворении CeF_3 в расплаве $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ в верхних и нижних частях плава церий находится преимущественно в низшей степени окисления, то есть Ce(III) .

Методами химического анализа и спектроскопии диффузного отражения показано, что при растворении CeO_2 в расплаве $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ во всех частях плава присутствует Ce(IV) , однако в верхней и нижней частях плава присутствует в незначительном количестве (0.3-0.4% масс.) также Ce(III) .

Обращает на себя внимание некоторое несоответствие между данными спектроскопии диффузного отражения и химического анализа системы CeO_2 -(NaNO_3 - KNO_3) как для различных частей образцов, так и для различных условий термообработки (He, воздух). Действительно, данные химического анализа указывают на более высокое содержание Ce(IV) в верхних частях образцов, в то время как значения $F(R)$ (рис. 2 а, б) изменяются обратным образом.

Для понимания происходящих процессов необходимо обратиться к уравнениям реакций (1) и (2). Из них следует сильное газовыделение из расплавов в ходе выдержки при заданной температуре, при которой нитратный расплав еще вполне термически устойчив. Результатом является весьма четкое разделение всех продуктов на нижнюю (донную) и верхнюю части. Если суть первой из них кажется понятной, то природа второй части не вполне ясна. Скорее всего, она состоит из ультрадисперсных частиц продуктов взаимодействия, образующихся непосредственно в растворе-расплаве, которые «флотируются» на поверхность расплава микропузырьками газов под действием сил межфазного натяжения на тройной границе раздела твердое тело – расплав – газ. Однако, это противоречит представлениям и принципам спектроскопии диффузного отражения [16], в соответствии с которыми коэффициент рассеяния (s) в уравнении (3) должен возрастать с уменьшением размеров частиц дисперсной системы; соответственно, функция $F(R)$ при этом должна уменьшаться. Таким образом, получается, что частицы CeO_2 в верхней части плава должны быть заметно крупнее, чем в нижней. Природа такого несоответствия остается пока не выясненной, и для установления истинной причины требуется прямое определение размеров частиц CeO_2 в различных частях плава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
3. Диаграммы плавкости солевых систем. Двойные системы с общим анионом: [справочник] / ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. – М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
4. Волков С.В., Малёванный С.М., Панов Э.В. Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония // Журн. неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С.1749.
5. Afanasiev P., Geantet C. Synthesis of solid materials in molten nitrates // Coord. Chem. Reviews. – 1998. – Vol. 178-180. – P.1725.
6. Зинченко В.Ф., Тарасенко С.А., Нечипоренко А.В., Магунов И.Р., Витюкова К.А. Структурные особенности кальциевых апатитов, синтезированных в солевых расплавах // Укр. хим. журнал. – 2009. – Т. 75, № 8. – С.100.
7. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С.1100.
8. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения // Рос. хим. журн. – 2009. – Т. 53, № 2. – С.56.
9. Борисов А.В., Шмырева А.Н., Максимчук Н.В. Нанокристаллические пленки оксида церия для биолюминесцентных сенсорных систем // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т. 7, № 1. – С.245.
10. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремин О.Г., Стоянова И.В., Дога П.Г., Дышлева Л.Ф. Спектроскопическое исследование взаимодействия CeF_3 и EuF_2 с расплавом NaNO_3 - KNO_3 // Укр. хим. журнал. – 2014. – Т. 80, № 10. – С.85.
11. Нечипоренко А.В., Зинченко В.Ф., Дышлева Л.Ф., Стоянова И.В., Дога П.Г. Спектроскопическое исследование влияния среды на характер взаимодействия CeF_3 и EuF_2 с расплавом NaNO_3 - KNO_3 // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, № 5. – С. 31.

12. Стоянова И.В., Стоянов А.О., Чивирева Н.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Идентификация валентных форм церия во фторидных материалах методом спектроскопии диффузного отражения // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 105.
13. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия (Обзор) // Методы и объекты хим. анализа. – 2013. – Т. 8, № 3. – С. 104.
14. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 3. – С. 149.
15. Dujardin C., Pedrini C., Garnier N., Belsky A.N., Lebbou K., Ko J.M., Fukuda T. Spectroscopic properties of CeF_3 and $\text{LuF}_3\text{:Ce}^{3+}$ thin films grown by molecular beam epitaxy // Optical Materials. – 2001. – Vol. 16. – P. 69-76.
16. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. – 1965. – Т. 85, № 2. – С.365.

Стаття надійшла до редакції 22.02.2017

**І. В. Стоянова, Н. О. Чивірева, В. П. Антонович,
Г. В. Нечипоренко, Л. Ф. Кошкіна, В. Ф. Зінченко**
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, ел. пошта: vfzinchenko@ukr.net

ВИВЧЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ CeO_2 І CeF_3 У ЗАСТИГЛИХ ПЛАВАХ $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПІ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ І ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Досліджено процес диспергування й розчинності CeO_2 і CeF_3 у розплаві системи $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Дані спектроскопії дифузного відбиття в УФ діапазоні спектра вказують на перевагу Ce(IV) у першому випадку й Ce(III) – у другому. Показана важлива роль поверхневих явищ у формуванні дисперсних систем. Розробленим методом речовинного хімічного аналізу підтверджено наявність Ce(IV) (до 16.3 %мас.) з невеликою домішкою (до 0.5 %мас.) Ce(III) у верхній і нижній частинах застиглого сольового плаву системи $\text{CeO}_2 - (\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3)$.

Ключові слова: сполуки церію, нітратна система, спектроскопія дифузного відбиття, хімічний аналіз.

**I. V. Stoyanova, N. A. Chivireva, V. P. Antonovich,
G. V. Nychyporenko, L. F. Koshkina, V. F. Zinchenko**
A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

STUDY OF DISPERSE SYSTEMS OF CeO_2 AND CeF_3 IN STIFFENED MELTS $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ BY METHODS OF SPECTROSCOPY OF DIFFUSE REFLECTANCE AND BY THE CHEMICAL ANALYSIS

Processes of dispersion and solubility of CeO_2 and CeF_3 in the melts of systems $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ which are widely used as medium for synthesis of various oxide materials are investigated. The basis of the mechanism of the specified processes is made by the acid-basic and oxidation-

reduction reactions between initial substances and saline melt. For identification and definition of oxidation degree of Cerium in interaction products are applied spectroscopy of diffuse reflectance in an UV range of a spectrum and the substantial chemical analysis with use as a reagent of a solution of phosphoric acid. For reduction of influence of own absorption of ions NO_3^- as the sample of comparison it is used stiffened melt of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Definition of content of Ce(III) is carried out basing on decrease of intensity of coloring of KMnO_4 . Content of Ce(IV) is established photometrically on intensity of absorption of a phosphate complex (at high content of Ce(IV)) and on decrease of coloring of methanyl yellow (at low content). The data of spectroscopy of diffuse reflectance specifies in prevalence of Ce(IV) with small admixture of Ce(III) in case of system $\text{CeO}_2\text{-(NaNO}_3\text{-KNO}_3)$ and Ce(III) with admixture of Ce(IV) in case of system $\text{CeF}_3\text{-(NaNO}_3\text{-KNO}_3)$. Because of influence of H_3PO_4 on oxidation degree of cerium in last system, definition of Ce(III) and Ce(IV) by chemical analysis was not carried out. As for system with CeO_2 , contents of Ce(IV) by method of the chemical analysis are established at level 8-16% масс., and they are higher at system heat treatment on air in comparison with heat treatment in an inert (He) medium. Some inconsistency in the results received by a method of spectroscopy of diffuse reflectance and the chemical analysis, which reason while up to the end is not established, is observed. The role of the superficial phenomena on border solid state – saline melt – gas in processes of dispersion of CeO_2 and CeF_3 is shown.

Keywords: cerium compounds, nitrate system, spectroscopy of diffuse reflectance, the chemical analysis.

REFERENCES

1. Delimarskiy Iu.K. *Elektrokhiimiia ionnykh rasplavov* [Electrochemistry of ionic melts]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 248 p. (in Russian).
2. Delimarskiy Iu.K., Barchuk L.P. *Prikladnaia khimiia ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kiev, Naukova dumk, 1988. 192 p. (in Russian).
3. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Dvoynye sistemy s obshchim anionom: spravochnik* [Diagrams of melting of saline systems. Binary systems with common anion: directory] Eds. V.I. Posypayko, E.A. Alekseeva. Moscow, Metallurgiya., 1977, 304 p.
4. Volkov S.V., Maliovanyy S.M., Panov E.V. *Sintez v nitratnykh rasplavakh nanodispersnykh poroshkov slozhnykh oksidov titana i tsirkoniia* [Synthesis of nano-disperse powders of complex titanium and zirconium oxides in nitrate melts]. Zhurnal neorganicheskoy khimii – Journal of inorganic chemistry, 2002, vol. 47, no 11, pp. 1749- 1754. (in Russian).
5. Afanasiev P., Geantet C. *Synthesis of solid materials in molten nitrates* Coord. Chem. Reviews. 1998, vol. 178-180, pp. 1725-1752.
6. Zinchenko V.F., Tarasenko S.A., Nechiporenko A.V., Magunov I.R., Vitiukova E.O. *Srstrukturnye osobennosti kaltsievykh apatitov, sintezirovannykh v solevykh rasplavakh* [Structural peculiarities of Calcium apatites synthesized in saline melts]. Ukrainiyskiy khimicheskii zhurnal, 2009, vol. 75, no 8, pp.100-104. (in Russian).
7. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. *Osnovnost-kislotnost i rastvorimost fluoridov i oksidov metallov v solevykh rasplavakh* [Basicity–acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts] Elektrokhiimiia.–Journal of Electrochemistry, 2012, vol. 48, no 10, pp. 1100-1104. (in Russian).
8. Ivanov V.K., Polezhaieva O.S., Tretiakov Iu.D. *Nanokristallicheskiy dioksid tseriia: sintez, strukturno-chuvstvitelnyie svoystva i perspektivnyie oblasti primeneniia* [Nano-crystalline cerium dioxide: synthesis structural-sensitive properties and perspective domains of application]. Russian Chemical Journal, 2009, vol. 53, no 2, pp.56- 67. (in Russian).
9. Borisov A.V., Shmyreva A.N., Maksimchuk N.V. *Nanokristallicheskie plionki oksida tseriia dlia bioluminescentnykh sistem*. [Nano-crystalline films of cerium oxide for bio-luminescent sensor systems] Nano-systems, nano-materials, nano-technologies, 2009, vol. 7, no 1, pp. 245-254. (in Russian).
10. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Ieremin O.G., Stoyanova I.V., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Spectroscopic research of interaction of CeF_3 and EuF_3 with $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ melt – Spektroskopicheskie issledovaniie vzaimodeystviia CeF_3 i EuF_3 s rasplavom $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$* . Ukrainiyskiy khimicheskii zhurnal, 2014, vol. 80, no 10, pp. 85-89. (in Russian).

11. Nechiporenko A.V., Zinchenko V.F., Dyshleva L.F., Stoyanova I.V., Doga P.G. *Spektroskopicheskie issledovaniia vliianiia sredy na kharakter vzaimodeystviia CeF_3 i EuF_3 s rasplavom $NaNO_3-KNO_3$* . [Spectroscopic research of influence of medium on character of CeF_3 and EuF_3 interaction with $NaNO_3-KNO_3$ melt] *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 2015, vol. 81, no 5, pp. 31-35. (in Russian).
12. Stoyanova I.V., Stoianov A.O., Chivireva N.A., Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Antonovich V.P. *Identifikatsiia valentnykh form tseriia vo fluoridnykh materialakh metodom spektroskopii diffuznogo otrazheniia. Metody i obiekty khimicheskogo analiza* [Identification of valence forms of cerium in fluoride materials by the method of spectroscopy of diffuse reflectance]. *Methods and objects of the chemical analysis*, 2014, vol. 9, no 3, pp. 105-108. (in Russian).
13. Stoianov A.O., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Antonovich V.P. *Metody opredeleniia raznovalentnykh form tseriia i evropiia (Obzor)*. [Methods of definition of different-valence forms cerium and europium (Review)] *Metody i obiekty khimicheskogo analiza. Methods and objects of the chemical analysis*, 2013, vol. 8, no 3, pp. 104-118. (in Russian).
14. Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Stoianov A.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Antonovich V.P. *Nekotoryie vozmozhnosti veshchestvennogo analiza funktsionalnykh materialov na osnove fluoridov redkozemelnykh elementov*. [Some opportunities of the substantial analysis of functional materials based on fluorides of rare-earth elements] *Metody i obiekty khimicheskogo analiza – Methods and objects of the chemical analysis*, 2011, vol. 6, no 3, pp. 149-158. (in Russian).
15. Dujardin C., Pedrini C., Garnier N., Belsky A.N., Lebbou K., Ko J.M., Fukuda T. *Spectroscopic properties of CeF_3 and $LuF_3:Ce^{3+}$ thin films grown by molecular beam epitaxy*. *Optical Materials*. 2001, vol. 16, pp. 69-76.
16. Kortium G., Braun V., Gertsog G. *Printsipy i metodika izmereniia v spektroskopii diffuznogo otrazheniia*. [Principles and methodic of the measurements in spectroscopy of diffuse reflectance] *Achievements of physical sciences*, 1965, vol. 85, no 2, pp. 365-380. (in Russian).

УДК 546.65+541.49+535.37

Н. С. Каряка¹, С. С. Смола², Н. В. Русакова², Т. Ю. Слива¹,
В. М. Амірханов¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
кафедра неорганічної хімії, вул. Льва Толстого, 12, Київ, Україна, 01033

²Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080
E-mail: Natalia_kariaka@i.ua

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИФЕНІЛ-N-БЕНЗОЇЛАМІДОФОСФАТОМ ТА ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ КАТІОНОМ

Синтезовано ряд нових *тетракіс*-комплексів лантаноїдів з дифеніл-N-бензоїламідифосфатом ($HL=C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$) загального складу $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$). На основі результатів елементного аналізу та даних ІЧ, ПМР та електронної спектроскопії визначено склад сполук та запропоновано спосіб координації лігандів. Одержані комплекси європію та тербію характеризуються сенсibilізованою КАФ лігандами інтенсивною люмінесценцією з часом життя збудженого стану 1.7 і 2.0 нс відповідно. Для комплексу європію визначені квантовий вихід люмінесценції 37% та ефективність сенсibilізації емісії європію органічним лігандом 56%.

Ключові слова: координаційні сполуки лантаноїдів, фотолюмінесценція, карбацил-амідифосфати

Особливості електронної будови лантаноїдів обумовлюють їх здатність випромінювати світло в різних діапазонах довжин хвиль з високою чистотою і відтворюваністю кольору, а відтак і зумовлюють широкі можливості застосування емісії лантаноїдів в різних галузях техніки [1, 2]. Відомо, що пряме збудження люмінесценції даних іонів є малоефективним через низькі коефіцієнти екстинції $f \cdot f$ переходів (нижче $10 M^{-1} \cdot cm^{-1}$). Тому зазвичай для сенсibilізації люмінесценції лантаноїдів використовують органічні ліганди, які здатні ефективно поглинати збуджуваче випромінювання та передавати його на іон лантаноїду – процес відомий під назвою «ефект антени» [3]. Для ефективної сенсibilізації люмінесценції лантаноїдів, крім високого коефіцієнту екстинції, бажано, щоб енергія найнижчого триплетного рівня лігандів була вищою за випромінюючий рівень лантаноїду. Крім того, кількість груп, що характеризуються високочастотними коливаннями мають бути мінімізованими. Одним із класів сполук, що задовольняють даним умовам є карбациламідифосфати (КАФ, рис. 1а) – сполуки зі структурним хелатуючим фрагментом $-C(O)N(H)P(O)-$. Хімія КАФ сполук, започаткована А. Кірсановим в 60х роках ХХ сторіччя відкриттям фосфазореакції, нині набула активного розвитку у зв'язку з практичним інтересом до даних сполук, в першу чергу обумовленим їх біологічними та координаційно-хімічними властивостями [4]. Рядом досліджень координаційних сполук лантаноїдів на основі карбациламідифосфатів було показано, що комплекси такого типу є термодинамічно стабільними та не руйнуються під дією УФ та навіть синхротронного опромінення [4], крім того КАФ ліганди здатні ефективно сенсibilізувати люмінесценцію лантаноїдів [5-7].

Дана робота є продовженням систематичних досліджень спрямованих на одержання нових люмінесцентних комплексів лантаноїдів з лігандами КАФ типу та присвячена вивченню координаційних сполук складу $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$; $HL = C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$, рис. 1б).

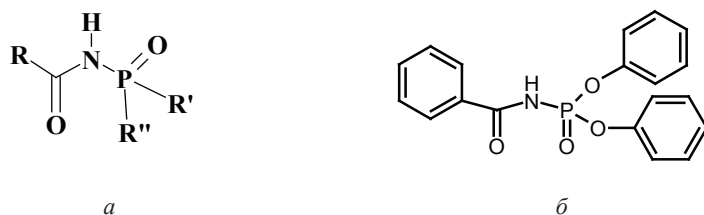


Рис. 1. Загальна структурна формула КАФ сполук (а) та структурна формула дифеніл-N-бензоїламідодифосфату (б)

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз на вміст металу у комплексах виконували за допомогою стандартних методів комплексонометричного титрування у розчинах ДМСО:вода=1:1 з індикатором ксиленоловим помаранчевим.

ІЧ спектри комплексів записували в діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$ на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

1H ЯМР спектри для розчинів в $DMSO-d_6$ записували на AVANCE 400 Bruker NMR спектрометрі при кімнатній температурі.

Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків реєстрували на приладі SPECORD M-40.

Спектри емісії та збудження люмінесценції комплексу європію реєстрували на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL 3-22» при кімнатній температурі та 77К. Величину енергії найнижчого триплетного рівня (E_T) лігандів у складі комплексів визначали за спектром фосфоресценції комплексу гадолінію при 77 К. Вимірювання кінетики затухання $4f$ -люмінесценції проводили з використанням фосфориметра FL 1040 «Horiba Jobin Yvon», оснащеного імпульсною ксеноновою лампою (частота імпульсів $0.05 - 25\text{ Гц}$, ширина імпульсу при максимумі довжини хвилі емісії 3 мкс , ширина мало інтенсивного «хвоста» 30 мкс). Квантові виходи люмінесценції для твердих зразків вимірювали відносно стандарту $Y_2O_3:Eu\ 3\%$ ($Q_{st} = 85\%$, $\lambda_{ex} = 254\text{ нм}$). Точність вимірювання квантових виходів люмінесценції складала $\pm 15\%$.

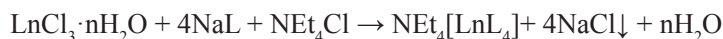
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифеніл-N-бензоїламідодифосфат (HL) синтезований за раніше описаними методиками [8]. $C_{19}H_{16}NO_4P$ ($M=353.30$): Т. пл. 149°C . ІЧ (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3139\text{ с. (NH)}$, 1693 д.с. (C=O) , $1589\text{ с.}, 1490\text{ д.с.}, 1453\text{ д.с.}, 1425\text{ д.с.}, 1282\text{ с.}, 1239\text{ д.с. (P=O)}$, $1186\text{ д.с.}, 1163\text{ с.}, 1092\text{ сер.}, 1071\text{ сер.}, 1026\text{ сер.}, 1010\text{ сер.}, 961\text{ д.с.}, 887\text{ сер.}, 767\text{ с.}, 710\text{ с.}, 688\text{ с.}, 573\text{ сер.}, 521\text{ сер.}, 469\text{ сер.}, \text{см}^{-1}$. ПМР (ДМСО- d_6): $\delta = 7.21\text{ (т, 2H)}, 7.27\text{ (д, 4H)}, 7.38\text{ (т 4H)}, 7.46\text{ (д, 2H)}, 7.57\text{ (т, 1H)}, 7.97\text{ (д, 2H)}, 10.50\text{ (д, 1H)}$. – ^{31}P ЯМР (CH_3CN): $\delta = -7.50\text{ (с)}$. З метою подальшого використання при синтезі координа-

ційних сполук була одержана натрієва сіль дифеніл-N-бензоїламідфосфату (NaL) відповідно до стандартної методики [9]. Вихід становив 90 %.

$C_{19}H_{15}NO_4PNa$ ($M=375.3$): Т. пл. $255^\circ C$. IR (KBr): ν_{max} = 3058 сл., 1592 сер., 1547 д.с. (C=O), 1490 с. 1370 д.с., 1201 д.с. (P=O), 1147 сер., 1071 сл., 1026 сл., 953 д.с. 928 д.с., 871 сл., 771 сер., 715 сер., 688 сер., 617 сл., 599 сл., 520 сл., 491 сл. cm^{-1} . ПМР (ДМСО- d_6): δ = 7.05 (м, 2H), 7.25-7.36 (м, 11H), 8.00 (д, 2H). – ^{31}P ЯМР (CH_3CN): δ = 4.11 (с).

Координаційні сполуки $NEt_4[LnL_4]$ отримували відповідно до схеми:



(де Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu)

1 ммоль гідратованого хлориду лантанюду розчиняли у 30-40 мл ізопропілового спирту в присутності сквімолярної до кристалізаційної води кількості триетилового естеру ортомурашиної кислоти. Розчин нагрівали до кипіння та до повного розчинення солі РЗЕ, потім доливали його до розчину 4 ммоль NaL в 60 мл суміші розчинників ацетону та ізопропанолу (1:1) і додавали до розчину 1 ммоль тетраетиламоній хлориду у ізопропанолі. Суміш нагрівали до температури кипіння, охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували осад NaCl і фільтрат залишали напівзакритим для повільного випаровування розчинників. Через декілька діб із розчину випадали цільові сполуки у вигляді порошків. Їх відфільтровували, промивали невеликою кількістю ізопропілового спирту та сушили на повітрі. Вихід комплексів складав ~65 %. Отримані координаційні сполуки стійкі на повітрі, слабо забарвлені в кольори відповідних акваіонів Ln(III). Вони добре розчинні в ДМСО, метанолі, ацетоні, ацетонітрилі, дихлорметані, погано розчинні в ізопропіловому спирті та бензолі і нерозчинні у воді. Методом 1H ЯМР спектроскопії встановлене співвідношення КАФ-ліганд : позасферний катіон = 4:1 для діаманітних комплексів лантану та лютецію. Згідно результатів трилонометричного аналізу на метал, відсотковий вміст лантанюду збігається з теоретичними розрахунками. Температура плавлення одержаних тетракіс-комплексів становить $110-135^\circ C$.

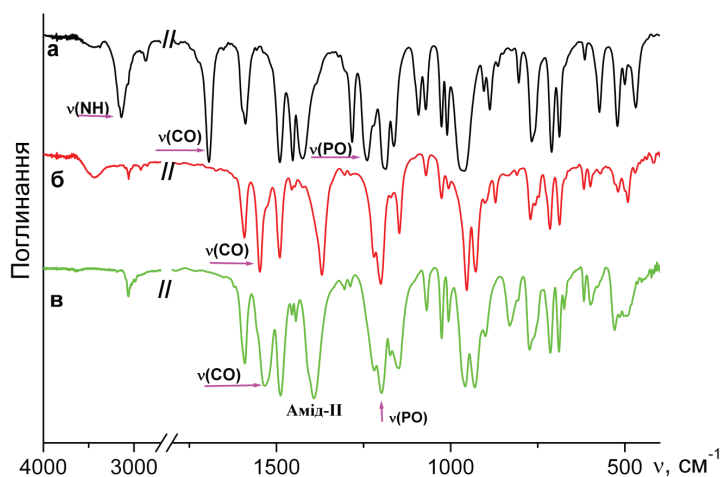


Рис. 2. ІЧ спектри синтезованих сполук: а – HL, б – NaL, в – $NEt_4[EuL_4]$.

Положення характеристичних смуг в ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук свідчать про бідентатну координацію КАФ-лігандів в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп (рис. 2, табл. 1). Так, в ІЧ спектрах синтезованих комплексів відсутня смуга валентних коливань $\nu(NH)$ в області 3140 см^{-1} , а також спостерігається низькочастотний зсув смуг поглинання характеристичних коливань $\nu(C=O)$ та $\nu(P=O)$. Смуга поглинання $\nu(C=O)$ зміщується на $158 - 169\text{ см}^{-1}$, порівняно з нейтральним лігандом, та на $12 - 23\text{ см}^{-1}$, порівняно з NaL. Низькочастотний зсув коливань $\nu(P=O)$ становить $41 - 43\text{ см}^{-1}$, порівняно з HL, та $2 - 4\text{ см}^{-1}$, порівняно з NaL. Смуга коливань амід-II зсувається в область низьких частот порівняно зі спектром вільного ліганду та зазнає високочастотного зсуву порівняно зі спектром його натрієвої солі. В область високих частот зміщується також смуга валентних коливань $\nu(P-N)$, що пов'язано із збільшенням кратності даного зв'язку при бідентатно-хелатуючому координуванні ліганду. Присутність тетраетиламоній катіону за ІЧ спектрами комплексів не ідентифікується через перекривання його смуг поглинання зі смугами поглинання КАФ ліганду.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук

Сполука	(N-H)	(C=O)	(P=O)	(Амід-II)	(P-N)
HL	3140	1694	1240	1453	888
NaL	-	1548	1201	1370	927
$NEt_4[LnL_4]$	-	1525-1536	1197-1199	1385-1393	930-935

Для комплексу неодиму були записані електронні спектри дифузного відбиття в областях переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ та $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ (рис. 3). Синглетна смуга з максимумом при 429.3 нм в області переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ вказує на наявність одного типу оптичних центрів у складі комплексу. Смуги поглинання в області $430 - 440\text{ нм}$ були віднесені до переходів із заселених при кімнатній температурі підрівнів терму $^4I_{9/2}$ [10]. В області надчутливого переходу положення смуг та співвідношення їх інтенсивності дуже подібні до таких у спектрах комплексів неодиму з координаційним числом 8 [6, 11], що узгоджується з висновком про бідентатну координацію КАФ лігандів у досліджених координаційних сполуках, зробленим на основі ІЧ спектрів.

За зміщенням смуг поглинання в електронних спектрах комплексів неодиму відносно смуг акваіону оцінюють ковалентний внесок у зв'язок метал-ліганд: зростання ковалентного внеску відображається у скороченні зв'язків Nd-O та відповідно спричинює bathochromic зсув смуг у спектрі комплексу порівняно зі спектром акваіону неодиму [12, 13].

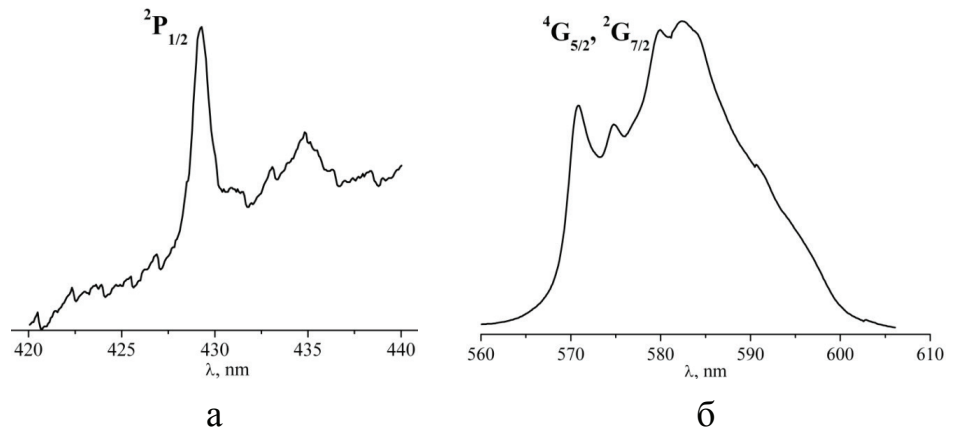


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття комплексу $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ в області переходів $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ (а) та $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ (б).

Для оцінки ковалентного вкладу у зв'язках метал-ліганд для сполуки $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ був розрахований параметр Сінха δ :

$$\delta = 100(1 - \beta)/\beta \quad (1)$$

де $\beta = 1/2 \cdot \Sigma(v_{\text{KC}}^i / v_{\text{аква}}^i)$, $i=1, 2$ – середнє відношення хвильових чисел, розраховане для смуг переходів $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ і $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$.

Знайдений для комплексу $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ параметр $\delta=1.06$, відповідно до шкали Сінха, вказує на переважаючий іонний характер зв'язку метал-ліганд.

Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції комплексів $\text{NEt}_4[\text{EuL}_4]$ та $\text{NEt}_4[\text{TbL}_4]$ реєстрували при 298 та 77 К (рис. 4). Спектри збудження люмінесценції записували, реєструючи випромінювання з довжиною хвилі 612 та 545 нм для комплексу європію та тербію відповідно. Одержані спектри збудження емісії характеризуються наявністю вузьких слабоінтенсивних смуг $f-f$ переходів іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} , а також широких інтенсивних смуг в області 250-320 нм, які свідчать про ефективну сенсibiliзацію лігандами люмінесценції лантанодидів.

Спектри люмінесценції комплексів записували при опроміненні зразків монохроматичним світлом з довжиною хвилі 274 нм. У спектрах присутні характерні для іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} вузькі смуги переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0,4$) та $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=6,0$) відповідно. Для комплексу тербію типово домінуючою по інтенсивності є смуга переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Для комплексу європію домінує смуга переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, що характерно для сполук з низькою симетрією оточення центрального іону. Відношення інтегральної інтенсивності смуг переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ становить 3.9 для спектрів записаних при 298 К та 3.3 – для низькотемпературних спектрів (77 К), що вказує на температуру залежну лабільність координаційного оточення європію у комплексах. Смуга забороненого переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ є мало інтенсивною. Досить високу інтенсивність має смуга переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, що є нетиповим для КАФ-вмісних комплексів європію і можна пояснити високою поляризацією іону Eu^{3+} оточенням з локальною симетрією, що відповідає D_{4d} координаційній геометрії [14]. Відсутність смуги флуоресценції лігандів у спектрах люмінесценції

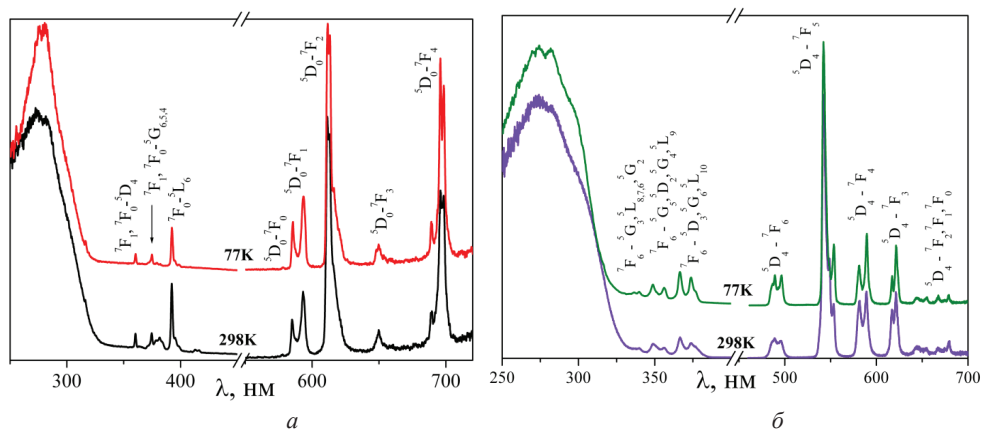


Рис. 4. Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції комплексів $\text{NEt}_4[\text{EuL}_4]$ (а) та $\text{NEt}_4[\text{TbL}_4]$ (б), записані при 298 та 77 К.

досліджених комплексів європію та тербію вказує на ефективний перенос енергії з лігандів на метал. Енергія найнижчого триплетного рівня лігандів у комплексах ($E_T = 26385 \text{ cm}^{-1}$), знайдена за спектрами фосфоресценції комплексу гадолінію є достатньо високою. Різниця між E_T та резонансними рівнями Eu^{3+} ($E(^5D_0) \sim 17300 \text{ cm}^{-1}$) та Tb^{3+} ($E(^5D_4) \sim 20500 \text{ cm}^{-1}$) виключає можливість зворотного трансферу енергії з металу на ліганд [15].

Затухання інтенсивності люмінесценції досліджували при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту при опроміненні зразків монохроматичним світлом з довжиною хвилі 274 нм та реєстрації випромінювання з довжиною хвилі 612 та 545 нм для комплексу європію і тербію відповідно. Криві затухання інтенсивності люмінесценції мають моноекспоненціальний характер. При кімнатній температурі час життя збудженого стану для комплексів європію та тербію становлять відповідно 1.7 та 2.0 мс. При зниженні температури до 77 К спостерігається незначне збільшення часу життя збудженого стану комплексів європію та тербію до 1.8 та до 2.2 мс відповідно, що узгоджується зі зменшенням співвідношення інтенсивностей смуг переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ у спектрі при охолодженні сполуки $\text{NEt}_4[\text{EuL}_4]$ та в даному випадку можна пояснити підвищенням симетрії оточення центрального іону у комплексі. Для комплексу європію методом порівняння зі стандартом $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 3% ($Q_{st} = 85\%$, $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) був виміряний квантовий вихід люмінесценції (табл. 2), а також розраховані ймовірності випромінювальних та безвипромінювальних переходів A_r та A_{nr} , випромінювальний час життя τ_{RAD} , внутрішній квантовий вихід люмінесценції (Q_{Ln}^{Ln}) та ефективність сенсibiлізації емісії європію органічним лігандом (η_{ef}) [16, 17]:

$$Q_{Ln}^{Ln} = \tau_{obs} / \tau_{RAD}$$

$$1/\tau_{RAD} = A_{MD,0} \cdot n^3 \cdot (I_{tot}/I_{MD}),$$

де $A_{MD,0} = 14.65 \text{ s}^{-1}$, $n = 1.5$, (I_{tot}/I_{MD}) – співвідношення інтегральних інтенсивностей всіх переходів з 5D_0 рівня та магнітно-дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Таблиця 2

Спектрально-люмінесцентні властивості деяких КАФ-вмісних
тетракіс-комплексів європію

Комплекс	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	τ , мс (298K)	τ_{RAD} , мс	A_r , с ⁻¹	A_{nr} , с ⁻¹	Q_{Ln}^{Ln} , %	Q_{Ln}^L , %	η_{ef} , %
NEt ₄ EuL ₄	3.9	1.8	2.7	367	189	66	37	56
CsEuL ₄ [6]	2.9	3.2	3.5	288	25	92	37	40
[C ₂ mim][Eu(DETCAP) ₄] [18]	6.6	2.7	3.5	285	92	76	30	40
[C ₄ mim][Eu(DETCAP) ₄] [18]	3.7	2.7	3.6	281	48	75	49	65

HL' – диметил-N-бензоїламідодифосфат, C₂mim – 1-етил-3-метилімідазол, [C₄mim]⁺ – 1-бутил-3-метилімідазол, HDETCAP – диетил(трихлороацетил)амідодифосфат

Порівняно з відомими *тетракіс*-комплексами європію з КАФ лігандами (табл. 2) досліджений комплекс NEt₄[EuL₄] характеризується нижчим значеннями часу життя збудженого стану та внутрішнього квантового виходу, обумовленими більшою ймовірністю безвипромінювальних переходів. Однак за значеннями загального квантового виходу та ефективністю сенсibilізації люмінесценції європію органічними лігандами досліджений комплекс не поступається відомим спорідненим сполукам, що характеризує дифеніл-N-бензоїламідодифосфат як ефективну «антену» для сенсibilізації лантаноїд-центрованої люмінесценції.

ВИСНОВКИ

Одержано нові комплекси лантаноїдів загального складу NEt₄[LnL₄] (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu; HL=C₆H₅CONHPO(OC₆H₅)₂). Запропоновано бідентатно-хелатуючу координацію КАФ лігандів до іонів лантаноїдів з формуванням аніонних *тетракіс*-комплексів, з координаційним числом центрального атому 8. Показано, що дифеніл-N-бензоїламідодифосфат ефективно сенсibilізує люмінесценцію європію та тербію; комплекси демонструють інтенсивну фотолюмінесценцію характерного для них червоного та зеленого кольору з часом життя збудженого стану 1.7 і 2.0 мс відповідно. Люмінесценція комплексу європію характеризується квантовим виходом 37% та ефективністю сенсibilізації емісії європію органічним лігандом – 56%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109, N 9. – P. 4283-4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Rare earths: Jewels for functional materials of the future // New J. Chem. – 2011. – Vol. 35, N 6. – P. 1165 – 1176. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00969E>
3. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol. 66. – P. 2493-2499. <https://doi.org/10.1021/j100818a041>

4. Gawryszewska P. Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology / Gawryszewska P., Smolenski P. – Nova Science Publishers, 2014. – 295 p.
5. Kariaka N.S., Rusanova J.A., Smola S.S., Kolotilov S.V., Znovjyak K.O., Weselski M., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxo-complexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties // Polyhedron. – 2016. – Vol. 106. – P. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.052>
6. Kariaka N.S., Trush V.A., Medvediev V.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Smola S.S., Fadeyev E.M., Rusakova N.V., Amirkhanov V.M. Coordination compounds based on CAPH type ligand: synthesis, structural characteristics and luminescence properties of *tetrakis*-complexes $CsLnL_4$ with dimethylbenzoylamidophosphate // J. Coord. Chem. – 2016. – Vol. 69. – P. 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
7. Каряка Н.С., Труш В.О., Смола С.С., Фадеев Є.М., Одинець Є.В., Слива Т.Ю., Амірханов В.М. Тринітрато-трис-дифенілфосфорилбензамід лантаноїди(III) як основа для створення люмінофорних матеріалів // Доповіді НАН України. – 2016. – № 5. – P. 85–94.
8. Курсанов А.В., Макитра Р.Г. Диэфиры ароматических ациламидофосфорных кислот // Журнал общей химии. – 1958. – Т. 28. – С. 35–38.
9. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T. u., Konovalova I.S., Amirkhanov V.M. Catena-Poly[sodium-di- μ -aqua-sodium-bis[μ -2,2,2-trichloroN-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]] // Acta Cryst. – 2010. – E66. – P. 426–427.
10. Huskowska E., Legendziewich J. Spectroscopy of lanthanide single crystal with plicyplpicine, $Ln(Gly-Gly)_3(ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln=Nd, Eu$) // Polyhedron. – 1993. – Vol. 12. – P. 2387–2394. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)83058-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)83058-2)
11. Znovjyak K.O., Moroz O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Shishkina S.V., Amirkhanov V.M. Synthesis and investigations of mixed-ligand lanthanide complexes with N,N'-dipyrrolidine-N"-trichloroacetylphosphorotriamide, dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyrimidine // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28. – P. 3731–3738. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.08.017>
12. Sinha S.P. Ternary Lanthanide Complexes of the Type $[M(HMPA)_4(NO_3)_3]$: A new method of synthesis and spectroscopic studies including a comparison of the electronic spectra of the $[M(HMPA)_3(ClO_4)_3]$ complexes // ZAAC. – 1977. – Vol. 434, N 1. – P. 277–292. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774340134>
13. Sinha S. P. Spectroscopic investigations of some neodymium complexes // Spectrochim. Acta. – 1966. – Vol. 22. – P. 57–62. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(66\)80008-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80008-5)
14. Saferreira R., Nobre S., Granadeiro C., Granadeiro C.M., Nogueira H.I.S., Carlos L.D., Malta O.L. Theoretical interpretation of the abnormal 5D_0 - 7F_4 intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 14H_2O$ polyoxometalate // J. Lumin. – 2006. – Vol. 121, N 2. – P. 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.044>
15. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J. C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // J. Lumin. – 1997. – Vol. 75, N 2. – P. 149–169. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(97)00113-0)
16. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Springer Series on Fluorescence. – 2001. – Vol. 7. – P. 1–45
17. De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., Da Silva E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes // Coord. Chem. Rev. – 2000. – Vol. 196. – P. 165–195. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5)
18. Tang S.-F., Lorbeer C., Wang X., Ghosh P., Mudring A.-V. Highly Luminescent Salts containing well-shielded lanthanide-centered complex anions and bulky imidazolium counteractions // Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 53. – P. 9027–9035. <https://doi.org/10.1021/ic500979p>

Стаття надійшла до редакції 24.04.2017

**Н. С. Каряка¹, С. С. Смола², Н. В. Русакова², Т. Ю. Слива¹,
В. М. Амирханов¹**

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка,
химический факультет, кафедра неорганической химии,
ул. Льва Толстого, 12, Киев, Украина, 01033

²Физико-химический институт имени О. В. Богатского, Люстдорфская дорога, 86,
Одесса, 65080

E-mail: Natalia_kariaka@i.ua

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕТРАКИС- КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ДИФЕНИЛ-N- БЕНЗОИЛАМИДОФОСФАТОМ И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЙ КАТИОНОМ

Синтезирован ряд новых тетракис-комплексов лантаноидов с дифенил-N-бензоиламидофосфатом ($HL=C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$) общего состава $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$). На основании результатов элементного анализа и данных ИК, ПМР и электронной спектроскопии определен состав соединений и предложен способ координации лигандов. Полученные комплексы европия и тербия характеризуются сенсibilизированной КАФ лигандами интенсивной люминесценцией с временем жизни возбужденного состояния 1,7 и 2,0 мс соответственно. Для комплекса европия определены квантовый выход люминесценции 37% и эффективность сенсibilизации эмиссии европия органическим лигандом 56%.

Ключевые слова: координационные соединения лантаноидов, фотолюминесценция, карбациламидофосфаты.

N. S. Kariaka¹, S. S. Smola², N. V. Rusakova², T. Y. Sliva¹, V. M. Amirkhanov¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Inorganic Chemistry Department,
12, Lva Tolstogo Str., Kyiv 01033, Ukraine

²A.V. Bogatsky Physicochemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
65080 Odesa, 86 Lustdorfskaya doroga, Ukraine

E-mail: Natalia_kariaka@i.ua

LUMINESCENT LANTHANIDE TETRAKIS-COMPLEXES WITH DIPHENYL-N-BENZOYLAMIDOPHOSPHATE AND TETRAETHYLAMMONIUM CATION

A row of new lanthanide CAPH-type ligand based anionic *tetrakis*-complexes of general formula $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$; $HL=C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$) have been synthesized. The ligands bidentate-chelating mode of coordination with formation of anionic *tetrakis*-complexes was proposed based on elemental analysis and IR, NMR and absorption spectroscopies data. The obtained europium and terbium complexes exhibit sensitized by CAPH ligands intense emission with decay time 1.7 i 2.0 ms respectively. For the europium complex the emission quantum yield was found to be equal 37% and the europium emission sensitization by organic ligand equals 56%.

Keywords: lanthanide coordination compounds, photoluminescence, carbacylamidophosphates.

REFERENCES

1. Binnemans K. *Lanthanide-based luminescent hybrid materials*. Chem. Rev., 2009, vol.109, no 9, pp. 4283–4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. *Rare earths: Jewels for functional materials of the future*. New J. Chem., 2011, vol. 35, no 6, pp. 1165–1176. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>
3. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. *Spectroscopic studies of rare earth chelates*. J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, pp. 2493–2499. <https://doi.org/10.1021/j100818a041>
4. Gawryszewska P., Smolenski P. *Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology*. Nova Science Publishers, 2014, 295 p.
5. Kariaka N.S., Rusanova J.A., Smola S.S., Kolotilov S.V., Znovjyak K.O., Weselski M., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. *First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxo-complexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties*. Polyhedron, 2016, vol. 106, pp. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.052>
6. Kariaka N.S., Trush V.A., Medvediev V.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Smola S.S., Fadeyev E.M., Rusakova N.V., Amirkhanov V.M. *Coordination compounds based on CAPH type ligand: synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes $CsLnL_4$ with dimethylbenzoylamidophosphate*. J. Coord. Chem., 2016, vol. 69, pp. 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
7. Kariaka N.S., Trush V.O., Smola S.S., Fadeyev E.M., Odyets I.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. *Trinitratotris-diphenylphosphorylbenzamide lanthanides(III) як основа для створення ліумінофорних матеріалів*. Dopovidi NAN Ukrainy, 2016, no 5, pp. 85–94. (in Ukrainian)
8. Kirsanov A.V., Makitra P.G. *Diefiry aromaticheskikh acilamidofosfornykh kislot*. Zhurnal obshej himii, 1958, vol. 28, pp. 35–38. (in Russian)
9. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Konovalova I.S., Amirkhanov V. M. *Catena-Poly[sodium-di-μ-aqua-sodium-bis[μ-2,2,2-trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]]*. Acta Cryst., 2010, vol. E66, pp. 426–427.
10. Huskowska E. and Legendziewich J. *Spectroscopy of lanthanide single crystal with ptycylplycine, $Ln(Gly-Gly)_2(CIO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln=Nd, Eu$)*. Polyhedron, 1993, vol. 12, pp. 2387–2394. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)83058-2](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)83058-2)
11. Znovjyak K.O., Moroz O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Shishkina S.V., Amirkhanov V.M. *Synthesis and investigations of mixed-ligand lanthanide complexes with N,N' -dipyrrolidine- N' -trichloroacetylphosphorotriamide, dimethyl- N -trichloroacetylamidophosphate, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyrimidine*. Polyhedron, 2009, vol. 28, pp. 3731–3738. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.08.017>
12. Sinha S.P. *Ternary Lanthanide Complexes of the Type $[M(HMPA)_4(NO_3)_3]$: A new method of synthesis and spectroscopic studies including a comparison of the electronic spectra of the $[M(HMPA)_x(CIO_4)_3]$ complexes*. ZAAC, 1977, vol. 434, no 1, pp. 277–292. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774340134>
13. Sinha S.P. *Spectroscopic investigations of some neodymium complexes*. Spectrochim. Acta, 1966, vol. 22, pp. 57–62. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(66\)80008-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80008-5)
14. Saferreira R., Nobre S., Granadeiro C., Granadeiro C.M., Nogueira H.I.S., Carlos L.D., Malta O.L. *Theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_4[EuW_{10}O_{36}] \cdot 14H_2O$ polyoxometalate*. J. Lumin., 2006, vol. 121, no 2, pp. 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.044>
15. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J. C., Kankare J. *Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield*. J. Lumin., 1997, vol. 75, no 2, pp. 149–169. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(97)00113-0)
16. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. *Springer Series on Fluorescence*, 2001, vol. 7, pp. 1–45.
17. De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P. A., Da Silva E. F. *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*. Coord. Chem. Rev., 2000, vol. 196, pp. 165–195. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5)
18. Tang S.-F., Lorbeer C., Wang X., Ghosh P. and Mudring A.-V. *Highly Luminescent Salts containing well-shielded lanthanide-centered complex anions and bulky imidazolium counteractions*. Inorg. Chem., 2014, vol. 53, pp. 9027–9035. <https://doi.org/10.1021/ic500979p>

УДК 547.567.5

С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко, Е. Н. Лысенко, А. Л. Юсина

Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра химии и ОТ
ул. Академическая, 72, Краматорск-13, 84313, Украина,
e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОФУРАНА НА ОСНОВЕ N-АЦИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

В результате реакции Неницеску N-арил-, N-бензилиденацетил- и N-арил-аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-(4-толуидино)пент-3-ен-2-оном в одну стадию при комнатной температуре в уксусной кислоте получены 3-ацетил-5-ациламида-2-метилбензофураны. Наличие протонов в реакционной среде значительно облегчает протонирование интермедиатов, образующихся в ходе реакции. Производные индола в апротонных растворителях получить не удалось.

Ключевые слова: 3-ацетил-5-ациламида-2-метилбензофуран, 4-(4-толуидино)пент-3-ен-2-он, реакция Неницеску, N-ацил-1,4-бензохинонмоноимины.

Одним из направлений синтеза гетероциклических соединений на основе N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов является реакция Неницеску, которая включает взаимодействие хинонмоноимина с енаминами. Ранее в результате взаимодействия имина ацетилацетона и производных 2-аминокротоновой кислоты с 1,4-бензохинонами [1, 2], N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимины [3–7] получены производные бензофурана и индола. Установлено, что строение продуктов реакции зависит от природы заместителя у атома азота хинонимина и от строения енамина, а также от условий проведения эксперимента: индолы получены в среде апротонных растворителей без катализатора [5–7], бензофураны – в кислой среде [3, 4, 7].

Производные бензофурана являются биологически активными соединениями и находят широкое применение в качестве анальгетических, спазмолитических [8], местноанестезирующих [8, 9], противомикробных [10], антиаритмических [11] и антиаллергических [12] препаратов.

Целью данной работы является получение производных бензофурана в результате реакции N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-(4-толуидино)пент-3-ен-2-оном.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ЯМР ^1H измерены на приборе VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в $\text{DMSO}-d_6$. ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 в таблетках КВг. Анализ чистоты исходных 1,4-бензохинонмоноиминов и продуктов их взаимодействия с 4-(4-толуидино)пент-3-ен-2-оном проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Для хинонмоноиминов (**Ia–h**) в качестве элюента использовали бензол–гексан, 10:1, для соединений (**IIa–h**) – спирт–хлороформ, 1:10. Проявление УФ светом.

Характеристики исходных N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов соответствуют литературным данным – (**Ia, b**) [13, 14], (**Ic**) [15] и (**Id–h**) [16].

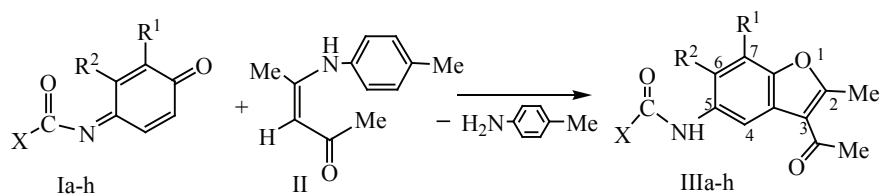
Общая методика реакции 1,4-бензохинонмоноиминов (Ia–h) с 4-(*n*-толуидино)пент-3-ен-2-оном (II). К раствору 1,5 ммоль хинонимина в 10 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 1,7 ммоль 4-(4-толуидино)пент-3-ен-2-она (II). Раствор сразу окрашивался в темно-коричневый цвет. Смесь выдерживали при постоянном перемешивании в течение 15–30 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1
Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа соединений (IIIa–h)

Номер соединения	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %	Формула	Вычислено, %
			N		N
IIIa	69	245–246	4,05; 4,29	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	4,36
IIIb	67	259–261	4,22; 4,36	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₃	4,10
IIIc	82	252–253	3,84; 4,25	C ₂₂ H ₂₁ NO ₃	4,03
IIId	70	242–244	8,53; 8,81	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃	8,69
IIIe	75	238–240	7,99; 8,28	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	8,33
IIIf	66	230–232	8,41; 8,63	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	8,33
IIIg	83	246–248	8,12; 8,57	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	8,33
IIIh	81	232–234	7,76; 8,20	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	7,99

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия *N*-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia–h) с 4-(4-толуидино)пент-3-ен-2-оном (II) в кислой среде при комнатной температуре в одну стадию получены 3-ацетил-5-ацетидамо-2-метилбензофураны (IIIa–h) (схема 1). Следует отметить, что продукты реакции удалось получить только для хинониминов, имеющих связь C=C хиноидного ядра без заместителей. В случае 2,5-диметил-, 6-изопропил-3-метил-, 3,5-диметилпроизводных 1,4-бензохинонмоноиминов, содержащих алкильные заместители у атомов углерода обеих связей C=C хиноидного ядра из реакционной массы были выделены смеси продуктов, идентифицировать которые не удалось.



X = Ph, R¹=R²=Me (a); X = 4-ClC₆H₄, R¹=H, R²=Me (b); X = PhCH=CH, R¹=R²=Me (c); X = PhNH, R¹=H, R²=Me (d); X = PhNH, R¹=R²=Me (e); X = 4-TolNH, R¹=Me, R²=H (f); X = 4-TolNH, R¹=H, R²=Me (g); X = 4-TolNH, R¹=R²=Me (h).

Схема 1

Ранее было установлено, что в апротонных растворителях (дихлорэтан, хлороформ) в результате реакции Неницеску можно получить производные индола [5–7]. Все наши попытки в данной работе получить их на основе *N*-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов (**Ia–h**) оказались неудачными – получались многокомпонентные смеси, разделить которые не удалось.

Состав и строение соединений (**IIIa–h**) доказано на основании данных элементного анализа (табл. 1) и спектров ЯМР ^1H (табл. 2).

Таблица 2

Спектры ЯМР ^1H соединений (**IIIa–h**) в $\text{DMSO}-d_6$

Номер соединения	Химический сдвиг, δ , м.д.		
	протонов фуранового фрагмента	протонов фрагмента YCO	протонов фрагмента XCONH
IIIa	2,20 с (3H, 6-Me), 2,44 с (3H, 7-Me), 2,80 с (3H, 2-Me), 7,73 с (1H, H^4)	2,58 с (3H, Me, MeCO)	7,51–8,03 м (5H, Ph), 10,09 с (1H, NH)
IIIb	2,35 с (3H, 6-Me), 2,78 с (3H, 2-Me), 7,52 с (1H, H^7), 7,78 с (1H, H^4)	2,57 с (3H, Me, MeCO)	7,58 д (2H, $\text{H}^{3,5'}$, J 7,8 Гц), 7,97 д (2H, $\text{H}^{2,6'}$, J 7,8 Гц), 9,83 с (1H, NH)
IIIc	2,20 с (3H, 7-Me), 2,40 с (3H, 6-Me), 2,77 с (3H, 2-Me), 7,84 с (1H, H^4)	2,56 с (3H, Me, MeCO)	6,96 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 12 Гц), 7,41–7,65 м (5H, Ph), 7,59 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 12 Гц), 9,69 с (1H, NH)
IIId	2,33 с (3H, 6-Me), 2,74 с (3H, 2-Me), 7,48 с (1H, H^7), 7,95 с (1H, H^4)	2,56 с (3H, Me, MeCO)	6,92–7,45 м (5H, Ph), 8,32 с (1H, NH), 8,95 с (1H, NH)
IIIe	2,23 с (3H, 6-Me), 2,40 с (3H, 7-Me), 2,76 с (3H, 2-Me), 7,99 с (1H, H^4)	2,56 с (3H, Me, MeCO)	6,92–7,48 м (5H, Ph), 8,04 с (1H, NH), 8,87 с (1H, NH)
IIIf	2,43 с (3H, 7-Me), 2,76 с (3H, 2-Me), 7,25 уш.с (1H, H^6), 7,93 уш.с (1H, H^4)	2,57 с (3H, Me, MeCO)	2,24 с (3H, Me, 4-Tol), 7,09 д (2H, $\text{H}^{3,5'}$, J 7,8 Гц), 7,36 д (2H, $\text{H}^{2,6'}$, J 7,8 Гц), 8,49 с (1H, NH), 8,65 с (1H, NH)
IIIg	2,33 с (3H, 6-Me), 2,74 с (3H, 2-Me), 7,43 с (1H, H^7), 7,89 с (1H, H^4)	2,57 с (3H, Me, MeCO)	2,24 с (3H, Me, 4-Tol), 7,08 д (2H, $\text{H}^{3,5'}$, J 8,1 Гц), 7,36 д (2H, $\text{H}^{2,6'}$, J 8,1 Гц), 8,34 с (1H, NH), 8,85 с (1H, NH)
IIIh	2,23 с (3H, 6-Me), 2,40 с (3H, 7-Me), 2,76 с (3H, 2-Me), 7,94 с (1H, H^4)	2,56 с (3H, Me, MeCO)	2,23 с (3H, Me, 4-Tol), 7,07 д (2H, $\text{H}^{3,5'}$, J 8,1 Гц), 7,35 д (2H, $\text{H}^{2,6'}$, J 8,1 Гц), 8,04 с (1H, NH), 8,77 с (1H, NH)

Для спектров ЯМР ^1H продуктов (**IIIa–h**) характерно наличие синглета протонов метильной группы в положении 2 бензофуранового фрагмента в области δ 2,74–2,80 м.д., синглета протона H^4 при δ 7,73–7,99 м.д., синглета протонов группы MeCO при δ 2,56–2,58 м.д., что полностью согласуется со спектральными характеристиками производных бензофурана, полученных ранее на основе *N*-арил(алкил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов [7].

На основе анализа литературных данных [7, 17–19] можно предположить, что на первой стадии рассматриваемой реакции происходит C–C присоединение по C=C связи с участием электронодефицитного углеродного атома хинонимина (**I**) и β -углеродного атома енамина (**II**) с образованием интермедиата (**A**) (схема 2), дальнейшие преобразования которого могут идти по двум направлениям.

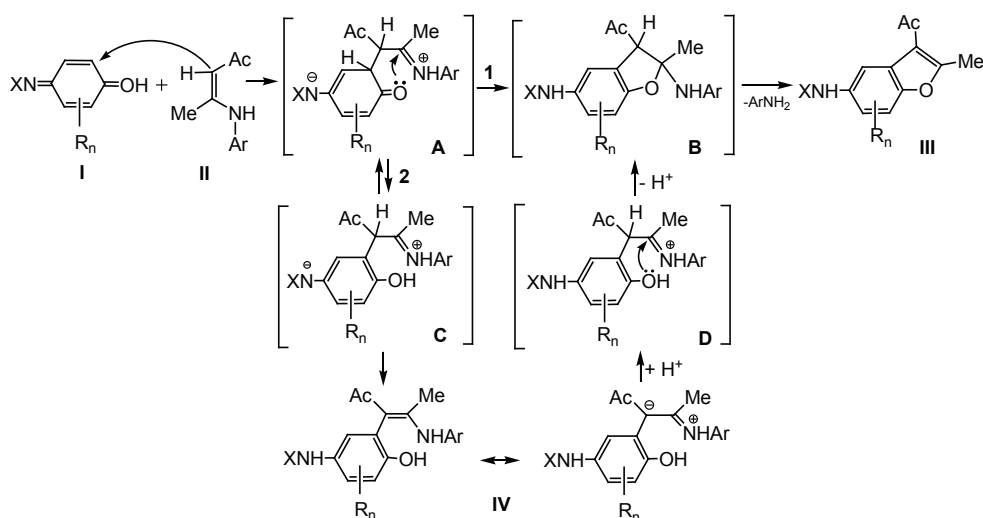


Схема 2

Направление **1** включает протонирование атома азота и замыкание цикла с образованием интермедиата (**B**), которое образуется за счет атаки неподеленной пары электронов кислорода карбонильной группы по электронодефицитному α -положению енамина. В результате последующего отщепления ариламина образуется конечный продукт – производное бензофурана (**III**).

При втором направлении интермедиат (**A**) через переходное состояние (**C**) преобразуется в продукт 1,4-присоединения (**IV**), который может легко подвергаться протонированию по β -углеродному атому остатка енамина, на котором локализован частичный отрицательный заряд. В результате образуется интермедиат (**D**), переходящий в структуру (**B**) за счет атаки α -положения енамина неподеленной парой кислорода гидроксильной группы. Отщепление фрагмента ArNH_2 от интермедиата (**B**) приводит к образованию производного бензофурана (**III**).

Следует отметить, что в обоих случаях образованию бензофурана способствует кислая среда. В первом случае наличие протонов в реакционной среде значительно облегчает протонирование атома азота в интермедиате (**A**), при втором направлении – обеспечивает протонирование остатка енамина продукта 1,4-присоединения (**IV**).

ВЫВОДЫ

В результате реакции N-ароил-, N-бензилиденацетил- и N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-(4-толуидино)пент-3-ен-2-оном в уксусной кислоте при комнатной температуре в одну стадию получены производные бензофурана – 3-ацетил-5-ациламино-2-метилбензофураны. Наличие протонов в реакционной среде значительно облегчает протонирование интермедиатов, образующихся в ходе реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринев А.Н., Шведов В.И., Сугробова И.П. Исследования в области хинонов. XXXVI. Конденсация иминов ацетилацетона с *n*-бензохиноном // Ж. общ. химии. – 1961. – Т. 31, № 7. – С. 2298–2303.
2. Гринев А.Н., Урецькая Г.Я., Либерман С.Ф. Исследования в области хинонов. L. Конденсация 2,3-дихлор-*n*-бензохинона с *N*-алкил(арил)- β -аминокротоновыми эфирами // Химия гетероцикл. соед. – 1971. – № 3. – С. 335–338.
3. Титов Е.А., Гриценко А.С. Новый способ получения 2-метил-3-ацетил-5-аренсульфонамидбензофуранов // Химия и хим. технол. – 1973. – Т. 16, № 7. – С. 1055–1058.
4. Титов Е.А., Гриценко А.С., Гура Л.А., Кост А.Н. Производные бензофурана // Химия гетероцикл. соед. – 1973. – № 11. – С. 1451–1454.
5. Титов Е.А., Гриценко А.С. Получение производных индола // Химия и хим. технол. – 1972. – Т. 15, № 11. – С. 1685–1687.
6. Титов Е.А., Гриценко А.С., Кост А.Н. 1-Алкил-2-метил-3-карбэтокси-5,7-дихлор-6-оксииндолы // Химия гетероцикл. соед. – 1976. – № 4. – С. 490–492.
7. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Юсина А.Л., Санталова А.А., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. Взаимодействие *N*-арилсульфонил-1,4-хинониминов с енаминами // Ж. орг. химии. – 2011. – Т. 47, № 8. – С. 1151–1162.
8. Машковский М.Д. Лекарства XX века. – Москва: Новая волна. 1998. – С. 239.
9. Гринев А.Н., Зотова С.А., Столярчук А.А., Гаевой В.П., Мацак В.В. Синтез и фармакологические свойства 2-аминометильных производных бензофурана // Хим.-фарм. журн. – 1979. – Т. 13, № 1. – С. 51–54.
10. Гринев А.Н., Зотова С.А., Михайлова И.Н., Столярчук А.А., Степанюк Г.И., Мацак В.В., Сизова Т.Н., Перишин Г.Н. Синтез и биологическая активность производных 3-арилбензофурана // Хим.-фарм. журн. – 1979. – Т. 13, № 8. – С. 39–45.
11. Пат. 2373199 РФ, МКИ С 07 D 307/81. Производные бензофурана, композиции на их основе и способы лечения аритмии сердца / П. Друзгала (США); Арикс Терапьютикс. – № 2006139649/04; Заявл. 20.05.2008; Опубл. 20.11.2009. Бюл. № 32. – 12 с.
12. Пат. 4663347 США, МКИ А 61 К 31/34. Benzofuran 2-carboxylic acid esters useful as inhibitors of leukotriene biosynthesis / Atkinson J.G., Guindon Y., Lau C.K. (США); Merck Frosst Canada, Inc. – № 06/725,265; Заявл. 19.04.85; Опубл. 05.05.87; НКИ 514/467. – 40 с.
13. Авдеенко А.П., Бурмистров К.С., Дубина В.Л., Скрипец В.И. *N*-[*N*-арен(алкан)сульфонилбензимидаил]-производные *n*-хинониминов // Укр. хим. журн. – 1980. – Т. 46, № 10. – С. 1081–1083.
14. Adams R., Looker J.H. Quinone imides. IV. *p*-Quinone monosulfonimides // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, N 3. – P. 1145–1149.
15. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н. Синтез и структура *N*-арил-(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов // Ж. орг. химии. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1313–1323.
16. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Сергеева А.Г., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Синтез и структура *N*-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов // Ж. орг. химии. – 2008. – Т. 44, № 12. – С. 1791–1798.
17. Гриценко А.С. Некоторые реакции *N*-аренсульфонил-1,4-хинонмоноиминов с енаминами. Дис. ... канд. хим. наук. – Днепропетровск, 1973. 136 с.
18. Domschke G. Die 5-Hydroxy-indolsynthese nach C. D. Nenitzescu // Zeitschrift für Chemie. – 1966. – Vol. 6, N 2. – P. 41–51.
19. Граник В.Г., Любчанская В.М., Муханова Т.И. Реакция Неницеску (обзор) // Хим.-фарм. журн. – 1993. – Т. 27, № 6. – С. 37–55.

Стаття надійшла до редакції 26.04.2017

С. О. Коновалова, А. П. Авдєєнко, О. М. Лисенко, Г. Л. Юсіна

Донбаська державна машинобудівна академія, вул. Академічна, 72, Краматорськ-13, Україна, 84313; e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ БЕНЗОФУРАНУ НА ОСНОВІ *N*-АЦИЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ

У результаті реакції Ненієску *N*-арил-, *N*-бензиліденацетил- та *N*-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з 4-(*n*-толуїдино)пент-3-єн-2-оном в одну стадію при кімнатній температурі в оцтовій кислоті отримано 3-ацетил-5-ациламід-2-метилбензофуран. Наявність протонів у реакційному середовищі значно полегшує протонування інтермедіатів. Похідні індоли в апротонних розчинниках одержати не вдалося.

Ключові слова: 3-ацетил-5-ациламід-2-метилбензофуран, 4-(*n*-толуїдино)пент-3-єн-2-он, реакція Ненієску, *N*-ацил-1,4-бензохінонмоноіміни.

S. A. Konovalova, A. P. Avdeenko, E. N. Lysenko, A. L. Yusina

Donbass State Engineering Academy, Akademichna str., 72, Kramatorsk-13, Ukraine, 84313; chimist@dgma.donetsk.ua

SYNTHESIS OF BENZOFURAN DERIVATIVES ON THE BASIS OF *N*-ACYL-1,4-BENZOQUINONE MONOIMINES

Earlier it was found the structure of the reaction products of 1,4-benzoquinones and *N*-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines with acetylacetone imines depends on the structure of the reagents and the experimental conditions. The indole derivatives formed in aprotic solvents, the benzofuran derivatives were obtained in acidic medium. Benzofuran derivatives are bioactive compounds and widely used as drugs.

The aim of this work is to obtain reaction products of new *N*-acyl-1,4-benzoquinone monoimines with 4-(4-toluidine)pent-3-en-2-one. Reactions of *N*-aroyl-, *N*-benzylideneacetyl-, *N*-arylamino-carbonyl-1,4-benzoquinone monoimines with 4-(4-toluidine)pent-3-en-2-one were carried out in acetic acid, chloroform and dichloroethane with distillation of the solvent. The new 3-acetyl-5-acylamido-2-methylbenzofurans were obtained in one step at room temperature only in acetic acid. The Nenitescu reaction is multistage and the presence of protons in the reaction medium greatly facilitates a protonation of intermediates formed during reaction.

The reaction products were obtained only for quinone imines with a free C=C bond in the quinoid ring. For 2,5-dimethyl-, 6-isopropyl-3-methyl-, 3,5-dimethyl derivatives of 1,4-benzoquinone monoimines, containing alkyl substituents at the carbon atoms of both C=C bonds of the quinoid ring, we obtained mixtures of products which could not be identified.

We did not obtain indole derivatives, since the reaction of *N*-aroyl-, *N*-benzylideneacetyl-, *N*-arylamino-carbonyl-1,4-benzoquinone monoimines with 4-(4-toluidine)pent-3-en-2-one in aprotic solvents gave multicomponent mixtures which could not be separated.

Keywords: 3-acetyl-5-acylamido-2-methylbenzofuran, 4-(4-toluidine)pent-3-en-2-one, the Nenitescu reaction, *N*-acyl-1,4-benzoquinone monoimines.

REFERENCES

- Grinev A.N., Shvedov V.I., Sugrobova I.P. *Quinones. XXXVI. Issledovaniya v oblasti khinonov. XXXVI. Kondensatsiya iminov atsetilatsetona s p-benzokhinonom* [Quinones. XXXVI. Condensation of acetylacetone imines with p-benzoquinone]. Zhurnal obshchey khimii, 1961, vol. 31, no 7, pp. 2298-2303. (in Russian)
- Grinev A.N., Uretskaya G.Ya., Liberman S.F. *Quinones. L. Condensation of 2,3-dichloro-p-benzoquinone with N-alkyl(aryl)-β-aminocrotonic acid esters*. Chem. Heterocycl. Compd., 1971, vol. 7, no 3, pp. 309-312. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00944409>
- Titov E.A., Grishchenko A.S. *Novyy sposob polucheniya 2-metil-3-atsetil-5-arensulfonamidobenzofuranov* [New method of 2-methyl-3-acetyl-5-arylsulfonamide benzofuranes synthesis]. Khimia i khimicheskaya tekhnologiya, 1973, vol. 16, no 7, pp. 1055-1058. (in Russian)
- Titov E.A., Grishchenko A.S., Gura L.A., Kost A.N. *Benzofuran derivatives*. Chem. Heterocycl. Compd., 1973, vol. 9, no 11, pp. 1311-1314. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00470330>
- Titov E.A., Grishchenko A.S. *Poluchenie proizvodnykh indola* [Synthesis of indole derivatives]. Khimia i khimicheskaya tekhnologiya, 1972, vol. 15, no 11, pp. 1685-1687. (in Russian)
- Titov E.A., Grishchenko A.S., Kost A.N. *6-Hydroxyindole derivatives from benzoquinonimines*. Chem. Heterocycl. Compd., 1976, vol. 12, no 4, pp. 411-413. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00480426>
- Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Mikhailichenko O.N., Yusina A.L., Santalova A.A., Palamarchuk G.V., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Burmistrov K.S. *Reactions of N-arylsulfonylquinone imines with enamines*. Russ. J. Org. Chem., 2011, vol. 47, no 8, pp. 1169-1180. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070428011080094>
- Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennye sredstva* [Drugs]. Moscow, Novaya Volna, 1998, vol. 1, 736 p. (in Russian)
- Grinev A.N., Zotova S.A., Stolyarchuk A.A., Gaevoy V.P., Matsak V.V. *Synthesis and pharmacological properties of 2-aminomethyl derivatives of benzofuran*. Pharm. Chem. J., 1979, vol. 13, no 1, pp. 44-47. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00778862>
- Grinev A.N., Zotova S.A., Mikhailova I.N., Stolyarchuk A.A., Stepanyuk G.I., Matsak V.V., Sizova T.N., Pershin G.N. *Synthesis and biological activity of 3-arylbenzofuran derivatives*. Pharm. Chem. J., 1979, vol. 13, no 8, pp. 814-819. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00772220>
- Druzgala P. *Benzofuranyl derivatives useful for the treatment of cardiac arrhythmia*. Patent USA, no. CA 2560336, 2005. <https://www.google.com/patents/CA2560336A1?cl=en>
- Atkinson J.G., Guindon Y., Lau C.K. *Benzofuran 2-carboxylic acid esters useful as inhibitors of leukotriene biosynthesis*. Patent USA, no 4663347, 1985. <http://google.ch/patents/US4663347>
- Avdeenko A.P., Burmistrov K.S., Dubina V.L., Skripets V.I. *N-[N-Aren(alkan)-sulfonylbenzimidoyl]-proizvodnye p-khinoniminov {N-[N-Aryl(alkane)sulfonylbenzimidoyl]-derivatives of p-quinone monoimines}*. Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 1980, vol. 46, no. 10, pp. 1081-1083. (in Russian)
- Adams R., Looker J.H. *Quinone imides. IV. p-Quinone monosulfonimides*. J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, no 3, pp. 1145-1149. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01147a078>
- Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Sergeeva A.G., Zubatyuk R.I., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V. *Synthesis and structure of N-alkyl(aryl)aminocarbonyl-1,4-benzoquinone imines*. Russ. J. Org. Chem., 2008, vol. 44, no 12, pp. 1765-1772. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070428008120075>
- Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Vasil'eva V.M., Shishkin O.V., Palamarchuk G.V., Baumer V.N. *Synthesis and structure of N-aryl(phenoxy, benzylidene)acetyl-1,4-benzoquinone monoimines*. Russ. J. Org. Chem., 2012, vol. 48, no 10, pp. 1309-1319. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070428012100089>
- Grishchenko A.S. *Nekotorye reaktsii N-arensulfonyl-1,4-khinonmonoiminov s enaminami* [Some reactions of N-arylsulfonyl-1,4-quinone imines with enamines. Cand. chem. sci. diss.] Dnepropetrovsk, Dnepropetrovsk Institute of Chemical Technology, 1973, 136 p. (in Russian)
- Domschke G. *Die 5-Hydroxy-indolsynthese nach C. D. Nenitzescu*. Zeitschrift für Chemie, 1966, vol. 6, no 2, pp. 41-51. <http://dx.doi.org/10.1002/zfch.19660060202>
- Granik V.G., Lyubchanskaya V.M., Mukhanova T.I. *The Nenitzescu reaction (review)*. Pharm. Chem. J., vol. 27, no 6, pp. 413-438. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00780660>

УДК 622.765.54+66.061.35:546.795.4:547-304.2

О. В. Перлова¹, А. А. Ширыкалова², Е. А. Хромышева³¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua² Одесский национальный медицинский университет, медицинский факультет, кафедра медицинской химии, ул. Ольгиевская, 2, Одесса, Украина, 65026³ Мелитопольский государственный педагогический университет им. Богдана Хмельницкого, кафедра неорганической химии и химического образования, ул. Гетьманская, 20, Мелитополь, Запорожская обл., Украина, 72312

ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ТРИАЛКИЛАМИНА В КЕРОСИНЕ КАК СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ (IV)

Установлено, что соединения тория могут быть эффективно (на 98 %) выделены из разбавленных водных растворов методом флотоэкстракции с помощью тонкоэмульгированных растворов триалкиламина в керосине. Определены коллоидно-химические свойства эмульсий собирателя и оптимальные условия проведения флотоэкстракции. Предложен механизм взаимодействия соединений тория с собирателем при различных рН, рассчитаны константы скорости и кажущаяся энергия активации процесса.

Ключевые слова: флотоэкстракция, соединения тория (IV), триалкиламин, керосин

В настоящее время торий и его соединения достаточно широко применяются в различных отраслях науки и техники – в качестве катализатора в органической химии, легирующей добавки в металлургии, огнеупорных материалов при производстве тиглей, труб, стержней и пр. [1, 2]. Кроме того, общепризнанным фактом является потенциал тория как ресурса для ядерной энергетики [1, 3]. Стратегия развития ядерной энергетики во многих странах мира предусматривает разработку ториевого и торий-уранового циклов, что связано, с одной стороны, с их перспективностью, а с другой – со значительными запасами тория (согласно [1, 2, 4], они в 3-4 раза превышают разведанные запасы урана, в том числе, в Украине). В районах добычи и переработки ториевых руд, а также на предприятиях, применяющих торий и его соединения, наблюдается загрязнение окружающей среды торием [1, 2], губительное действие которых, связанное с радиоактивностью и химической токсичностью данного металла, сказывается как на растительном и животном мире, так и на организме человека [5, 6]. Предельно-допустимая концентрация тория в водоемах санитарно-бытового назначения составляет 0,032 мг/дм³ [7], что, безусловно, свидетельствует о необходимости извлечения соединений данного токсичного элемента из производственных растворов, сточных и технологических вод.

Для извлечения соединений тория из водных растворов используются методы жидкостной экстракции [8-13], осаждения [14-15], ионного обмена и адсорбции [16-21]. Однако использование большинства этих методов недостаточно целесообразно с экономической, экологической, технической точек зрения в связи с длительностью проведения процесса (ионный обмен, адсорбция), применением

значительного количества токсичных реагентов, часто труднодоступных и дорогостоящих (жидкостная экстракция, ионный обмен), образование большого количества вторичных отходов – осадков, рафинатов (осаждение, экстракция). Кроме того, высокая эффективность извлечения тория имеет место из относительно концентрированных растворов (экстракция, осаждение) либо в сильноокислой среде (экстракция), либо, наоборот, в сильнощелочной среде (осаждение раствором натрия гидроксида).

Перечисленных выше недостатков и ограничений лишен флотационный метод, отличающийся простотой, экономичностью и высокой производительностью при извлечении ценных компонентов из больших объемов разбавленных растворов [22]. Не ослабевает интерес исследователей к поиску эффективных флотационных собирателей тория [23-33]. В более ранних работах [23-27] показано, что соединения тория могут быть извлечены из растворов различного состава с помощью индивидуальных поверхностно-активных веществ – первичных алифатических аминов [23], калиевых мыл диалкилфосфиновых кислот [24], алкилкарбоксилатов и алкилсульфатов щелочных металлов [25-27]. Позже, для снижения стоимости процесса, в качестве флотационных собирателей тория, было предложено использовать технические реагенты – флотола [28], Азол 1091 марка В [29]. В работах [26, 30-33] показано, что для флотационного извлечения тория целесообразно использовать реагенты (жирные и диалкилфосфиновые кислоты, трибутилфосфат, фосфиноксид разнорадикальный) в виде их дисперсий в неполярных растворителях (бензол, расплавленный парафин), что улучшает кинетические характеристики процесса, уменьшает расход реагентов и количество пенного продукта, снижает вторичное загрязнение очищаемых растворов используемыми реагентами.

Цель работы – установить возможность использования тонкоэмульгированного раствора технического флотореагента триалкиламина (ТАА) в керосине в качестве флотационного собирателя при флотоэкстракционном извлечении соединений тория (IV) из его разбавленных сульфатных растворов для расширения ассортимента флотореагентов и снижения стоимости процесса флотации за счет исключения использования дорогостоящих индивидуальных поверхностно-активных веществ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – модельные растворы, содержащие $(0,1-2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ торий (IV) нитрата (2,5-50 мг/дм³ в пересчете на торий) и 0,02 моль/дм³ H₂SO₄ и имеющие pH 1,8. При данных условиях опытов торий (IV) находился в растворах преимущественно в виде нейтрального комплекса состава [Th(SO₄)₂]⁰ (75%). В растворе присутствовали также анионный [Th(SO₄)₃]²⁻ и катионный [ThSO₄]²⁺ комплексы. Их содержание составляло, соответственно, 15% и 10% [32]. Для приготовления растворов использовали Th(NO₃)₄·4H₂O (ч.д.а.) и 40% раствор H₂SO₄. С аналогичными растворами приходится сталкиваться при производстве тория ядерной чистоты, а также при переработке руд, содержащих торий, уран и РЗЭ [1-2, 34].

В качестве флотационных собирателей соединений тория (IV) использовали 2% водные эмульсии тонкоэмульгированных 25% растворов ТАА в керосине. ТАА – это технический реагент, представляющий собой смесь третичных, вторичных и первичных алифатических аминов, содержащих в алкильной цепи 7-9 атомов углерода. Массовая доля третичных, вторичных и первичных алифатических ами-

нов составляет 70%, 25% и 5% соответственно [35]. В работе использовали ТАА со средней молярной массой 360 г/моль и авиационный керосин с плотностью 782 кг/м³ при 20°C. Выбор керосина в качестве растворителя ТАА был обусловлен тем, что он доступен, имеет невысокую стоимость, практически не растворим в воде, часто используется в качестве разбавителя экстрагентов [36].

Диспергирование растворов ТАА в керосине осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ – 01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 10 мин. Тонкоэмульгированный раствор ТАА в керосине вводили в исследуемые торий-содержащие растворы в количествах, соответствующих молярным соотношениям ТАА:Th от 0,5:1 до 5,5:1 за 2-3 мин до начала флотации. Взаимодействие собирателя с соединениями тория (IV) протекало быстро и сопровождалось образованием эмульсий сублатов – продуктов взаимодействия извлекаемых соединений с собирателем [22]. Флотационную обработку эмульсий осуществляли на установке для пневматической флотации, аналогичной описанной в работе [32], в течение 15 мин при комнатной температуре. Растворы (эмульсии) после флотации периодически анализировали на содержание в них тория (IV). Анализ осуществляли фотоколориметрически [37] с использованием в качестве реагента арсеназо III. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 см при длине волны 670 нм.

Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения тория из раствора:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

и степени извлечения дисперсной фазы:

$$\alpha_{д.ф.} = \frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где C_0 и C – концентрации тория в эмульсии (растворе), τ_0 и τ – мутность эмульсий, соответственно, до и после флотации.

Мутность эмульсий определяли турбидиметрическим методом [38]. Оптическую плотность (A) эмульсий измеряли при длине волны 440 нм и толщине поглощающего слоя (l) 1 см и рассчитывали по уравнению [38]:

$$\tau = 2,3 A / l. \quad (3)$$

Размер частиц дисперсной фазы эмульсий определяли микроскопически с использованием камеры Горяева [38], электрокинетический (ζ) потенциал – микроэлектрофоретически [38], а pH растворов и эмульсий – с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для установления необходимых значений pH использовали 0,1 М раствор КОН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Изучение коллоидно-химических свойств эмульсий собирателя показало, что частицы дисперсной фазы имеют средний радиус $1,36 \cdot 10^{-7}$ м, заряжены положительно, их электрокинетический потенциал равен +38 мВ. Положительный заряд капель эмульсий свидетельствует о том, что на их поверхности имеются обращенные в водную фазу диссоциированные аминогруппы, входящие в состав ТАА. Благодаря высокой степени дисперсности и значительному заряду капель, при данных условиях опытов эмульсии собирателя были агрегативно и седиментационно устойчивыми в течение рабочего дня.

Проведенные исследования показали (рис. 1-3), что тонкоэмульгированные растворы ТАА в керосине могут быть использованы в качестве эффективных флотационных собирателей соединений тория (IV) при оптимальных условиях осуществления флотоэкстракционного процесса. Уникальность данных собирателей состоит в том, что, во-первых, высокоразвитая поверхность частиц дисперсной фазы благоприятствует адсорбции и экстракции соединений тория (IV), а во-вторых, оба вещества, входящие в их состав, исключительно важны для эффективного осуществления процесса флотоэкстракции. Так, роль ТАА сводится к нейтрализации отрицательного электрокинетического потенциала капель эмульсий керосина, повышению их устойчивости, а также к взаимодействию его аминогрупп с соединениями тория, присутствующими в растворах. В свою очередь, керосин выполняет, с одной стороны, роль растворителя ТАА, а с другой – роль аполярного флотационного собирателя, содержащего в виде примесей нафтенновые кислоты, способные реагировать с компонентами раствора. Важным является также то, что использование керосина как аполярного собирателя позволяет уменьшить время прилипания частиц сублата к пузырьку воздуха, избежать излишнего пенообразования и улучшить структуру флотационной пены; аполярные собиратели оказывают флокулирующее действие на тонкоэмульгированные частицы [39].

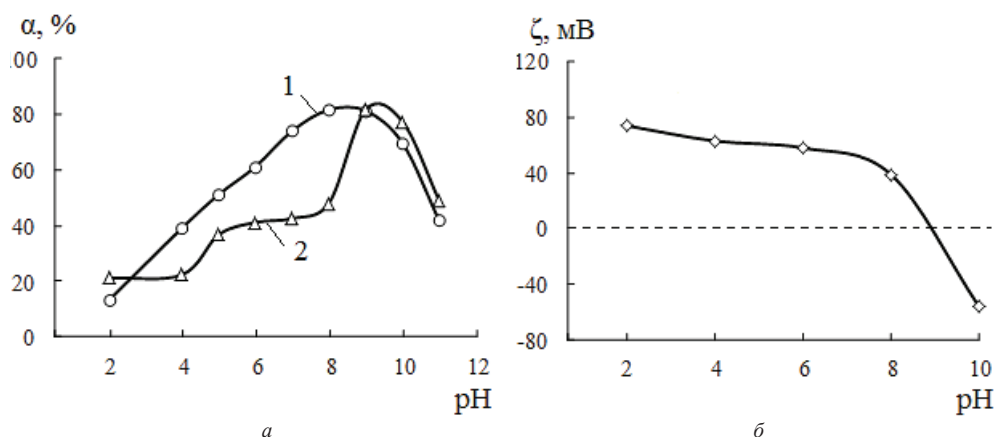


Рис. 1. Влияние значения pH среды на а – степень (α) флотоэкстракционного извлечения тория (IV) (1) и дисперсной фазы эмульсий (2); б – электрокинетический (ζ) потенциал дисперсной фазы эмульсий. Расход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th; $C_0(\text{Th})=50$ мг/дм³; время флотоэкстракции 15 мин.

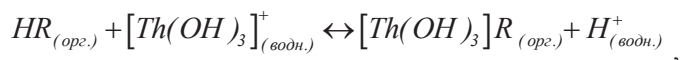
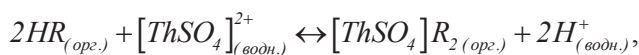
При увеличении значений pH торийсодержащих растворов от 2 до 8-9 степень флотоэкстракционного извлечения тория возрастает от 10-15% до 80%, а затем, при дальнейшем подщелачивании растворов до pH 12, падает (рис. 1). Характер влияния pH на степень извлечения дисперсной фазы эмульсий аналогичный.

Увеличение степени извлечения тория (IV) и дисперсной фазы эмульсий сопровождается снижением положительного электрокинетического потенциала капель эмульсий торийсодержащих сублатов, а уменьшение соответствующих величин при pH 9-11 – возрастанием отрицательных значений электрокинетического потенциала капель эмульсий сублатов (рис. 1). Максимальная степень флотацион-

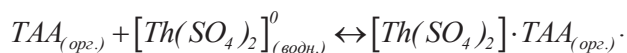
ного извлечения тория и дисперсной фазы эмульсий наблюдается при pH 8,5 – 9, близких к изоэлектрическому состоянию капель эмульсий. Этому состоянию соответствует отсутствие энергетического барьера отталкивания, возникающего между частицами сублата и пузырьками воздуха в процессе флотации; возможность агрегирования частиц сублатов и их максимальная степень гидрофобности. Совокупность перечисленных факторов способствует максимально эффективному (при данных условиях опытов) флотационному извлечению тория (IV) и дисперсной фазы эмульсий.

Учитывая формы нахождения тория (IV) в сульфатных растворах [32] и значения электрокинетического потенциала капель эмульсий сублатов, можно предположить, что в зависимости от pH растворов торий извлекается в форме положительно заряженных и нейтральных соединений состава $[ThSO_4]^{2+}$, $[Th(SO_4)_2]^0$, $[Th(OH)_3]^+$, $Th(OH)_4$, взаимодействующих с полярными группами ТАА и керосина как на поверхности, так и в объеме капель эмульсий собирателя.

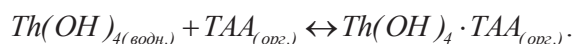
В случае извлечения тория из сульфатных растворов в интервале значений pH 2–5, очевидно, происходит катионообменная экстракция $[ThSO_4]^{2+}$ и $[Th(OH)_3]^+$ с входящими в состав керосина [35, 36, 39] нефтяными кислотами $RCOOH$ (где R – гидрофобная часть ряда циклопентана и циклогексана),



а также координационное взаимодействие $[Th(SO_4)_2]^0$ с аминогруппами ТАА:



В растворах с pH > 5 торий (IV) присутствует исключительно в форме нейтральных гидроксокомплексов состава $Th(OH)_4$ [32], которые и извлекаются флотоэкстракцией, по-видимому, за счет их координационного взаимодействия с аминогруппами ТАА [40]:



Учитывая более высокие значения степени извлечения тория по сравнению со степенью извлечения дисперсной фазы, можно предположить, что в интервале pH 5–8 происходит не только флотоэкстракционное извлечение тория, но и его извлечение в форме осадка 1 рода ($Th(OH)_4$), при этом ТАА и керосин, присутствующие в растворе частично в истинно-растворенном состоянии, выступают в качестве флотационных собирателей $Th(OH)_4$.

Наиболее целесообразно использовать данный собиратель при извлечении тория из растворов с концентрацией 15 – 20 мг/дм³, так как при этом достигается максимальная (при данных условиях опытов) степень извлечения как металла, так и дисперсной фазы эмульсий (табл. 1).

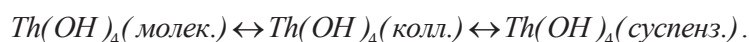
Таблица 1

Влияние исходной концентрации (C_0) тория (IV) на степень флотокстракционного извлечения тория (IV) (α) и дисперсной фазы эмульсий ($\alpha_{д.ф.}$)

Расход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th; pH растворов 6; время флотокстракции 15 мин

C_0 , мг/дм ³	2	5	10	15	20	30	40	50
α , %	54	54	62	71	75	66	62	60
$\alpha_{д.ф.}$, %	20	26	54	57	65	54	47	40

Полученные результаты можно объяснить возможностью образования в водной фазе частиц $Th(OH)_4$ различной степени дисперсности (молекулярной, коллоидной, суспензионной), находящихся в равновесии:



Данное равновесие динамическое, поэтому содержание частиц различной степени дисперсности может изменяться в зависимости от исходной концентрации тория. Поскольку в разбавленных растворах склонность ионов металлов к гидролизу возрастает [41], снижение эффективности процесса при меньших исходных концентрациях тория связано с образованием низкодисперсных суспензий гидроксида тория, для частиц которых, по-видимому, недостаточно подъемной силы пузырька воздуха.

Анализ зависимости электрокинетического потенциала капель эмульсий от расхода собирателя (рис. 2б) показал, что при введении 2 моль ТАА/моль Th происходит насыщение поверхности капель эмульсий аминогруппами ТАА, что, безусловно, способствует их эффективному взаимодействию с соединениями тория и максимальной (при заданных условиях) степени извлечения тория (рис. 2а).

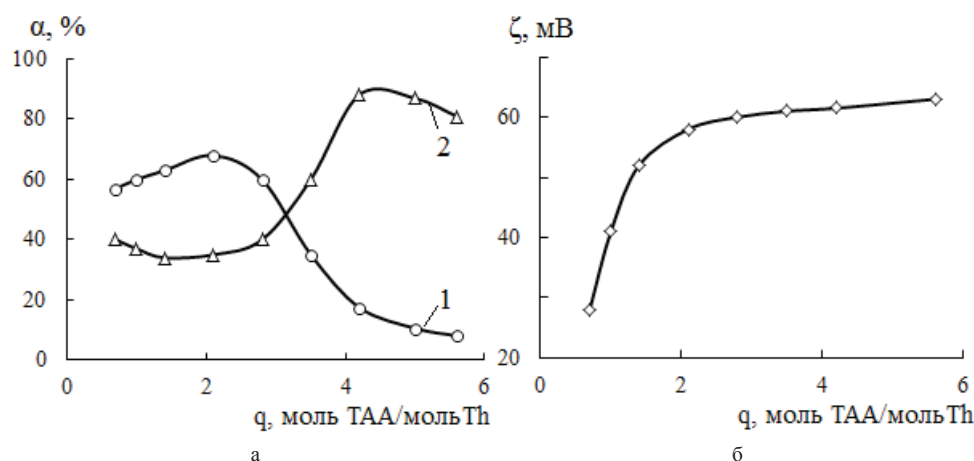


Рис. 2. Влияние расхода собирателя (q) на a – степень (α) флотокстракционного извлечения тория (IV) (1) и дисперсной фазы эмульсий (2); b – электрокинетический (ζ) потенциал частиц дисперсной фазы эмульсий. Время флотокстракции 15 мин, pH раствора 6, C_0 (Th) = 50 мг/дм³.

Дальнейшее увеличение количества введенного собирателя до 5,5 моль ТАА/моль Th приводит к уменьшению степени извлечения тория, которое сопровождается резким возрастанием степени извлечения дисперсной фазы эмульсий (рис. 2а). Наблюдаемые зависимости связаны, очевидно, с конкуренцией между каплями эмульсий сублата и собирателя за поверхность пузырьков воздуха.

Время, необходимое для достижения максимальной степени флотоэкстракционного извлечения тория ($t_{\max}$), не превышает 15 мин (рис. 3а, табл. 2). Кинетика процесса описывается уравнением первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t, \quad (4)$$

где C_0 и C – концентрация тория (IV) в растворе (эмульсии) соответственно в начальный момент времени и в момент времени t ; K – константа скорости флотоэкстракционного процесса.

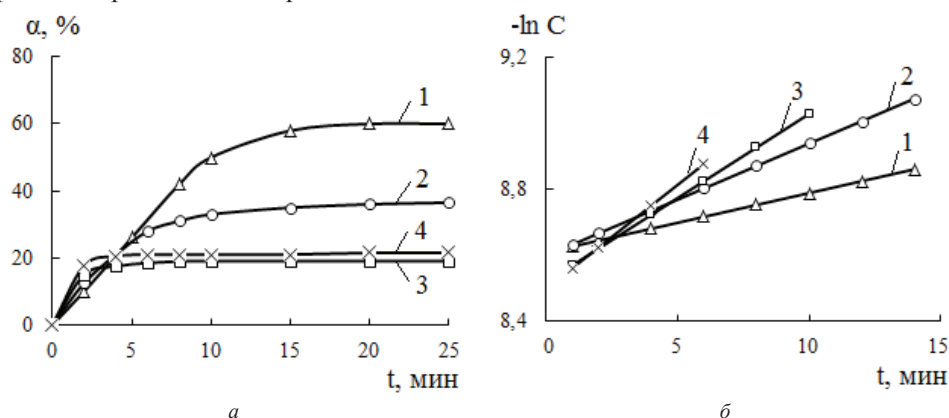


Рис. 3. Влияние времени (t) флотоэкстракции на a – степень (α) извлечения тория (IV) из сульфатных растворов; b – значение величины $\ln C$. Температура, К: 293 (1); 303 (2); 313 (3); 323 (4). Расход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th, pH растворов 6, C_0 (Th) = 50 мг/дм³.

Первый порядок процесса флотоэкстракционного извлечения тория (IV) с помощью тонкоэмульгированных растворов ТАА в керосине свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия частиц сублата к поверхности с пузырьков воздуха. Процесс флотоэкстракции не затруднен ламинарной коагуляцией частиц сублата на границе раздела фаз жидкость – газ.

Численные значения констант скорости флотоэкстракционного извлечения тория, найденные путем графического решения уравнения (4) (рис. 3б), представлены в табл. 2. Значение кажущейся энергии активации (33 кДж/моль), рассчитанное с помощью уравнения Аррениуса, подтверждает диффузионный характер флотоэкстракционного процесса.

Наиболее эффективно процесс флотоэкстракционного тория (IV) с помощью тонкоэмульгированных растворов ТАА в керосине извлечение протекает при температуре 293 К (табл. 2). Степень флотоэкстракционного извлечения тория (IV) резко уменьшается при увеличении температуры до 313–323 К, поскольку при этом возрастает растворимость ТАА в воде, облегчается как десорбция частиц сублата с поверхности пузырьков воздуха, так и десорбция соединений тория (IV) с поверхности капель эмульсий собирателя, а также десорбция молекул ТАА с поверхности капель керосина.

Таблица 2

Влияние температуры (Т) на степень (α) флотоэкстракционного извлечения тория и кинетические характеристики процесса

Расход собирателя 2,8 моль ТАА/моль Th; pH растворов 6; C_0 (Th) = 50 мг/дм³

Т, К	α , %	$t_{\max}$, мин	$K \cdot 10^4$, с ⁻¹	R^2_1	Е, кДж/моль	R^2_2
293	62	15	3,0	0,994	33	0,933
303	38	15	5,8	0,958		
313	17	10	8,3	0,943		
323	21	7	10,5	0,991		

R^2_1 – коэффициент линейной корреляции при решении уравнения (4)

R^2_2 – коэффициент линейной корреляции при решении уравнения Аррениуса

Результаты опытов по флотоэкстракционному извлечению тория с помощью тонкоэмульгированных растворов ТАА в керосине при установленных оптимальных условиях проведения процесса (pH раствора 9; расход собирателя 2 моль ТАА/моль тория; время флотации 15 мин; температура 293 К; исходная концентрация тория 20 мг/дм³) показали, что при этих условиях торий можно выделить на 98% (что соответствует его остаточной концентрации в растворе 0,4 мг/дм³), а дисперсную фазу эмульсий – на 96%.

В заключение отметим, что полученные результаты могут быть предложены для использования предприятиям, добывающим и перерабатывающим торийсодержащие руды, а также производствам, применяющим торий и его соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: Техносфера, 2014. – 288 с.
2. Бекман И.Н. Торий. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 136 с.
3. Азаренков Н.А., Булавин Л.А., Залюбовский И.И., Кириченко В.Г., Неклюдов И.М., Шильев Б.А. Ядерная энергетика: учебное пособие. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. – 535 с.
4. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. – [Second Edition]. – CRC Press, 2015. – 839 p.
5. Бандман А.Л., Гудзовский Г.А., Дубейковская Л.С., Ивин Б.А., Кацнельсон Б.А., Кориун М.Н., Кротов Ю.А., Минкина Н.А., Михеев М.И., Москвин А.В., Русин В.Я., Трахтенберг И.М., Филов В.А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справочник / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
6. Gapel G. Speciation of actinides / Eds. R. Cornelis, J. A. Caruso, H. Crews, K. G. Heumann // Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. □ Chichester: Wiley, 2005. – P. 509-563.
7. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии / Под ред. А. Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.
8. Wang Y., Huang C., Li F., Dong Y., Sun X. Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex® 572 as a new extractant // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.005>
9. Lu Y., Zhang Z., Li Y., Liao W. Extraction and recovery of cerium(IV) and thorium(IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant // J. Rare Earths. – 2017. – Vol. 35, N 1. – P. 34. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60170-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60170-9)

10. Li Z., Zhao H., He S. H., Mumei Chen M., Liu C., Li R., Zhang L., Li Q. A systematic research on solvent extraction process for extracting ^{233}U from irradiated thorium // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 166. – P. 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.007>
11. Samsonov M.D., Trofimov T.I., Kulyako Y.M., Vinokurov S.E., Malikov D.A., Batorshin G.S., Myasoedov B.F. Recovery of rare earth elements, uranium, and thorium from monazite concentrate by supercritical fluid extraction // *Radiochem.* – 2015. – Vol. 57, N 4. – P. 343-347. <https://doi.org/10.1134/S1066362215040025>
12. Maiorov V.G., Nikolaev A.I. Extraction of Th(IV) with tri-butyl phosphate from aqueous HCl solutions containing sodium, calcium, or aluminum chloride // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2006. – Vol. 79, N 7. – P. 1196-1199. <https://doi.org/10.1134/s1070427206070305>
13. Lu Y.C., Wei H.Q., Zhang Z.F., Li Y.L., Wu G.L., Liao W.P. Selective extraction and separation of thorium from rare earths by a phosphorodiamidate extractant // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 163. – P. 192-197. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.008>
14. Кудрявский Ю. П. Исследование, разработка и внедрение технологии дезактивации радиоактивных солевых отходов // *Современные наукоемкие технологии*. – 2005. – Т. 6. – С. 12-16.
15. Кудрявский Ю.П., Черный С.А., Рахимова О.В., Жуланов Н.К., Мельников Д.Л. Оптимизация технологии переработки и дезактивации радиоактивных солевых растворов и сточных вод с извлечением редких, рассеянных и редкоземельных металлов и их возвратом в технологический цикл // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – Т. 6. – С. 31-39.
16. Metaxas M., Kasselouri-Rigopoulou V., Galiatsatou P., Konstantopoulou C., Oikonomou D. Thorium removal by different adsorbents // *J. Hazard. Mater.* – 2003. – Vol. 97. – P. 71-82. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00245-5)
17. Chen Y., Wei Y., He L., Tang F. Separation of thorium and uranium in nitric acid solution using silicabased anion exchange resin // *J. Chromatography A*. – 2016. – Vol. 1466. – P. 37-41. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.010>
18. Karimi M., Milani S.A., Abolghasemi H. Kinetic and isotherm analyses for thorium (IV) adsorptive removal from aqueous solutions by modified magnetite nanoparticle using response surface methodology (RSM) // *J. Nucl. Mater.* – 2016. – Vol. 479. – P. 174-183. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.020>
19. Zhao D.L., Feng S.J., Chen C.L., Chen S.H., Xu D., Wang X.K. Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature // *Appl. Clay Sci.* – 2008. – Vol. 41. – P. 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.012>
20. Xu J., Zhou L., Jia Y., Liu Z., Adesina A. Adsorption of thorium (IV) ions from aqueous solution by magnetic chitosan resins modified with triethylene-tetramine // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 303. – P. 347-356. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3227-6>
21. Кудрявский Ю.П. Сорбционное концентрирование тория из растворов при комплексной переработке и дезактивации скандийсодержащего техногенного сырья // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2011. – № 6. – С. 30-35.
22. Гольман А.М. Ионная флотация. – М.: Недра, 1982. – 144 с.
23. Скрылев Л.Д., Менчук В.В., Сейфуллина И.И. Закономерности флотационного выделения торийсодержащих анионов // *Журн. прикл. химии*. – 1981. – Т. 54, № 6. – С. 1307-1311.
24. Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Менчук В.В. Флотационное выделение ионов тория, собранных из разбавленных кислых растворов с помощью калиевых мыл диалкилфосфиновых кислот // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 1991. – № 12. – С. 67-71.
25. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Перлова О.В. Влияние значения pH среды на процесс флотационного выделения ионов тория, собранных с помощью каприната калия // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 1990. – № 3. – С. 7-13.
26. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Перлова О.В. Флотационное выделение ионов тория, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов высших жирных кислот в бензоле // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 1992. – Т. 35, № 3. – С. 74-80.
27. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Кинетика флотационного выделения тория с помощью алкилсульфатов натрия // *Журн. прикл. химии*. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1170-1175.
28. Скрылев Л.Д., Сазонова В. Ф., Перлова О.В., Скрылева Т.Л. Флотационное извлечение ионов тория, собранных с помощью флотола // *Изв. вузов. Горный журн.* – 2000. – № 7/8. – С. 7-11.
29. Перлова О.В., Чернецкая В. В., Мокишина Е.Г. Реагент «Азол 1091, марка В» как флотационный коллектор соединений урана (VI) и тория (IV) // *Вода: химия и экология*. – 2014. – № 5. – С. 88-93.
30. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Эрнандес Р.Г. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория // *Изв. вузов. Горный журнал*. – 1993. – № 2. – С. 126-130.

31. Менчук В.В., Перлова О.В., Ширикалова А.А., Менчук К.М. Флотационное выделение тория (IV) с помощью тонкодиспергированных твердых растворов диалкилфосфиновых кислот в парафине // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 5. – С. 482-490.
32. Перлова О.В., Кацарская Е.В. Флотационное выделение тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов трибутилфосфата в парафине // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 3. – С. 199-202.
33. Пат. на корисну модель u201314052, МПК C02F 1/24. Спосіб очистки води від торію / О. В. Перлова, В. В. Менчук, В. В. Чернецька; ОНУ ім. І.І. Мечникова. – № 89624. Заявл. 03.12.2013; Опубл. 25.04.2014.
34. Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
35. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевского. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
36. Межов Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Актиноиды: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 200 с.
37. Rožmarič M., Ivšić A.G., Grahek Z. Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection // Talanta. – 2009. – Vol. 80, N 1. – P. 352-362. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.078>
38. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
39. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986. – 271 с.
40. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Адсорбция хлоридов первичных алифатических аминов гидроксидом тория // Укр. хим. ж. – 1991. – Т. 57, № 8. – С. 810-815.
41. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 118 с.

Стаття надійшла до редакції 19.04.2017

О. В. Перлова¹, А. О. Ширикалова², О. О. Хромишева³

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

²Одеський національний медичний університет, медичний факультет, кафедра медичної хімії, вул. Ольгіївська, 2, Одеса, Україна, 65026

³Мелітопольський державний університет ім. Богдана Хмельницького, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,

вул. Гетьманська, 20, Мелітополь, Запорізька обл., 72312, Україна

ТОНКОЕМУЛЬГОВАНІ РОЗЧИНИ ТРИАКІЛАМІНУ В ГАСІ ЯК ЗБИРАЧІ ДЛЯ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ТОРІЮ (IV)

Встановлено, що сполуки торію можуть бути ефективно (на 98%) вилучені з розбавлених водних розчинів методом флотоекстракції за допомогою тонкоемульгованих розчинів триакіламіну в гасі. Визначено колоїдно-хімічні властивості емульсій збирача та оптимальні умови здійснення флотоекстракції. Запропоновано механізм взаємодії сполук торію зі збирачем при різних рН, розраховано константи швидкості флотоекстракції та уявна енергія активації.

Ключові слова: флотоекстракція, сполуки торію (IV), триакіламін, гас.

O. V. Perlova¹, A. O. Shirykalova², O. O. Khromysheva³

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry

Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa National Medical University, Department of Medical Chemistry

Olgievskaya st, 2, 65026, Ukraine

³Bohdan Khmelnytsky Melitopol State Pedagogical University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education

Hetmanska st., 20, Melitopol, 72312, Ukraine

THIN EMULSIFIED SOLUTIONS OF TRIALKYLAMINE IN KEROSENE AS COLLECTORS FOR FLOTATION-EXTRACTION OF THORIUM (VI) COMPOUNDS

Summary

The principle possibility of using the thin emulsified solutions of trialkylamine in kerosene as collector of thorium compounds for their flotation extraction has been established. The colloid-chemical properties of the collector water emulsions were defined. The average radius of the emulsion droplets is equal to $1.36 \cdot 10^{-7}$ m, and their electrokinetic potential is equal to +38 mV. The optimal conditions of thorium compounds flotation-extraction process have been determined. These are temperature 293 K, the initial thorium concentration 20 mg/dm³, collector consumption 2 mol TAA/mol Th, flotation time 15 min. The degree of thorium removal is 98%, the degree of emulsions dispersed phase removal is 96% under optimal conditions for floatation-extraction. The kinetics of flotation-extraction is described by the first-order equation. The rate constants and apparent activation energy of flotation-extraction process have been calculated in the temperature range 29-323 K. The rate constants are equal to $(3.0-10.5) \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ and apparent activation energy is equal to 33 kJ/mol. The interaction mechanism for of thorium compounds with the collector at different pH has been proposed. According to this mechanism the thorium compounds such as $[ThSO_4]^{2+}$, $[Th(SO_4)_2]^0$, $[Th(OH)_3]^+$, $Th(OH)_4$ interact with the amino groups of trialkylamine and naphthenic acids of kerosene both on the surface and in the volume of the collector emulsions droplets.

Keywords: flotation-extraction, thorium (IV) compounds, trialkylamine, kerosene.

REFERENCES

1. Alekseev S.V., Zaytsev V.A. *Toriy v yadernoy energetike*. Moscow, Tehnosfera, 2014, 288 p. (in Russian)
2. Bekman I.N. *Toriy*. Moscow, Izd-vo MGU, 2010, 136 p. (in Russian)
3. Azarenkov N.A., Bulavin L.A., Zalyubovskiy I.I., Kirichenko V.G., Neklyudov I.M., Shilyaev B.A. *Yadernaya energetika: uchebnoe posobie*. Harkov, HNU imeni V. N. Karazina, 2012, 535 p. (in Russian)
4. Krishnamurthy N., Gupta C.K. *Extractive Metallurgy of Rare Earths* [Second Edition]. CRC Press, 2015, 839 p.
5. Bandman A.L., Gudzovskiy G.A., Dubeykovskaya L.S., Ivin B.A., Katsnelson B.A., Korshun M.N., Krotov Yu.A., Minkina N.A., Miheev M.I., Moskvina A.V., Pusin V.Ya., Trahtenberg I.M., Filov V.A. *Vrednye himicheskie veschestva. Neorganicheskie soedineniya I-IV grupp: Spravochnik*; pod red. V. A. Filova. Leningrad, Himiya, 1988, 512 p. (in Russian)
6. Gapel G. *Speciation of actinides*; eds. R. Cormelis, J.A. Caruso, H. Crews, K. G. Heumann. Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. Chichester, Wiley, 2005, pp. 509-563.
7. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Kratkiy spravochnik po himii*; pod red. A.T. Pilipenko. Kiev, Naukova dumka, 1987, 829 p. (in Russian)
8. Wang Y., Huang C., Li F., Dong Y., Sun X. *Process for the separation of thorium and rare earth elements from radioactive waste residues using Cyanex® 572 as a new extractant*. Hydrometallurgy, 2017, vol. 169, pp. 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.005>

9. Lu Y., Zhang Z., Li Y., Liao W. *Extraction and recovery of cerium(IV) and thorium(IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant*. J. Rare Earths, 2017, vol. 35, no 1, pp. 34. [https://DOI: 10.1016/S1002-0721\(16\)60170-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60170-9)
10. Li Z., Zhao H., He S.H., Mumei Chen M., Liu C., Li R., Zhang L., Li Q. *A systematic research on solvent extraction process for extracting ^{233}U from irradiated thorium*. Hydrometallurgy, 2016, vol. 166, pp. 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.007>
11. Samsonov M.D., Trofimov T.I., Kulyako Y.M., Vinokurov S.E., Malikov D.A., Batorshin G. S., Myasoedov B. F. *Recovery of rare earth elements, uranium, and thorium from monazite concentrate by supercritical fluid extraction*. Radiochem., 2015, vol. 57, no 4, pp. 343-347. <https://doi.org/10.1134/S1066362215040025>
12. Maiorov V.G., Nikolaev A.I. *Extraction of Th(IV) with tri-butyl phosphate from aqueous HCl solutions containing sodium, calcium, or aluminum chloride*. Russ. J. Appl. Chem., 2006, vol. 79, no 7, pp. 1196-1199. <https://doi.org/10.1134/s1070427206070305>
13. Lu Y.C., Wei H.Q., Zhang Z.F., Li Y.L., Wu G.L., Liao W.P. *Selective extraction and separation of thorium from rare earths by a phosphorodiamidate extractant*. Hydrometallurgy, 2016, vol. 163, pp. 192-197. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.008>
14. Kudryavskiy Yu.P. *Issledovanie, razrabotka i vnedrenie tehnologii dezaktivatsii radioaktivnykh soleyvkh othodov*. Sovremennye naukoemkie tehnologii, 2005, vol. 6, pp. 12-16. (in Russian)
15. Kudryavskiy Yu.P., Cherniy S.A., Rahimova O.V., Zhulanov N.K., Mel'nikov D.L. *Optimizatsiya tehnologii pererabotki i dezaktivatsii radioaktivnykh soleyvkh rastvorov i stochnykh vod s izvlecheniem redkih, rasseyannykh i redkozemelnykh metallov i ih vozvratom v tehnologicheskii tsikl*. Fundamentalnyye issledovaniya, 2008, vol. 6, pp. 31-39. (in Russian)
16. Metaxas M., Kasselouri-Rigopoulou V., Galiatsatou P., Konstantopoulou C., Oikonomou D. *Thorium removal by different adsorbents*. J. Hazard. Mater., 2003, vol. 97, pp. 71-82. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00245-5)
17. Chen Y., Wei Y., He L., Tang F. *Separation of thorium and uranium in nitric acid solution using silicabased anion exchange resin*. J. Chromatography A, 2016, vol. 1466, pp. 37-41. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.010>
18. Karimi M., Milani S. A., Abolghasemi H. *Kinetic and isotherm analyses for thorium (IV) adsorptive removal from aqueous solutions by modified magnetite nanoparticle using response surface methodology (RSM)*. J. Nucl. Mater., 2016, vol. 479, pp. 174-183. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.020>
19. Zhao D.L., Feng S.J., Chen C.L., Chen S.H., Xu D., Wang X.K. *Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature*. Appl. Clay Sci., 2008, vol. 41, pp. 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.012>
20. Xu J., Zhou L., Jia Y., Liu Z., Adesina A. *Adsorption of thorium (IV) ions from aqueous solution by magnetic chitosan resins modified with triethylene-tetramine*. J. Radioanalyt. Nucl. Chem., 2015, vol. 303, pp. 347-356. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3227-6>
21. Kudryavskiy Yu.P. *Sorbtsionnoe kontsentrirvaniye toriya iz rastvorov pri kompleksnoy pererabotke i dezaktivatsii skandijsoderzhashego tehnogennogo syr'ya*. Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya, 2011, vol. 6, pp. 30-35. (in Russian)
22. Golman A.M. *Ionnaya flotatsiya*. Moscow: Nedra, 1982, 144 p. (in Russian)
23. Skrylev L.D., Menchuk V.V., Seyfullina I.I. *Zakonomernosti flotatsionnogo vydeleniya i toriysoderzhaschih anionov*. Zhurn. prikl. himii, 1981, vol. 54, no 6, pp. 1307-1311. (in Russian)
24. Skrylev L.D., Nilova O.V., Menchuk V.V. *Flotatsionnoe vydelenie ionov toriya, sobrannykh iz razbavlenykh kislykh rastvorov s pomoschyu kalievyykh myl dialkylfosfinovykh kislot*. Izv. vuzov. Himiya i him. tehnologiya, 1991, no 12, pp. 67-71. (in Russian)
25. Skrylev L.D., Sazonova V.F., Perlova O.V. *Vliyanie znacheniya pH srede na protsess flotatsionnogo vydeleniya ionov toriya, sobrannykh s pomoschyu kaprinata kaliya*. Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya, 1990, no 3, pp. 7-13. (in Russian)
26. Skrylev L.D., Sazonova V.F., Perlova O.V. *Flotatsionnoe vydelenie ionov toriya, sobrannykh s pomoschyu tonkoemulgirovannykh rastvorov vysshikh zhirnykh kislot v benzole*. Izv. vuzov. Himiya i him. tehnologiya, 1992, vol. 35, no 3, pp. 74-80. (in Russian)
27. Skrylev L. D., Perlova O. V., Sazonova V. F. *Kinetika flotatsionnogo vydeleniya toriya s pomoschyu alkilsulfatov natriya*. Zhurn. prikl. himii, 1993, vol. 66, no 5, pp. 1170-1175. (in Russian)
28. Skrylev L.D., Sazonova V.F., Perlova O.V., Skryleva T.L. *Flotatsionnoe izvlechenie ionov toriya, sobrannykh s pomoschyu flotola*. Izv. vuzov. Gornyy zhurn., 2000, no 7/8, pp. 7-11. (in Russian)
29. Perlova O.V., Chernetskaya V.V., Mokshina E.G. *Reagent «Azol 1091, marka B» kak flotatsionnyy kolektor soedineniy urana (VI) i toriya (IV)*. Voda: himiya i ekologiya, 2014, no 5, pp. 88-93. (in Russian)

30. Skrylev L.D., Perlova O.V., Sazonova V.F., Ernandes R.G. *Tonkodispersirovannyye tverdye rastvory palmitinoy kisloty v parafine kak flotatsionnye sobirately ionov toriya*. Izv. vuzov. Gornyy zhurn., 1993. no 2, pp.126-130. (in Russian)
31. Menchuk V.V., Perlova O.V., Shirikalova A.A., Menchuk K.M. *Flotatsionnoe vydelenie toriya (IV) s pomoschyu tonkodispersirovannykh tverdykh rastvorov dialkilfosfinovykh kislot v parafine*. Himiya i tehnologiya vody, 2006, vol. 28, no 5, pp. 482-490. (in Russian)
32. Perlova O.V., Katsarskaya E.V. *Flotatsionnoe vydelenie toriya (IV) iz razbavlennykh sulfatnykh rastvorov s pomoschyu tonkodispersirovannykh tverdykh rastvorov tributilfosfata v parafine*. Voprosy himii i him. tehnologii, 2007, no 3, pp. 199-202. (in Russian)
33. Pat. na korisnu model u201314052, MIIK C02F 1/24. *Sposib ochyistki vody vid toriyu*. O.V. Perlova, V.V. Menchuk, V.V. Chernetska; ONU im. I.I. Mechnikova. – No 89624. Zayavl. 03.12.2013; Opubl. 25.04.2014. (in Ukrainian)
34. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkih metallov*. Moscow, Metallurgiya, 1991, 432 p. (in Russian)
35. *Poverhnostno-aktivnye veschestva*. Spravochnik; pod red. A.A. Abramzona, G.M. Gaevogo. Leningrad, Himiya, 1979, 376 p. (in Russian)
36. Mezhev E.A. *Ekstraktsiya aminami i chetvertichnymi ammonievymi osnovaniyami. Aktinoidy*: Spravochnik. Moscow, Energoatomizdat, 1987, 200 p. (in Russian)
37. Rožmarić M., Ivšić A.G., Grahek Z. *Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection*. Talanta, 2009, vol. 80, no 1, pp. 352-362. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.078>
38. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoy himii*; pod red. Yu. G. Frolova, A. S. Grodskogo. Moscow, Himiya, 1986, 215 p. (in Russian)
39. Han G.A., Gabrielova L.I., Vlasova N.S. *Flotatsionnye reagenty i ih primeneniye*. Moscow, Nedra, 1986, 271 p. (in Russian)
40. Skrylev L.D., Perlova O.V., Sazonova V.F. *Adsorbtsiya hloridov pervichnykh alifaticheskikh aminov gidroksidom toriya*. Ukr. him. zh., 1991, vol. 57, no 8, pp. 810-815. (in Russian)
41. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorah*. Moscow, Atomizdat, 1979, 118 p. (in Russian)

УДК 546.661+543.426

В. О. Труш, О. О. Ліціс, Т. Ю. Слива, В. М. Амірханов

Київський 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

ГЕТЕРОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТОМ

Синтезовано два ряди нових координаційних сполук з лігандом карбацил-амідофосфатного (КАФ) типу диметил-N-трихлорацетиламідфосфатом $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (HL) складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ (де Ln = La – Nd, Sm – Yb, Dipy – α, α' -дипіридил, Phen – 1,10-фенантролін). Склад та будову підтверджено методами елементного аналізу, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, та FT-IR спектроскопії. За допомогою методу рентгенофазового аналізу була доведена ізоструктурність комплексів у межах кожного ряду синтезованих сполук. Структуру ербієвого комплексу з α, α' -дипіридилом $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ розшифровано методом повного РСтА. Координаційний поліедр Er^{3+} інтерпретований як проміжний між додекаедром Хорда і двохшапковою тригональною призмою.

Ключові слова: карбациламідфосфат, хелатуючий O,O'-ліганд, лантаноїд, фенантролін, дипіридил.

Важливим напрямком сучасної координаційної хімії є вивчення координаційно-хімічних властивостей амполідентатних хелатуючих лігандів – сполук, які містять кілька донорних центрів та, як правило, формують досить міцні комплекси, найбільш придатні для практичного використання. Висока комплексоутворююча здатність дає змогу застосовувати ці речовини для розділення металів та отримання високо чистих речовин, впливати на спектральні характеристики оптичних матеріалів, створених на основі комплексів металів [1], а також для використання їх у якості вихідних сполук в процесах газозфазового осадження (MOCVD) тонких плівок та покриттів [2]. Фосфорильні комплексоутворюючі реагенти все більше привертають увагу дослідників, що пов'язано зі швидким зростанням їх ролі в науці та техніці. Набули великого значення фосфорильні та поліфосфорильні комплексони та екстрагенти, які мають ряд суттєвих переваг перед вуглецевими прототипами [3, 4]. З 1993 року на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка ведуться систематичні дослідження комплексоутворення нових амідфосфатних лігандів з іонами *s*-, *p*-, *d*- та *f*-елементів та з більш складними органічними катіонами. За останні десятиліття синтезовано та досліджено велику кількість моно-, бі- та поліядерних координаційних сполук різноманітної будови.

В ході даної роботи було синтезовано два ряди нових комплексів з лігандом карбациламідфосфатного (КАФ, CAPH) типу диметил-N-трихлорацетиламідфосфатом $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (HL) складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ (де Ln = La – Nd, Sm – Yb, Dipy – α, α' -дипіридил, Phen – 1,10-фенантролін).

Зважаючи на високу спорідненість фосфорилвмісних лігандів до іонів Ln^{3+} , раніше нами було синтезовано декілька типів комплексів РЗЕ із диметил-N-трихлорацетиламідфосфатом у депротонаній формі $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$ [5],

де HMPA – гексаметилфосфортриамід, $[\text{LnL}_3(\text{DPE})_2]$ [6], де DPE - 1,2-біс(4-піридилетилен), $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ [7], $[\text{LnL}_3]_2\text{-}\mu(\gamma,\gamma'\text{-Dipy})$ [8]. Також відомі структури димерних комплексів з перехідними металами $[\text{CuL}_2(i\text{-prOH})_2]$ [9], $[\text{ML}_2(i\text{-prOH})_2]$, де $\text{M} = \text{Co}$ та Ni [10], $[\text{Cr}_2\text{L}_4(\text{OCH}_3)_2]$ [11], солей лужних металів $\text{Na}[\text{L}]$, $\text{Rb}[\text{L}]$, талію $\text{Tl}[\text{L}]$ та онієвих сполук $\text{PPh}_4[\text{L}]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{L}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Na}_4\text{L}_6]$, $[\text{SbPh}_4\text{L}]$ [12].

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз на вміст металу у комплексах виконували за допомогою стандартних методів комплексонометричного титрування у водно-ацетонових розчинах з індикатором ксиленоловим помаранчевим [13]. 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.

Структурний експеримент проводили на автодифрактометрі Siemens SMART CCD (Мо-Ка випромінювання – $\lambda = 0.71073\text{ Å}$, графітовий монохроматор, ω -сканування). Кристалічну структуру було розшифровано методом важкого атома та уточнено методом найменших квадратів (МНК) в анізотропному наближенні для всіх неводневих атомів із використанням комплексу програм SDP-PLUS, SHELXS і SHELXL-93 [14, 15]. Протони метильних груп не уточнювались і тому задавались геометрично. Трихлорометильна група демонструє типову ротаційну статистичне розупорядкування; уточнення даного розупорядкування було можливим із використанням різних заселеностей відповідних позицій. Так, часткові заселеності атомів хлору в розупорядкованих групах $-\text{CCl}_3$ структури $[\text{ErL}_3\cdot\text{Dipy}]$ складали 0.315 і 0.685, 0.7998 та 0.2002.

Синтез комплексів $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$

Диметил-*N*-трихлорацетиламідодифосфат та його натрієва сіль $\text{Na}[\text{L}]$ були синтезовані та ідентифіковані згідно з методикою [16].

Синтези комплексних сполук лантанодів складу $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ були проведені виходячи з натрієвої солі $\text{Na}[\text{L}]$ за наступною методикою: 0.001 моль гідратованого хлориду або нітрату РЗЕ розчиняли у 10-15 мл ацетону при нагріванні, потім доливали його до розчину 0.8773 г (0.003 моль) $\text{Na}[\text{L}]$ в 15 мл ацетону. Спостерігалось миттєве випадіння осаду NaCl (NaNO_3). Туди ж вносили сухий α,α' -дипіридил або 1,10-фенантролін у кількості, еквівалентній солі лантаноду, і доводили розчин до кипіння. Приблизно через годину відфільтровували осад NaCl (NaNO_3), фільтрат ставили на кристалізацію до вакуум-ексикатору над CaCl_2 . Через декілька діб із розчину випадали прозорі, добре огранені великі кристали комплексу. Їх відфільтровували, промивали невеликою кількістю холодного абсолютного ефіру та сушили на повітрі протягом трьох годин. Вихід комплексів складав ~ 80 – 85 % від теоретичного. За результатами елементного аналізу склад комплексів відповідає формулі $\text{LnL}_3\cdot\text{Q}$.



де $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$;

$\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$; $\text{Q} = \alpha,\alpha'$ -дипіридил або 1,10-фенантролін.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Положення характеристичних смуг в ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ свідчать про бідентатну координацію КАФ-лігандів у депротонованому стані (табл. 1, 2).

Таблиця 1
Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах координаційних сполук $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$

Ліганд	α, α' -Dipy	H[L]	[LnL ₃ ·Dipy]						Віднесення
			Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Ho	
		3080							$\nu(\text{N-H})$
	3050								$\nu(\text{C-H})_{\text{аром}}$
		2958	2955	2960	2960	2960	2960	2960	$\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$
		2885	2850	2850	2850	2850	2850	2850	$\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$
		1732	1610	1610	1612	1615	1615	1620	$\nu(\text{C=O})$
	1580		1500	1495	1495	1495	1495	1500	$\nu_{\text{ас}}(\text{C=N})$
	1560		1480	1480	1480	1480	1480	1485	$\nu_{\text{с}}(\text{C=N})$
	1450		1465	1460	1465	1460	1460	1470	$\nu_{\text{ас}}(\text{C=C})$
	1415		1440	1440	1440	1440	1440	1445	$\nu_{\text{с}}(\text{C=C})$
		1450	1365	1365	1365	1365	1365	1370	$\nu(\text{C-N})_{\text{Амід-2}}$
	1250		1245	1245	1245	1245	1245	1245	$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-C})$
		1190	1190	1190	1190	1190	1190	1190	$\rho(\text{CH}_3)$
		1270	1150	1155	1160	1160	1160	1165	$\nu(\text{P=O})$
		1060	1040	1040	1040	1040	1040	1040	$\nu(\text{P-O})_{\text{естер}}$
	990		1015	1015	1015	1015	1015	1015	$\delta(\text{CCN})_{\text{Амін}}$
		835	825	825	825	825	825	830	$\nu(\text{P-N})$
			735	730	730	730	730	730	$\delta(\text{POC})_{\text{естер}}$
		675	680	680	680	680	680	680	$\nu_{\text{с}}(\text{C-Cl})$

Припущення щодо координування карбонільної групи до іона лантанноїдо підтверджується присутністю в спектрах комплексів характерного низькочастотного зсуву смуги поглинання $\nu(\text{C=O})$ відносно спектру протонованого ліганду. В даному випадку $\Delta\nu(\text{CO})$ становить 105-122 cm^{-1} для ряду дипіридилатних комплексів (табл. 1) і 112-132 cm^{-1} для фенантролінатних сполук (табл. 2). В останньому ряді, наприклад, для комплексів лантану і празеодиму спостерігається найбільший зсув даної частоти у порівнянні з усіма відомими комплексами на основі диметил-N-тихлорацетиламідфосфату, і він становить 132 cm^{-1} . Цей факт можна пояснити π -дативною взаємодією іона металу з молекулою фенантроліну, що координується бідентатно-циклічно через атоми азоту. Для дипіридилатного ряду зсув $\nu(\text{C=O})$ дещо менший – в середньому 117 cm^{-1} .

З іншого боку, для частини комплексів $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$, де $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Tm}$, в ІЧ-спектрах спостерігається уширення смуги коливання $\nu(\text{C=O})$ та розщеплення її на декілька складових (кількість складових дорівнює трьом і напівширина піку в середньому дорівнює 10 cm^{-1}).

Віднесення смуг поглинання, котрі відповідають частотам $\nu(\text{C=N})$ і $\nu(\text{C=C})$ у координуваних дипіридилі та фенантроліні ускладнене їх малою інтенсивністю та накладанням смуг $\nu(\text{C=O})$ та $\nu(\text{C=N})_{\text{Амід-2}}$ фосфорильного ліганду. Можна допустити, що вони мають наступні положення у ІЧ-спектрах $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ і $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ –

$\nu_{as}(C=N)$ 1500-1495 cm^{-1} , $\nu_s(C=N)$ 1485-1480 cm^{-1} , $\nu_{as}(C=C)$ 1470-1460 cm^{-1} , $\nu_s(C=C)$ 1445-1440 cm^{-1} .

Низькочастотний зсув частоти $\nu(C-N)_{\text{Амід-2}}$ в спектрах обох рядів комплексів співставимий із таким для спектрів сполук $\text{Na}[\text{LnL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11] і $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$ [5] і становить 75-90 cm^{-1} у порівнянні зі спектром $\text{H}[\text{L}]$. Ця смуга лежить при ~ 1375 -1360 cm^{-1} , у більш високочастотній області ніж така сама в спектрах простих солей ($\Delta\nu(C-N) = 10$ -35 cm^{-1} для $\text{PPh}_4[\text{L}]$, $\text{Na}[\text{L}]$ і $\text{Cs}[\text{L}]$) і відчутно вище ніж у спектрах комплексів $\text{Ti}[\text{L}]$ і $\text{SbPh}_4[\text{L}]$ ($\Delta\nu(C-N) = 35$ -50 cm^{-1}).

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах комплексів $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$

Ліганд		$[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$						Віднесення
1,10-Phen	$\text{H}[\text{L}]$	<i>La</i>	<i>Pr</i>	<i>Sm</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Yb</i>	
	3080							$\nu(\text{N-H})$
3060								$\nu(\text{C-H})_{\text{аром}}$
	2958	2955	2955	2960	2960	2950	2950	$\nu_{as}(\text{C-H})$
	2885	2850	2850	2850	2850	2850	2850	$\nu_s(\text{C-H})$
	1732	1600	1600	1630-1610	1615-1605	1615-1605	1620-1600	$\nu(\text{C=O})$
1590		1500	1500	1495	1500	1515	1520	$\nu_{as}(C=N)$
1570		1470	1470	1480	1485	1470	1480	$\nu_s(C=N)$
1510		1465	1465	1465	1470	1460	1470	$\nu_{as}(C=C)$
1430		1430	1430	1430	1430	1425	1430	$\nu_s(C=C)$
	1450	1360	1360	1365	1370	1375	1375	$\nu(C-N)_{\text{Амід-2}}$
	1190	1190	1190	1190	1190	1190	1190	$\rho(\text{CH}_3)$
	1270	1180	1180	1160	1165	1160	1180	$\nu(\text{P=O})$
	1060	1040	1040	1040	1040	1045	1050	$\nu(\text{P-O})_{\text{естер}}$
990		1010	1010	1000	1010	1010	1010	$d(\text{CCN})_{\text{Амін}}$
	835	830	830	830	830	830	830	$\nu_{as}(C-Cl)$
		735	735	730	730	735	735	$d(\text{POC})_{\text{естер}}$
	675	680	680	680	680	680	680	$\nu_s(C-Cl)$

Стосовно частоти коливання $\nu(\text{P=O})$ можна стверджувати, що спектральні дані по дипіридилатних комплексах цілком узгоджуються з даними для комплексів складу $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$. Спостерігається монотонне підвищення частоти коливання $\nu(\text{P=O})$ в спектрах ряду $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ від легких до важких лантаноїдів, хоча середні значення частот коливань в даному випадку дещо зменшені ($\Delta(\text{P=O}) \approx 15 \text{ cm}^{-1}$ порівняно з $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$). Це можна пояснити наявністю менших стеричних перешкод, котрі спричиняються азиновим лігандом на $[\text{L}]$, або складним характером перерозподілу електронної густини у системі $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$. У ряді спектрів фенантролінатних комплексів, низькочастотні зсуви даної частоти коливання проявляють немонотонний характер.

Структурне дослідження координаційної сполуки складу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$

Координаційні сполуки лантаноїдів з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом складу $[\text{LnL}_3]$ здатні приєднувати не тільки монодентатні нейтральні ліганди, такі, наприклад як HMPA [5], а й бідентатні гетероароматичні – α, α' -Dipy та 1,10-Phen. Як наслідок, координаційна сфера центрального атома (ЦА) насичується

ся і утворюються стабільні комплекси молекулярної будови $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Q}]$, де $\text{Q} = \text{Dipy}$ чи Phen . Аналогічні властивості притаманні також *трис*-ацетилацетонатним комплексам лантанодів, які приєднують Dipy або Phen [17].

Таким чином, виходячи з попередніх припущень, було синтезовано ряд координаційних сполук складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$, де $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$. За допомогою метода рентгенофазового аналізу була доведена ізоструктурність комплексів у межах всього ряду синтезованих сполук, методом РСтА було досліджено структуру ербієвого комплексу – $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$.

На рис. 1 представлено кристалічну структуру сполуки $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$. Сполука має молекулярну будову. В елементарній комірці міститься вісім молекул комплексу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$, між якими немає близьких контактів, а в міжмолекулярному просторі відсутні молекули розчинників та води.

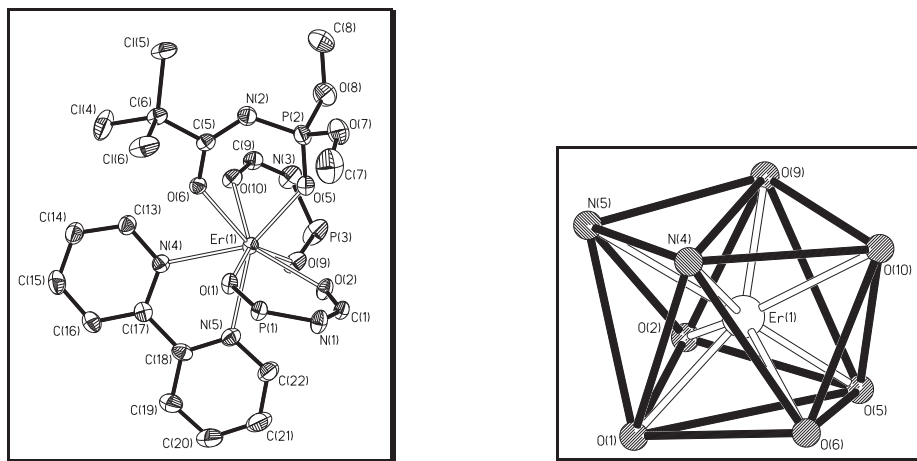


Рис. 1. а. Будова комплексу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ (на рисунку не показано протони, трихлорметильні та метокси- групи двох лігандів); б. Будова координаційного поліедру атому ербію в комплексі $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$.

Координаційна сфера атому ербію (ErO_6N_2) формується з шести атомів оксигену фосфорильних лігандів і двох атомів нітрогену α, α' -дипіридилу. Координаційний поліедр Er інтерпретовано як проміжний між додекаедром і двохшпковою тригональною призмою (ДТП) (рис. 1А). Використовуючи δ – критерій [18], було віддано перевагу викривленому додекаедру: $\delta_1 = 14.6^\circ$, $\delta_2 = 22.4^\circ$, $\delta_3 = 33.4^\circ$ і $\delta_4 = 34.4^\circ$ (відповідні кути δ в ідеальних додекаедрі та ДТП дорівнюють: $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 29.5^\circ$ і $\delta_1 = 0^\circ$, $\delta_2 = 21.7^\circ$, $\delta_3 = \delta_4 = 48.2^\circ$). За допомогою додаткового ϕ – критерію вдалося чітко встановити поліедр – викривлений додекаедр Хорда: $\phi_1 = 6.4^\circ$ і $\phi_2 = 8.1^\circ$ (для ідеального додекаедру Хорда $\phi = 0$, для ідеальної ДТП $\phi = 16.1^\circ$).

Даний поліедр є характерним для лантанодів з КЧ 8 у комплексах за участю бідентатних лігандів А і Q загальної формули $[\text{LnA}_3 \cdot \text{Q}]$ та реалізується у формі $\text{m} \text{gg} + \text{m}$ – ізомеру [18]. Наші дані цікаво було порівняти зі структурними даними для комплексу $[\text{EuX}_3 \cdot \text{Dipy}]$, де $\text{X} = \text{N}, \text{N}'$ -тетраетил- N'' -трихлорацетилфосфортриамід – аніон [19]. У випадку викривлено-додекаедричного європейського комплексу реалізується $\text{mmm} + \text{m}$ – ізомер.

Фосфорамідні ліганди [L] координовані бідентатно-циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. Інтервал довжин зв'язків Er-O при фосфорильних групах складає 2.252(3)-2.289(3) Å, аналогічний інтервал при карбонільних групах – 2.355(3)-2.418(3) Å (для порівняння інтервал довжин в комплексах $\text{Na}[\text{ErL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Er-O(P) = 2.26(1) – 2.32(5) Å і Er-O(C) = 2.29(1) – 2.56(1) Å [7]). Найбільшу довжину мають зв'язки Er-N (2.511(4)-2.548(4) Å), що пояснюється більшою спорідненістю фосфорильної групи до іонів лантаноїдів у порівнянні зі спорідненістю атомів нітрогену молекули дипіридилу.

Хелатні фрагменти всіх фосфорильних лігандів утворюють з центральним атомом ербію плоскі шестичленні металоцикли, що свідчить про наявність π -спряження. Відхилення від СКП, які проведені через атоми металоциклів, не перевищують 0.1 Å. З іншого боку, усереднене значення торсійного кута CNPO в хелатних вузлах дорівнює 2°, що дозволяє стверджувати про цілковиту площинність хелатного фрагменту, яка є наслідком максимальної делокалізації від'ємного заряду.

Молекула α, α' -дипіридилу є практично планарною: значення торсійного кута $\text{N}(5)\text{C}(17)\text{C}(18)\text{N}(4) = 6.2^\circ$, і при цьому п'ятичленний хелатний металоцикл має площинну будову: відхилення від СКП не перевищує 0.085 Å. Можна зробити припущення про взаємодію π -електронних хмар дипіридилних кілець із π -електронною системою хелатного вузла, що включає атоми $\text{O}(9)\text{P}(3)\text{N}(3)\text{C}(9)\text{O}(10)$. Така взаємодія орієнтує дані системи під кутом 105° одна відносно другої (пари атомів $\text{N}(4)$ і $\text{N}(5)$ та $\text{O}(9)$ і $\text{O}(10)$, відповідно, належать паралельним прямим і формують уявний плоский чотирикутник з відхиленням від СКП, що не перевищує 0.135 Å з кутами, близькими до 90°).

Наявність π -спряження у хелатному вузлі фосфорильного ліганду ілюструється також змінами довжин зв'язків. Так, середня відстань C-O карбонільних груп і P-O фосфорильних груп у комплексі збільшена у порівнянні з такими у вільному ліганді [9] ($d(\text{C-O})_{\text{компл.}} = 1.235(5)\text{--}1.252(5)$ Å; $d(\text{C-O})_{\text{ліг.}} = 1.202(2)$ Å; $d(\text{P-O})_{\text{компл.}} = 1.479(4)\text{--}1.487(3)$; $d(\text{P-O})_{\text{ліг.}} = 1.459(2)$ Å), а збільшення порядку зв'язків P-N та N-C хелатного вузла, при виникненні π -спряження, призводить до їх скорочення у порівнянні з такими для вільного ліганду ($d(\text{P-N})_{\text{компл.}} = 1.607(5)\text{--}1.611(4)$ Å; $d(\text{P-N})_{\text{ліг.}} = 1.676(1)$ Å; $d(\text{N-C})_{\text{компл.}} = 1.288(6)\text{--}1.301(6)$ Å; $d(\text{N-C})_{\text{ліг.}} = 1.347(2)$ Å). (В даному випадку, для комплексу наводиться інтервал довжин зв'язків з найбільшим відхиленням).

Атоми фосфору мають дещо викривлену тетраедричну конфігурацію, найбільше відхилення від тетраедричного має кут OPN, який належить шестичленному металоциклу $116.0(2)\text{--}119.7(2)^\circ$, тоді як у вільному ліганді цей кут дорівнює $107.68(6)^\circ$. Карбонільні вуглецеві атоми знаходяться в sp^2 -гібридному стані.

ВИСНОВКИ

Встановлено здатність *трис*-комплексів лантаноїдів з диметил-N-трихлорацетил-амідодифосфатом (HL) приєднувати додаткові хелатуючі ліганди азинового типу з утворенням координаційних сполук молекулярного типу.

Склад та будову координаційних сполук $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ охарактеризовано методами елементного аналізу, ІЧ- та NMR-спектроскопії. Для комплексу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ проведено рентгено-структурний аналіз. На відміну від *тетракіс*-комплексів $\text{Na}[\text{LnL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, дані сполуки не містять координованої або кристалічної

води, хоча синтезовані без застосування дегідратуючого агента. Це свідчить про те, що хелатуючі ліганди, які входять до координаційної сфери ЦА, здатні, завдяки ентропійному ефекту, витіснити молекули води із найближчого оточення йону лантанноїду.

Отримані структурні дані підтверджують припущення, зроблені на підставі ІЧ спектрів про бідентатно-циклічний спосіб координації ліганду [L]⁻ до іонів лантанноїдів. Показана можливість отримувати координаційні сполуки лантанноїдів на основі карбациламідодифосфатних лігандів із додатковим хелатуючим лігандом азинового типу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скопенко В.В., Амірханов В.М., Слива Т.Ю., Ильченко И.С., Ампилова Е.Л. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонатов и их структурных аналогов. // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 8. – С. 797-813. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n08ABEH000909>
2. Purdy A.P., Berry A.D., Holm R.T., Fatemi M., Gaskill D.K. Chemical vapor deposition experiments using new fluorinated acetylacetonates of calcium, strontium, and barium. // Inorg. Chem. – 1989. – Vol. 28. – N 14. – P. 2799-2803. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00313a022>
3. Дятлов Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, – 1970, 417с.
4. Николотова Н.А., Карташова Н.А. Справочник по экстракции. – М.: Атомиздат, – 1976, 600с.
5. Суцук О.В., Труш В.О., Амірханов В.М., Домасевич К.В. Синтез і дослідження різнолігандних комплексів лантанноїдів з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом і гексаметилфосфортриамідом. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Хімія. – 2004. – Т. 41. – С.12-15.
6. Мороз О.В., Труш В.О., Амірханов В.М. Синтез і дослідження координаційних сполук РЗЕ полімерної будови на основі диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату та 1,2-біс(4-піридилетилену). // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Хімія. – 2006. – Т. 43. – С. 31-34.
7. Труш В.А., Амірханов В.М., Капишук А.А., Скопенко В.В. Свойства и строение анионных комплексов лантаноидов с диметилловым эфиром трихлорацетил-амидофосфорной кислоты. // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т. 41. № 12. – С. 2052-2057.
8. Trush V.A., Swiatek-Kozłowska J., Skopenko V.V., Amirkhanov V.M. A new binuclear lutetium (III) dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate complex with a g,g'-dipyridyl bridge, {Lu[CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂]₂}-m(g,g'-dipy). // Z. Naturforsch. – 2001. – Vol. 56b. – P. 249-254. <https://doi.org/10.1515/znb-2001-0306>
9. Trush E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V.A., Swiatek-Kozłowska J., Lanikina K.A., Domasevitch K.V. Metal carbacylamidophosphates: ability of coordination patterns to di- and polymerization. // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1221-1229. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00128-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00128-1)
10. Bundya E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V., Trush V.A., Domasevitch K.V., Sieler J., Skopenko V.V. b-Diketones and their analogs: stabilization of the dimeric M₂{L₄(D)}₂ (M = Co, Ni) core in the complexes with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate {CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂}⁻ // Z. Naturforsch. – 1999. – Vol. 54b. – P. 1033-1038. <https://doi.org/10.1515/znb-1999-0810>
11. Труш В.О., Труш Є.А., Домасевич К.В., Амірханов В.М. Структура молекулярного димерного алкоксомплексу хрому (III) з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом. // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 12. – С. 130-135. <https://dopovidi.nas.gov.ua/2008-12/08-12-25.html>
12. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K.A. Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – P. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
13. Lyle S.J., Rahman Md.M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – I: A comparison of direct methods // Talanta. – 1963. – Vol. 10, N 11. – P. 1177-1182. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(63\)80170-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(63)80170-8)
14. Sheldrick G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures // Acta Crystallogr. – 1990. – Vol. A46, N 6. – P. 467-473. <https://doi.org/10.1107/S0108767390000277>
15. Sheldrick G.M. SHELXL-93. A system of computer programs for X-ray structure determination., University of Göttingen, Göttingen, Germany. – 1993.
16. Амірханов В.М., Труш В.А. Свойства и строение диметиллового эфира трихлорацетил-амидофосфорной кислоты. // Журн. общей химии. – 1995. – № 7. – С. 1120-1124.
17. Корытный Е.Ф., Дзюбенко Н.Г., Асланов Л.А., Мартыненко Л.И. О структуре аддукта трис-(дипивалоилметанато)неодима(III) с а,а'-дипиридилем. // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 1. – С. 72-75.
18. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов. // Журн. структ. химии. – 1972. – Т. 13, № 2. – С. 266-276.

19. Овчинников В.А., Амиханов В.М., Домасевич К.В. Синтез и исследование координационных соединений лантанидов, содержащих N,N'-тетраэтил-N-трихлорацетилфосфотриамид и 2,2'-дипиридил. Структура трис(N,N'-тетраэтил-N-трихлорацетилфосфотриамидо)2,2'-дипиридил-европия (III). // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 4. – Т. 615-622.

Стаття надійшла до редакції 24.03.2017

В. А. Труш, Е. О. Лицис, Т. Ю. Слива, В. М. Амиханов

Киевский 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

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМИДОФОСФАТОМ

Синтезированы два ряда новых координационных соединений с лигандом карбациламидодифосфатного (КАФ) типа диметил-N-трихлорацетиламидодифосфатом $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (HL) состава $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ и $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ (где $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$, $\text{Dipy} - \alpha, \alpha'$ -дипиридил, $\text{Phen} - 1,10$ -фенантролин). Состав и строение подтверждены методами элементного анализа, ^1H -NMR, ^{31}P -NMR, и FT-IR спектроскопии. При помощи метода рентгенофазового анализа была установлена изоструктурность комплексов в пределах каждого ряда синтезированных соединений. Структура эрбиевого комплекса с α, α' -дипиридилем $[\text{ErL}_3\cdot\text{Dipy}]$ расшифрована методом полного РСА. Координационный полиэдр Er^{3+} интерпретирован как промежуточный между додекаэдром Хорда и двухшапочной тригональной призмой.

Ключевые слова: карбациламидодифосфат, хелатирующий O,O'-лиганд, лантаноид, фенантролин, дипиридил.

V. A. Trush, O. O. Litsis, T. Yu. Sliva, V. M. Amirkhanov

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Inorganic Chemistry Department, 12, Lva Tolstogo Str., Kyiv 01033, Ukraine
E-mail: olena_litsis@mail.univ.kiev.ua

HETEROLEPTIC LANTHANIDE COMPLEXES WITH THE CAPH-TYPE LIGAND DIMETHYL-N-TRICHLORACETYLAMIDO-PHOSPHATE

A series of heteroleptic lanthanide complexes $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ and $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$, $\text{Dipy} - \alpha, \alpha'$ -dipyridile, $\text{Phen} - 1,10$ -phenantrolin, HL (CAPH type ligand) = dimethyl-N-trichloroacetyl-amido-phosphate, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$) has been synthesized. The complexes have been characterized by means of the elemental analyse, X-ray diffraction, FT-IR and NMR spectroscopy. Crystal structure of $[\text{ErL}_3\cdot\text{Dipy}]$ has been determined. Cell edge parameters: $a = 11.9821(7) \text{ \AA}$, $b = 21.459(1) \text{ \AA}$, $c = 31.985(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.096(1)^\circ$, $V = 8177.8(8) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, monoclinic, space group C2/c . Two CAPH ligands are coordinated via oxygen atoms of phosphoryl and carbonyl groups, forming six-membered cycles. The $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$ bonds are shorter than the $\text{Ln}-\text{O}(\text{C})$ bonds because of stronger affinity of the phosphoryl group for lanthanides. The Lippard-Russ and δ -criteria were used to characterize the erbium ion coordination polyhedron, it can be described as an distorted Hord's dodecahedron, $\text{m}gg+m$ isomer.

Keywords: carbacylamidophosphate, chelating O,O'-ligand, lanthanide, dipyridile, phenantrolin.

REFERENCES

1. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Il'chenko I.S., Ampilova E.L. *Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues*. Russ. Chem. Rev., 2004, vol. 73, no 8, pp. 737-752. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n08ABEH000909>
2. Purdy A.P., Berry A.D., Holm R.T., Fatemi M., Gaskill D.K. *Chemical vapor deposition experiments using new fluorinated acetylacetonates of calcium, strontium, and barium*. Inorg. Chem., 1989, vol. 28, no 14, pp. 2799-2803. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00313a022>
3. Dyatlov N.M., Temkina V.Ya., Kolpakova I.D. *Complexones*. Moscow, Himiya, 1970, 417p. (in Russian)
4. Nikolotova N.A., Kartashova N.A. *Directory on extraction*. Moscow, Atomizdat, 1976, 600p. (in Russian)
5. Suschik O.V., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Domasevitch K.V. *Synthesis and study of mixed-ligand complexes of lanthanides with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate and hexamethylphosphortriamide*. Taras Shevchenko National University of Kyiv: Chemistry Bulletin., 2004, vol. 41, pp. 12-15. (in Ukrainian)
6. Moroz O.V., Trush V.A., Amirkhanov V.M. *Synthesis and investigation of REE polymer structure based on dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate and 1,2-bis (4-pyridylethylene)*. Taras Shevchenko National University of Kyiv: Chemistry Bulletin., 2006, vol. 43, pp. 31-34. (in Ukrainian)
7. Trush V.A., Amirkhanov V.M., Kapshuk A.A., Skopenko V.V. *Properties and structure of anionic complexes of lanthanides with dimethyl ester of trichloroacetyl-amidophosphoric acid*. J. Inorg. Chem., 1996, vol. 41, no 12, pp. 2052-2057. (in Russian)
8. Trush V.A., Swiatek-Kozłowska J., Skopenko V.V., Amirkhanov V.M. *A new binuclear lutetium (III) dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate complex with a g,g'-dipyridyl bridge, $\{Lu[CCl_3C(O)NP(O)(OCH_3)_2]_2\} \cdot m(g,g'-dipy)$* . Z. Naturforsch., 2001, vol. 56b, pp. 249-254. <https://doi.org/10.1515/znbn-2001-0306>
9. Trush E.A., Amirkhanov V. M., Ovchinnikov V. A., Swiatek-Kozłowska J., Lanikina K.A., Domasevitch K.V. *Metal carbacylamidophosphates: ability of coordination patterns to di- and polymerization*. Polyhedron, 2003, vol. 22, pp. 1221-1229. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00128-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00128-1)
10. Bundya E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V., Trush V.A., Domasevitch K. V., Sieler J., Skopenko V.V. *b-Diketones and their analogs: stabilization of the dimeric $M_2\{L\}_2(D)_2$ ($M = Co, Ni$) core in the complexes with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate $\{CCl_3C(O)NP(O)(OCH_3)_2\}$* . Z. Naturforsch., 1999, vol. 54b, pp. 1033-1038. <https://doi.org/10.1515/znbn-1999-0810>
11. Trush V.A., Trush E.A., Domasevitch K.V., Amirkhanov V.M. *Dimeric molecular structure of chromium (III) alkoxo complex with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate*. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine., 2008, no 12, pp. 130-135. <https://dopovidi.nas.gov.ua/2008-12/08-12-25.html> (in Ukrainian)
12. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K. A. *Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate*. Polyhedron., 2005, vol. 24, pp. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
13. Lyle S.J., Rahman Md.M. *Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – I: A comparison of direct methods*. Talanta., 1963, vol. 10, no. 11, pp. 1177-1182. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(63\)80170-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(63)80170-8)
14. Sheldrick G.M. *Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures*, Acta Crystallogr., 1990, vol. A46, no 6, pp. 467-473. <https://doi.org/10.1107/S0108767390000277>
15. Sheldrick G.M. *SHELXL-93. A system of computer programs for X-ray structure determination.*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993.
16. Amirkhanov V.M., Trush V.A. *Properties and structure of dimethyl ester of trichloroacetylamidophosphoric acid*. Journal of general chemistry., 1995, no 7, pp. 1120-1124. (in Russian)
17. Korytny'y E.F., Dzyubenko N.G., Aslanov L.A., Martynenko L.I. *On the structure of the adduct $Tris(dipivaloylmethanato)neodymium(III)$ with γ,γ' -dipyridyle*. J. Inorg. Chem., 1981, vol. 26, no 1, pp. 72-75. (in Russian)
18. Poray-Koshits M.A., Aslanov L.A. *Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes*. J. Struct. Chem., 1972, vol. 13, no 2, pp. 266-276. (in Russian)
19. Ovchinnikov V.A., Amirkhanov V.M., Domasevitch K.V. *Synthesis and study of lanthanide coordination compounds containing N,N'-tetraethyl-N-trichloroacetylphosphoric triamide and 2,2'-dipyridyle. The structure of $tris(N, N'-tetraethyl-N-trichloroacetylphosphortriamido) 2,2'$ -dipyridyl-europium (III)*. J. Inorg. Chem., 2001, vol. 46, no 4, pp. 615-622. (in Russian)

УДК 541.18

А. Ф. Тымчук, А. Е. Грубняк

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
Tymchuk@onu.edu.ua

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ

Изучена седиментационная устойчивость суспензий донных глинистых отложений, содержащих высокомолекулярные вещества (флокулянты) различной природы. Показано, что седиментационная устойчивость определяется как особенностями самих флокулянтов, такими как, молекулярная масса, концентрация, природа флокулянтов, плотность заряда полиэлектролитов, так и природой суспензии. Установлено, что природные флокулянты хитозан и альгинат натрия действуют эффективнее синтетических флокулянтов полиакриламидного типа. Полученные данные позволяют утверждать, что исследуемые природные флокулянты имеют значительный потенциал для использования, благодаря ряду преимуществ: эффективности их действия, низким расходам реагентов, экологической безопасности.

Ключевые слова: флокулянты, суспензии, седиментационная устойчивость, хитозан, альгинат натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Природные высокомолекулярные соединения в последнее время являются предметом активных научных исследований, поскольку находят применение в водоочистке, биотехнологии, пищевой и фармацевтической промышленности. Это определяется в первую очередь разнообразием свойств этих соединений: растворимостью в полярных растворителях, способностью к адсорбции, флокуляции и стабилизации дисперсных систем, экологической безопасностью, невысокой стоимостью.

В литературе широко представлены исследования, посвященные изучению флокулирующей способности полимеров [1-2]. В основном рассматриваются широкодоступные синтетические полимеры полиакриламидного типа, обладающие рядом преимуществ, в том числе, невысокой стоимостью и эффективностью действия [3]. Считают [4], что полиакриамид нетоксичен, однако возможное присутствие в продукте мономера акриламида приводит к проявлению токсичного воздействия и возникновению у живых организмов признаков и симптомов местного и системного действия [5]. Поэтому вполне целесообразно осуществлять поиск флокулянтов нового поколения, в частности, флокулянтов природного происхождения, преимуществом которых является отсутствие токсичности, биоразлагаемость, возобновляемость исходного сырья и доступность.

Целью исследований явилось проведение сравнительной оценки эффективности действия природных и синтетических флокулянтов по отношению к суспензиям донных глинистых отложений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Флокулирующую активность полиэлектролитов определяли на реальных дисперсных системах – донных глинистых отложениях (ДГО) устья реки Дунай – мелкозернистой осадочной породе, в состав которой входят минералы группы каолинита, монтмориллонита, песчаные и карбонатные частицы. Отличительные свойства глинистых пород во многом определяются кристаллохимическими особенностями глинистых минералов и их высокой дисперсностью. Такие глинистые минералы, как монтмориллонит, обладают высокой способностью к ионному обмену, развитой поверхностью, что обуславливает их значительную адсорбционную способность, в результате их гидратации происходит образование двойного электрического слоя и тонких пленок воды вокруг частиц [6]. Все это определяет такие свойства глин, как пластичность, набухание, подвижность в электрическом поле и др. Минеральный состав донных отложений был определен в Институте биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАНУ и составил: 10% – органическая часть; 10% – кремнезем в виде мелкодисперсного песка; 20% – связанная вода; 60% – монтмориллонит и каолинит в соотношении 3:1. Концентрация дисперсной фазы в суспензиях составляла 0,3 – 8,0 %. Микроскопический анализ дисперсий глинистых минералов проводили при помощи анализатора НРСА-KIT-O (Pall Industrial Hydraulics Limited) с использованием мембранного фильтра и микроскопа, при 40 – кратном увеличении проверяли равномерное распределение частиц на мембране, в дальнейшем использовали 200-кратное увеличение.

Перед проведением анализа суспензию перемешивали с целью равномерного распределения частиц, затем вводили флокулянты, концентрацию которых в системе варьировали.

Исследовали флокулирующую способность пяти флокулянтов:

- Синтетический флокулянт полиакриламид гидролизированный (ПАА) – высокоэффективный недорогой водорастворимый полиэлектролит анионного типа (ТУ 6.16-1895-74). Гидролизуетея водой, щелочами с образованием акриловой кислоты и ее солей, в присутствии избытка кислоты образуется катионная форма полиакриламида.
- Синтетический флокулянт Superfloc A100 (Kemira), который относится к высокоэффективным полиакриламидным флокулянтам анионного типа, эффективно действует в широком диапазоне pH при разделении жидкой и твердой фаз.
- Синтетический флокулянт серии Purofloc 920, (ТУ 24.6-22.16.11.96-005), относится к группе неионных полиакриламидных флокулянтов с высокой молекулярной массой.
- Природный флокулянт хитозан (HGD Tech.Co.LTD), простейшее производное хитина – аминополисахарид, 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, флокулянт катионного типа [7].
- Природный флокулянт альгинат натрия, который относится к группе флокулянтов анионного типа, формула элементарного звена $C_5H_6O_2(OH)_2COONa$. Получают из альгиновой кислоты, представляющей спиралеобразную цепь из звеньев L-гулурановой и D-маннуровой кислот, соединенных β-1,4-гликозидными связями [8].

Для выяснения флокулирующей способности исследуемых полимеров изучали кинетику процесса седиментации суспензий. Использовали метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка, по полученным экспериментальным

данным строили седиментационную кривую, обрабатывали ее графическим способом и получали данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения. Зависимость размеров частиц от скорости их оседания рассчитывали по известным [9] уравнениям:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}, \quad (1)$$

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(p - p_0)g}}, \quad (2)$$

где $u = H/t$ – высота оседания частиц; t – время оседания.

Электрокинетический (ξ) потенциал частиц глинистых минералов определяли методом микроэлектрофореза. Рассчитывали величину ξ -потенциала по формуле Гельмгольца-Смолуховского [9]:

$$\xi = \eta u_{\text{эф}} / \varepsilon \varepsilon_0, \quad (3)$$

где η – динамическая вязкость дисперсионной среды (для воды и разбавленных водных растворов при 18°C $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3}$ Па·с); ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (для воды $\varepsilon = 81$ при 18 °C); ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); $u_{\text{эф}}$ – электрофоретическая подвижность, которую рассчитывали по формуле:

$$u_{\text{эф}} = h / \tau H, \quad (4)$$

где $H = J/\chi S$ – градиент потенциала внешнего электрического поля; J – сила тока, А; χ – удельная электрическая проводимость исследуемого раствора, Ом⁻¹·м⁻¹; S – площадь сечения камеры, м²; h – путь, м; t – время, с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость седиментации суспензий, как известно, определяется свойствами дисперсионной среды и размером частиц дисперсной фазы, а в нашем случае еще и размером частиц агрегатов, образованных макромолекулами. Предварительно была изучена кинетика седиментации суспензий в воде без добавок флокулянтов, рассчитан средний радиус частиц дисперсной фазы. Согласно нашим экспериментальным данным, усредненный радиус частиц ДГО составляет 8–10 мкм.

Скорость оседания суспензий без добавок флокулянтов невелика, добавки флокулянтов позволяют существенно ускорить процесс осветления суспензий (рис. 1–2). Для сравнения флокулирующей активности, как правило, используют модельные системы [10–11]. Закономерности флокулирующего действия различных по природе полиэлектролитов представлены на суспензиях каолина, причем, при концентрации каолина ниже 0,8 % частицы суспензии осаждаются в свободном режиме, и в этих условиях результаты экспериментов могут использоваться для изучения закономерностей флокуляции [11]. В качестве объекта сравнения мы использовали модельную систему каолин-ПАА.

Скорость осветления суспензий в присутствии полимерных добавок увеличивается в 2-4 раза, в некоторых случаях до 7 раз. Наибольшие значения скорости достигаются при дозах синтетических флокулянтов 0,05–0,60 мг/л; природных флокулянтов – до 2,0 мг/л. Действие флокулянтов серии Superfloc A100 и Purofloc 920 более эффективно, чем ПАА. Добавление их в концентрациях 0,4 и 0,6 мг/л соответственно к суспензии ДГО приводит к резкой потере агрегативной устойчивости системы в первые несколько секунд. Эффективность флокулирующего действия ПАА в суспензиях ДГО значительно повышается в присутствии поверхностно-активных веществ за счет образования в системе комплексов поверхностно-активное вещество-полиэлектролит, механизм их образования изучен нами ранее [12].

Природные флокулянты хитозан и альгинат натрия проявляют эффективное действие в интервале концентраций (0,1–4,0) мг/л. Для осветления 3% суспензии ДГО альгинатом натрия достаточно 80 с.

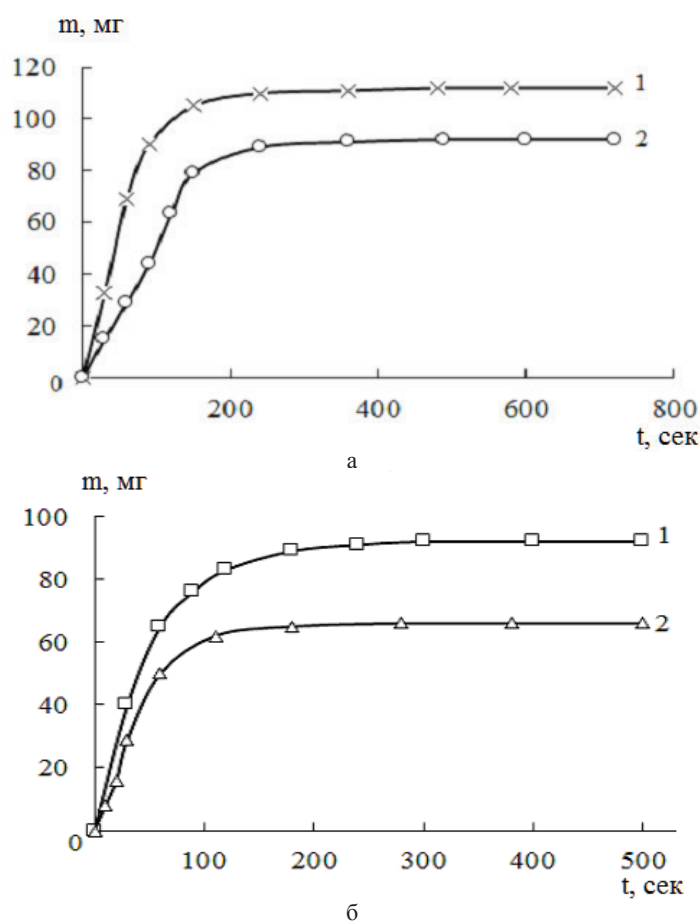


Рис. 1. Кинетические кривые седиментации суспензий ДГО: а – с добавками ПАА, концентрация ПАА 2 мг/л (1); 0,5 мг/л (2); б – с добавками Superfloc A100, концентрация флокулянта 2 мг/л (1); 0,5 мг/л (2).

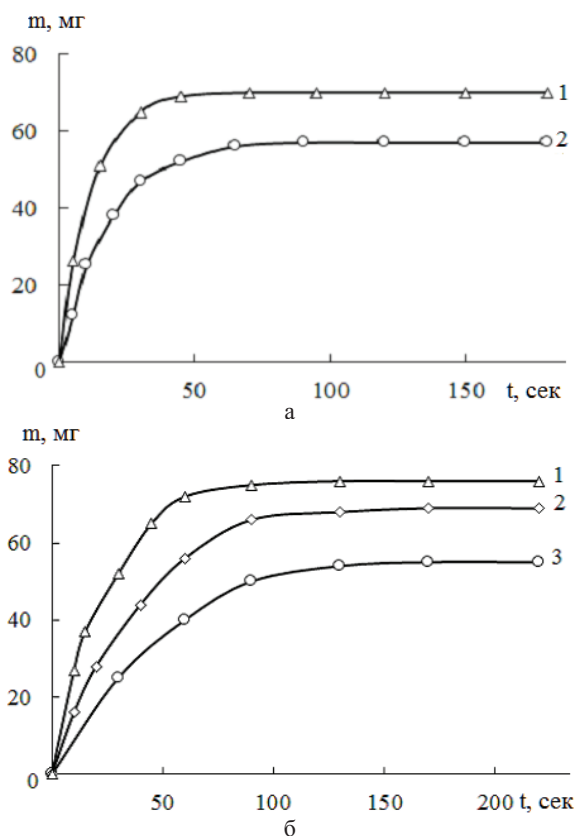


Рис. 2. Кинетические кривые седиментации суспензий ДГО с добавками:
а – хитозана концентрации 2 мг/л (1); 1 мг/л (2); б – альгината натрия
концентрации 4 мг/л (1); 2 мг/л (2); 0,2 мг/л (3).

Механизм флокуляции во многом определяется величиной заряда частиц суспензий и ионов полиэлектролитов. Поэтому были проведены опыты по седиментации суспензий с добавлением флокулянтов в интервале pH от 4 до 10 (рис. 3). Частицы глинистых минералов заряжены отрицательно (рис.4). Эффективная флокуляция хитозаном наблюдается в области pH, близких к изоэлектрической точке. Дестабилизация суспензий ДГО в этом случае происходит по нейтрализационному механизму, т.е. компенсации заряда за счет адсорбции на частицах дисперсной фазы противоположно заряженных макроионов. Во всех остальных случаях флокуляция происходит за счет адсорбции с образованием макромолекулярных мостиков [1], причем анионные полиакриламидные флокулянты менее эффективны, чем альгинат натрия. Поверхность частиц, как правило, неоднородна, поэтому адсорбция протекает не по всей поверхности, а по тем участкам, которые имеют высокие величины потенциалов. Кроме того, макромолекулы адсорбируются за счет образования водородных связей и последующего вытеснения молекул воды с твердой поверхности.

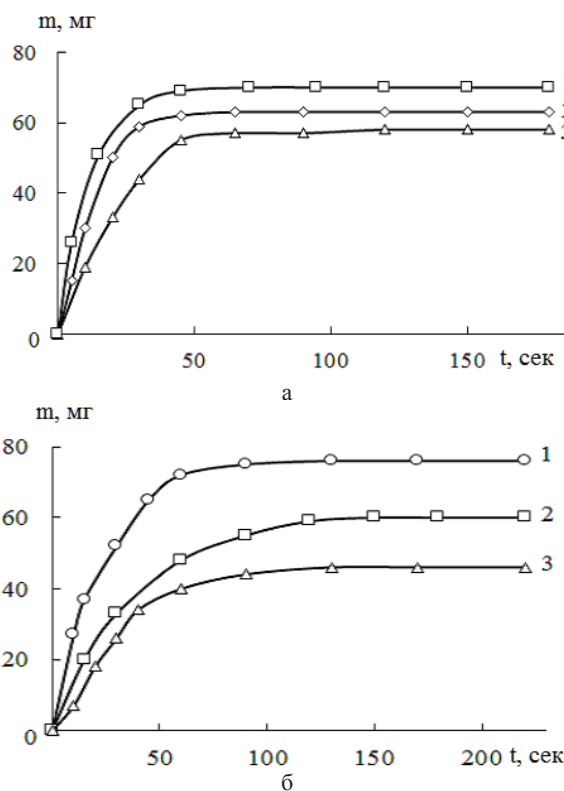


Рис. 3. Влияние pH на седиментацию суспензий ДГО с добавками
а – хитозана (0,5 мг/л) при pH 10(1); pH 6 (2); pH 4 (3); б – альгината натрия (2,0 мг/л)
при pH 2 (1); pH 4 (2); pH 10 (3).

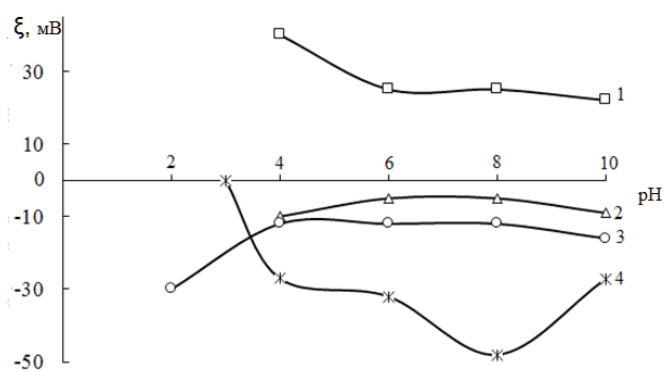


Рис. 4. Влияние pH на величину электрокинетического потенциала частиц ДГО
с добавками хитозана (1), ПАА (2); альгината натрия (3); без добавок (4).

Влияние природы флокулянта на скорость осветления суспензий иллюстрирует таблица. Природные флокулянты по эффективности действия не уступают, а в ряде случаев даже превосходят синтетические. Так, действие хитозана приводит к резкой потере устойчивости суспензий ДГО.

Таблица

Сравнительная характеристика действия флокулянтов

Флокулянт	ПАА	Superfloc A100	Purofloc 920	хитозан	альгинат натрия	Без флокулянта
Время осветления суспензии каолина, t (сек)	350	190	0	130	120	700
Время осветления суспензии ДГО, t (сек)	240	120	0	0	90	630

Для количественной оценки процесса флокуляции рассчитывали флокулирующий эффект:

$$D = (V - V_0) / V_0, \quad (5)$$

где V и V_0 – соответственно скорости осаждения дисперсной фазы в воде с флокулянтom и без него.

Исследования показали увеличение флокулирующего эффекта с ростом концентрации флокулянтов. Природные флокулянты характеризуются большими величинами D по сравнению с ПАА. Сопоставление данных при постоянной концентрации флокулянтов свидетельствует о возрастании значений D при переходе от синтетических к природным флокулянтам (рис. 5-6).

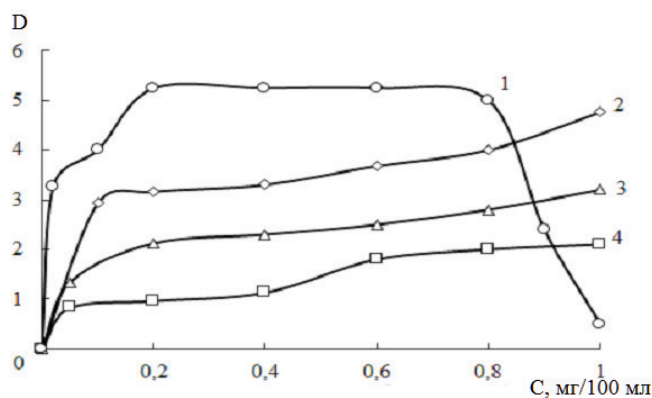


Рис. 5. Зависимость флокулирующего эффекта альгината натрия (1); хитозана (2); Purofloc 920 (3); ПАА (4) от их концентрации в суспензии каолина.

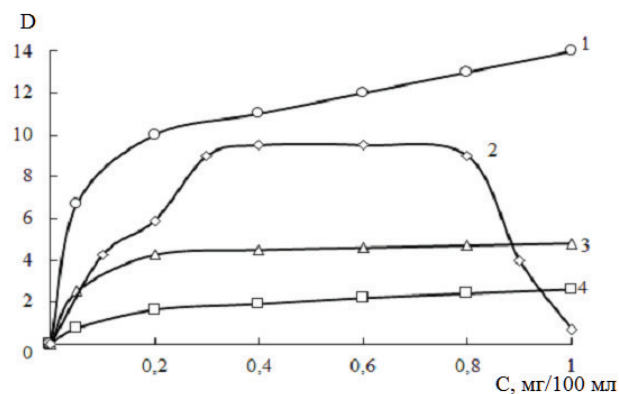


Рис. 6. Зависимость флоккулирующего эффекта хитозана (1); альгината натрия (2); Purofloc 920 (3); ПАА (4) от их концентрации в суспензии ДГО.

Очевидно, это объясняется формированием более крупных агрегатов макромолекула – частица, вследствие увеличения числа контактов при адсорбции макромолекул на поверхности частиц дисперсной фазы. Расчеты показали, что размер агрегатов увеличивается на порядок по сравнению с размером частиц в исходной суспензии и составляет 90-100 мкм.

Для определения остаточного количества флокулянта в очищенной воде использовали метод Буркета [13]. Данные, полученные этим методом, показали отсутствие в воде полимера при оптимальных соотношениях ДГО: флокулянт. Этот факт говорит в пользу того, что в условиях наших опытов макромолекулы практически полностью взаимодействуют с поверхностью частиц суспензий. По результатам исследований можно выделить группу наиболее эффективных флокулянтов по отношению к суспензиям ДГО и каолина (рис. 7).

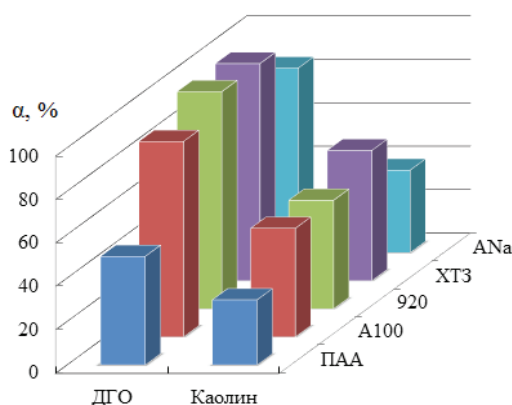


Рис. 7. Сравнительная эффективность флокулянтов при осветлении суспензий.

Таким образом, изучение седиментационной устойчивости суспензий ДГО с добавками флокулянтов синтетического и природного происхождения (полиакриламид, Superfloc A100, Purofloc 920, хитозан, альгинат натрия) показало, что эффективность действия флокулянтов определяется природой флокулянта, его химическим составом, зарядом макроиона, концентрацией, pH среды.

На основании рассчитанных параметров установлено, что исследуемые природные флокулянты имеют значительный потенциал для использования, благодаря своей эффективности, экологической безопасности и низким затратам реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. М.: Химия. – 1987. – 208 с.
2. Гандурина Л.В. Современные способы повышения качества питьевой воды. Инженерское обеспечение объектов строительства: Обзорная информация. Москва: ВНИИТПИ. – 2003. – №. 4. – 59 с.
3. Куренков В.Ф., Hans-Georg Hartan, Лобанов Ф.И. Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения, Казань. – 2002. – № 11. – С. 31–39.
4. Лопатин В.В. Полиакриламидные материалы для эндопротезирования и их место в ряду полимерных материалов медицинского назначения // Анналы пластической, реконструктивной и эстетической хирургии. – 2000. – № 3. – С. 57-60.
5. King D.J., Noss Y.Y. Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer// Rev. Environ. Health. – 1989. – Vol. 8, N 1-4. – P. 3-16.
6. Храмченков М.Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань: Изд. Казанского матем. общества. – 2003. – 183 с.
7. Скрыбин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозан. М: Наука. – 2002. – 360 с.
8. Вочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Углеводы. М: Наука. – 1980. – 176 с.
9. Баранова В.И., Бирик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим. технол. спец. вузов / Под ред. И.С. Лаврова М.: Высш. шк. – 1983. – 216 с.
10. Шилова С.В., Десятникова О.А., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Влияние комплексов хитозан-додецилсульфат натрия на устойчивость суспензий каолина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 3. – С. 74 – 78.
11. Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Перфильев А.В., Юдаков А.А., Авраменко В.А. Применение хитозана и его производных в питьевом водоснабжении и переработке сточных вод различного состава // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 2. – С. 58 – 62.
12. Тимчук А.Ф. Механізм утворення комплексів в системі поверхнево-активна речовина – поліелектроліт // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 3(101). – С. 49-54.
13. Burckel H. Die Bestimmung von Spuren Polyacrylamid in Wasser. // Gas und Wasserflach. – 1970. – Vol. 3. – P. 5-9.

Стаття надійшла до редакції 07.03.2017

А. Ф. Тимчук, О. Є. Грубняк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
Tymchuk@onu.edu.ua

ВПЛИВ ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ ФЛОКУЛЯНТІВ НА СЕДИМЕНТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ СУСПЕНЗІЙ

Вивчено седиментаційну стійкість суспензій донних глинистих відкладень, що містять високомолекулярні сполуки (флокулянти) різної природи. Показано, що седиментаційна стійкість суспензій визначається особливостями флокулянтів, їх молекулярною масою,

концентрацією, природою. Встановлено, що природні флокулянти хітозан та альгінат натрію є більш ефективними, ніж синтетичні флокулянти поліакриламідного типу. Досліджені природні флокулянти мають значний потенціал у використанні завдяки ефективності їх дії, невеликим дозам та екологічній безпеці.

Ключові слова: Флокулянти, суспензії, седиментаційна стійкість, хітозан, альгінат натрію.

A. F. Tymchuk, A. E. Grubnyak

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of physical and colloidal chemistry,
Dvoryanskaya Str. 2, Odessa, 65026, Ukraine
Tymchuk@onu.edu.ua

INFLUENCE OF NATURAL AND SYNTHETIC FLOCCULANTS ON THE SEDIMENTATION STABILITY OF SUSPENSIONS

Natural flocculants as chitosan and sodium alginate has a complex of environmental and physic-chemical properties: biodegradability, playback of the raw material base, reaction and complexing ability, compatibility with living tissues without toxicity. Researches had shown that chitosan can be used for sorption from aqueous solutions of surfactants, heavy metals and for flocculation of suspensions. The aim of our researches was to study the flocculation ability of the natural and synthetic flocculants.

It was studied sedimentation stability of suspensions ground sediments containing macromolecular substances (flocculants) of different nature. As a model system, we used an aqueous suspension of kaolin, in which the surface layer of the particle has a negative charge due to the silanol groups. Kaolin and ground sediments were dried to constant weight at 100° C. The concentration of the dispersed phase in suspensions was 0,3-8,0 %. It was shown that the sedimentation stability defines as flocculants characteristics such as molecular weight, concentration, nature of flocculants, polyelectrolyte's charge density and nature of the suspensions. It was found that natural flocculants chitosan and sodium alginate are effective synthetic flocculants polyacrylamide type. The findings suggest that the studied natural flocculants have significant potential for use, thanks to a number of advantages: the efficiency of their actions, low reagent consumption, environmental safety.

Key words flocculants, suspensions, sedimentation stability, chitosan, sodium alginate.

REFERENCES

1. Zapolskiy A.K., Baran A.A. *Koagulyanty i flokuljanty v processah ochistki vody: Svoystva. Poluchenie. Primenenie* [Coagulants and flocculants in water treatment processes: Properties. Getting. Application]. Moscow, Chemistry, 1987, 208 p. (in Russian).
2. Gandurina L.V. *Sovremennye sposoby povyshenija kachestva pit'evoy vody. Inzhenerское obespechenie obektov stroitel'stva: Obzornaja informacija* [Modern ways of improving the quality of drinking water. Engineering software construction projects: Overview] VNIINTPL., Moscow, 2003, vol. 4, 59 p. (in Russian).
3. Kurenkov V.F. Hans-Georg Hartan, Lobanov F.I. *Primenenie poliakrilamidnyh flokuljantov dlja vodoochistki*. Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications. Kazan, 2002, no 11, pp. 31-39 (in Russian).
4. Lopatin V.V. *Poliakrilamidnye materialy dlja jendoprotezirovanija i ih mesto v rjadu polimernyh materialov medicinskogo naznachenija*. Annals of Plastic, Reconstructive and Aesthetic hirurgii, 2000, no 3, pp. 57-60. (in Russian)
5. King D.J., Noss Y.Y. *Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer*. Rev. Environ. Health, 1989. vol. 8, no 1-4, pp. 3-16.

6. Khranchenkov M.G. *Jelementy fiziko-himicheskoy mehaniki prirodnyh poristyh sred* [Elements of physical and chemical mechanics of natural porous media]. Kazan Univ. Kazan Mat. Company, 2003, 183 p. (in Russian).
7. Skryabin K.G., Vikhoreva G.A., Varlamov V.P. *Hitin i hitozan* [Chitin and chitosan]. Moscow, Science, 2002, 360 p. (in Russian).
8. Vochkov A.F., Afanasiev V.A., Zaikov G.E. *Uglevody* [Carbohydrates]. Moscow, Science, 1980, 176 p. (in Russian).
9. Baranova V.I., Bibik E.E., Kozhevnikova N.M. *Praktikum po kolloidnoj himii: Ucheb. Posobie dlja him-tehnol. spec. vuzov*. Pod red. I.S. Lavrova. [Workshop on Colloid Chemistry: Textbook. Allowance for chemical-primary process. specialist. Universities. ed. Lavrov I.S.]. Moscow, Higher. wk, 1983, 216 p. (in Russian).
10. Shilova S.V., Desyatnikova O.A., Tretyakova A.J., Barabanov V.P. *Vlijanie kompleksov hitozan-dodecilsul'fat natrija na ustojchivost' suspenzij kaolina*. Bulletin of Kazan Technological University, 2011, no 3, pp. 74-78. (in Russian).
11. Bratskaya S.Y., Chervonetsky D.V., Perfilyev A.V., Yudakov A.A., Avramenko V.A. *Primenenie hitozana i ego proizvodnyh v pit'evom vodosnabzhenii i pererabotke stochnyh vod razlichnogo sostava*. Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, 2010, no 2, pp. 58 – 62. (in Russian).
12. Tymchuk A.F. *Mehanizm utvorenya kompleksiv v sistemi poverhnevo-aktivna rehovina-polielektrolit*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2015, vol. 3(101), pp. 49-54.
13. Burcket H. *Die Bestimmung von Spuren Polyacrylamid in Wasser*. Gas und Wasserflach. 1970, vol. 3, pp. 5-9.

УДК 541.123.3

О. В. Чудінович¹, О. Р. Андрієвська^{1,2}, Ж. Д. Богатирьова³, О. І. Оліфан¹,
Л. М. Спасьонова²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680. E-mail: chudinovich_olia@ukr.net

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр-т. Перемоги, 37, Київ, 03056

³Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 34/1, Київ, 03680

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА НЕОДИМУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1600 °С

Вперше за допомогою методів рентгенівського фазового аналізу та петрографії досліджено фазові рівноваги у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі кубічної (С) модифікації Y_2O_3 , гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікацій La_2O_3 і Nd_2O_3 . Визначено границі розчинності та параметри елементарних комірок твердих розчинів.

Ключові слова: оксиди лантану, ітрію, неодиму, фазові рівноваги, тверді розчини, параметри елементарних комірок, функціональна та конструкційна кераміка.

Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) і композити на їх основі мають важливе значення як матеріали в оптиці та оптоелектроніці за рахунок їх хімічної стійкості та термічної стабільності. Керамічні порошки з регульованою морфологією і вузьким розподілом частинок незамінні в якості люмінофорів у плоских дисплеях. Системи на основі оксидів ітрію, лантану і неодиму перспективні для розробки матеріалів для іонних провідників, теплозахисних покриттів та оптично прозорої кераміки [1–24]. Легування оксиду ітрію оксидами лантану та лантаноїдів дозволяє отримати матеріали з рядом унікальних властивостей (оптичні, люмінесцентні, діелектричні) [6–10]. Дані про термодинамічну стабільність твердих розчинів на основі оксидів РЗЕ у літературі відсутні, що обумовлює необхідність дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$.

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

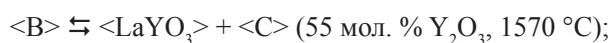
Відомості про фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ та її практичне використання наведено в [13–24]. Вказана система характеризується перитектичним перетворенням при 2310 °С, ~ 83 мол. % Y_2O_3 і мінімумом при 2215 °С, 30 мол. % Y_2O_3 [14–15, 18]. У системі утворюються широкі області твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних оксидів. Температури поліморфних перетворень La_2O_3 ($X \rightleftharpoons H$, $H \rightleftharpoons A$) при добавках оксиду ітрію і Y_2O_3 ($H \rightleftharpoons C$) при добавках оксиду лантану знижуються. Протяжність областей твердих розчинів збільшується з підвищенням температури.

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 °C, 35 мол. % Y_2O_3 . У А-формі La_2O_3 розчиняється 30 мол. % Y_2O_3 при 1640 °C.

Розчинність La_2O_3 в С-модифікації оксиду ітрію в інтервалі температур 1350–1900 °C змінюється незначно і при 1900 °C 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. Упорядкована R-фаза характеризується вузькою областю гомогенності (48–53 мол. % Y_2O_3 при 1350 °C). Максимальна температура існування впорядкованої фази $LaYO_3$ у подвійній системі – 1585 °C. Вище зазначеної температури утворюється фаза змінного складу з моноклінною структурою В-типу оксидів РЗЕ. В-фаза зазнає два перетворення за евтектоїдною і 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 °C [18].

Фазові рівноваги у системі La_2O_3 – Nd_2O_3 досліджені за допомогою рентгенівського і термічного аналізів при високих температурах [17]. Встановлено, що в системі утворюються три типи безперервних твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної Х-модифікації зі структурою типу Tl_2O_3 і двох гексагональних А- і високотемпературної Н- модифікацій оксидів РЗЕ. Перехід $A \rightleftharpoons H$ у системі La_2O_3 – Nd_2O_3 зафіксований тільки за допомогою термічного аналізу (спостерігається екзотермічний ефект на кривих охолодження). Ліквідус системи характеризується наявністю мінімуму поблизу складу 60 мол. % La_2O_3 [31].

Фазові рівноваги і структура фаз, що утворюються у системі Nd_2O_3 – Y_2O_3 при високих температурах (2000–2400 °C), вивчено в роботах [24–30]. Ліквідус характеризується перитектичною реакцією $L + H \rightleftharpoons X$ при 2370 °C, 84 мол. % Y_2O_3 , і точкою мінімуму приблизно при ~ 2250 °C, 30 мол. % Y_2O_3 . У системі Nd_2O_3 – Y_2O_3 утворюється безперервний ряд твердих розчинів Н- типу і широкі області твердих розчинів на основі Х-, А-, В- і С- кристалічних модифікацій оксидів РЗЕ, мають місце два твердофазних перетворення $H + C \rightleftharpoons B$ і, певно, $H \rightleftharpoons A + B$. Відомості про взаємодію оксидів неодиму та ітрію при температурах 1500 °C приведено в [32–33]. Встановлено, що в системі Nd_2O_3 – Y_2O_3 при 1600 °C утворюються тверді розчини на основі гексагональної (А), моноклінної (В) модифікацій оксиду неодиму та кубічної (С) модифікації оксиду ітрію. Границі областей гомогенності твердих розчинів при температурі 1600 °C становлять: на основі А- Nd_2O_3 0–4 мол. % Y_2O_3 , В- Nd_2O_3 — 21–50 мол. % Y_2O_3 та С- Y_2O_3 — 30 мол. % Y_2O_3 . Нових фаз не знайдено.

У даній роботі вперше досліджено взаємодію оксидів ітрію, лантану та неодиму при температурі 1600 °C у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження приготовлено зразки, склади яких лежать на двох променях Y_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Nd_2O_3) та Y_2O_3 – (90 мол. % La_2O_3 –10 мол. % Nd_2O_3).

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі в якості вихідних речовин використовували Y_2O_3 марки ИТО1, La_2O_3 марки ЛаО–1, Nd_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % та азотну кислоту класифікації “ч.д.а.”. Зразки готували з

концентраційним кроком 5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 годин. Порошки пресували у таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у три стадії: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С протягом 1080 годин і у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi₂) при 1500 °С протягом 50 годин і при 1600 °С 10 годин у 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 методом 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°. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC. 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.

Петрографічні дослідження випалених зразків проведено у поляризаційному світлі. Кристалооптичні характеристики фаз визначали на поляризаційному мікроскопі МІН-8 за допомогою високо заломлюючих імерсійних рідин.

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після випалу при 1600 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться у рівновазі при даній температурі, наведено у таблиці.

Таблиця

Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи La₂O₃–Y₂O₃–Nd₂O₃ після випалу зразків при 1600 °С, 10 год. (за даними РФА та петрографії)

Хімічний склад, % мол.			Фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм				
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃		<C>				
				a	a	b	c	β
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Переріз Y ₂ O ₃ — (50% (мол.) La ₂ O ₃ —50% (мол.) Nd ₂ O ₃)								
0	50	50	<A*> (a=0,6479, c=0,3795, c/a= 0,5857)					
5	47,5	47,5	<A*> (a=0,6460, c=0,3798, c/a= 0,5879)	—	—	—	—	—
10	45	45	<A*> (a=0,6464, c=0,3798, c/a= 0,5876)	—	—	—	—	—
15	42,5	42,5	<A*> (a=0,6460, c=0,3798, c/a= 0,5879) + 	—	1,4223	0,3700	0,8790	85,303
20	40	40	<A*> (a=0,6460, c=0,3798, c/a= 0,5879) + 	—	1,4180	0,3685	0,8761	85,438
25	37,5	37,5	 + <A*>	—	1,4187	0,3676	0,8730	85,269

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	35	35	 + <A*>	—	1,4157	0,3661	0,8703	85,031
35	32,5	32,5		—	1,4155	0,3653	0,8677	85,093
40	30	30		—	1,4118	0,3639	0,8658	85,195
45	27,5	27,5	 <C>сл	—	1,4080	0,3621	0,8620	84,996
50	25	25	 + <C>сл	—	1,4065	0,3610	0,8862	85,714
55	22,5	22,5	 + <C>	1,072	1,4037	0,3593	0,8843	85,555
60	20	20	 + <C>	1,0728	1,4006	0,3611	0,8825	85,700
65	17,5	17,5	 + <C>	1,0726	1,4009	0,3594	0,8843	85,543
70	15	15	 + <C>	1,0725	1,4068	0,3705	0,8759	83,109
75	12,5	12,5	сл. + <C>	1,0669	—	—	—	—
80	10	10	 сл.+ <C>	1,0638	—	—	—	—
85	7,5	7,5	<C>	1,0618	—	—	—	—
90	5	5	<C>	1,0612	—	—	—	—
95	2,5	2,5	<C>	1,0607				
100	0	0	<C>	1,0604				
Переріз Y ₂ O ₃ — (90 мол. % La ₂ O ₃ —10 мол. % Nd ₂ O ₃)								
0	90	10	<A*> (a=0,6492, c=0,3795, c/a= 0,5846)					
5	85,5	9,5	<A*> (a=0,6481, c=0,3860, c/a= 0,5956)					
10	81	9	<A*> (a=0,6471, c=0,3844, c/a= 0,5940)					
15	76,5	8,5	<A*> (a=0,6462, c=0,3831, c/a= 0,5929)					
20	72	8	<A*> (a=0,6560, c=0,3729, c/a= 0,5681) + 		1,4800	0,3694	0,8839	88,56
25	67,5	7,5	<A*> (a=0,6474, c=0,3734, c/a= 0,5768) + 		1,4803	0,3690	0,8816	88,03
30	63	7	+<A*>		1,4801	0,3678	0,8799	88,07
35	58,5	6,5			1,4778	0,3665	0,8762	88,03
40	54	6			1,4709	0,3644	0,8713	87,95
45	49,5	5,5	 + <C>сл.		1,4671	0,3634	0,8936	88,21
55	40,5	4,5	 + <C>	1,0709	1,4597	0,3598	0,8885	88,14

Закінчення таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	36	4	 + <C>	1,0727	1,4624	0,3611	0,8891	88,62
65	31,5	3,5	 + <C>	1,0725	1,4596	0,3606	0,8861	88,48
70	27	3	 + <C>	1,0719	1,4616	0,3608	0,8853	88,42
75	22,5	2,5	 + <C>	1,0715	1,4610	0,3606	0,8841	88,68
80	18	2	сл. + <C>	1,0722				
85	13,5	1,5	 + <C>	1,0661				
90	9	1	<C>	1,0657				
95	4,5	0,5	<C>	1,0641				

* При заданих умовах ($T = 1600^\circ\text{C}$, 10 год. у повітрі) гексагональна модифікація $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{A-La}_2\text{O}_3$ в зазначених складах гідратує, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду $\text{A-Nd}(\text{OH})_3$, $\text{A-La}(\text{OH})_3$. Позначення фаз: <A> – тверді розчини на основі гексагональної модифікації Nd_2O_3 , La_2O_3 ; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Y_2O_3 ; – тверді розчини на основі моноклінної модифікації La_2O_3 і Nd_2O_3 ; сл. – сліди фази

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600°C (рис. 1).

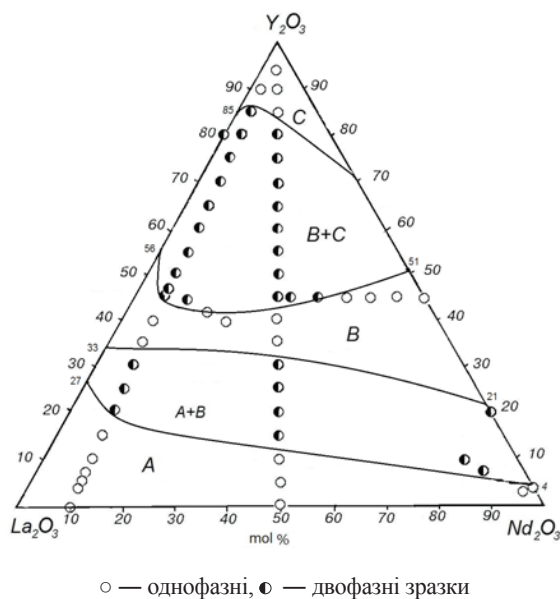


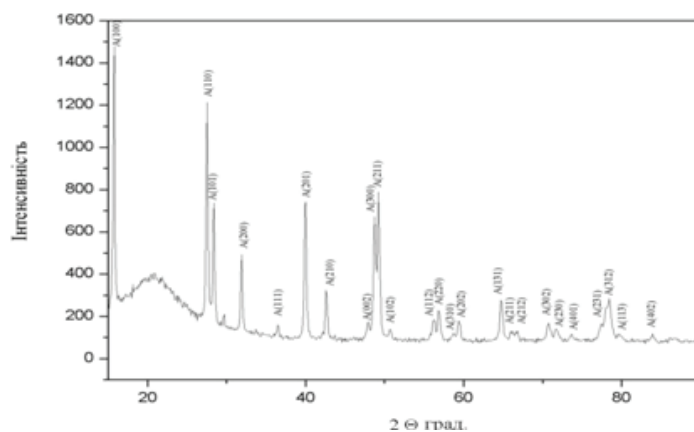
Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при температурі 1600°C

У потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем. Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації Y_2O_3 , гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікацій La_2O_3 і Nd_2O_3 .

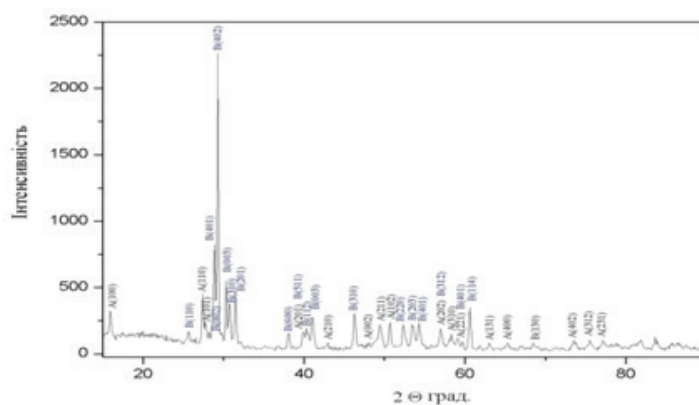
Показано, що при температурі дослідження у системі протікають твердофазні процеси. Дифрактограми зразків, які характеризують фазові поля присутні в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С, представлено на рис. 2.

Межі області гомогенності С-фази проходять відповідно до її меж розчинності в обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (85–100 мол. % Y_2O_3) і $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ (70–100 мол. % Y_2O_3).

Межа області гомогенності твердих розчинів на основі А- Nd_2O_3 увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду ітрію і проходить відповідно до її меж в обмежуючих подвійних систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (0–27 мол. % Y_2O_3) і $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (0–4 мол. % Y_2O_3). Встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі А-фази простягається від 0 до 19 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 – (90 мол. % La_2O_3 – 10 мол. % Nd_2O_3).



а



б

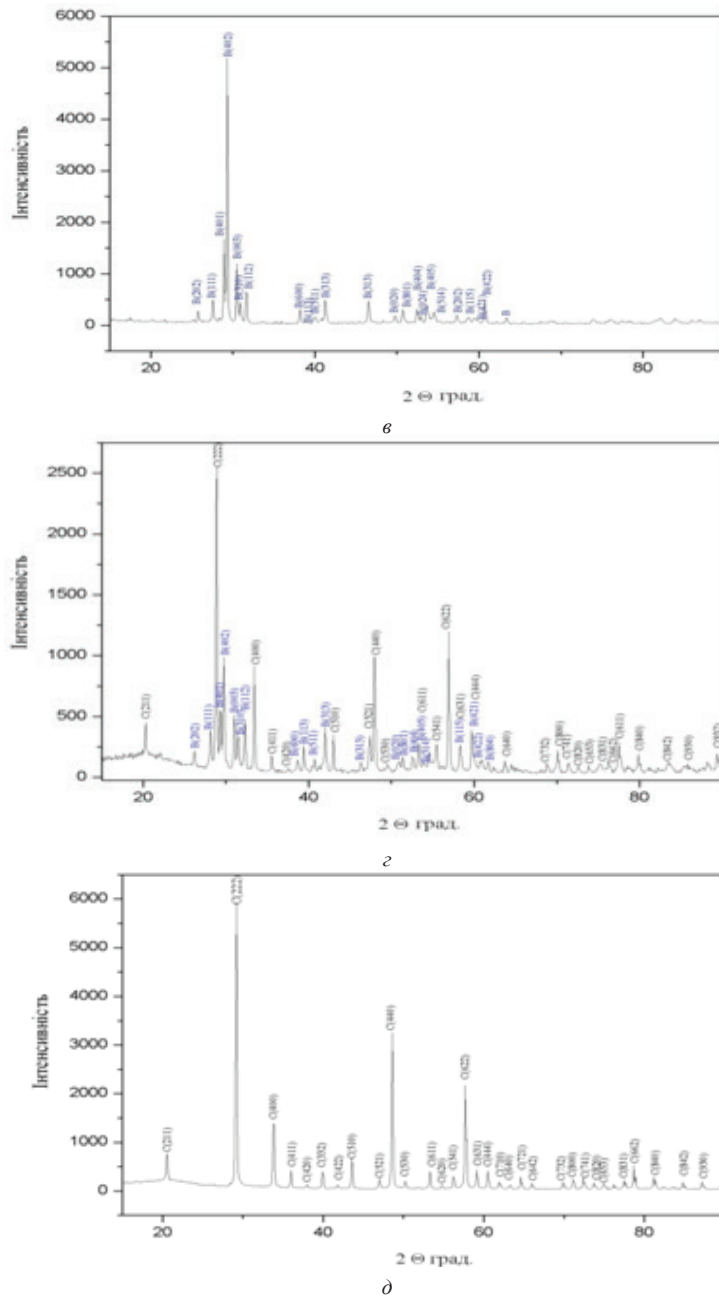


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ після випалу при 1600 °С:
 а – 50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Nd_2O_3 – 0 мол. % Y_2O_3 ($\text{A}^*\text{--A--Nd}(\text{OH})_3$); б – 42,5 мол. % La_2O_3 – 42,5 мол. % Nd_2O_3 – 15 мол. % Y_2O_3 ($\text{A}^*\text{--A--Nd}(\text{OH})_3\text{+B--La}_2\text{O}_3$); в – 37,5 мол. % La_2O_3 – 37,5 мол. % Nd_2O_3 – 25 мол. % Y_2O_3 ($\text{B--La}_2\text{O}_3$); г – 17,5 мол. % La_2O_3 – 17,5 мол. % Nd_2O_3 – 65 мол. % Y_2O_3 ($\text{B--La}_2\text{O}_3$ + $\text{C--Y}_2\text{O}_3$); д – 12,5 мол. % La_2O_3 – 12,5 мол. % Nd_2O_3 – 75 мол. % Y_2O_3 ($\text{C--Y}_2\text{O}_3$).

Межі області гомогенності В-фази проходять відповідно до її границь у обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (33–56 мол. % Y_2O_3) і $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ (21–50 мол. % Y_2O_3). Область гомогенності твердих розчинів на основі В-фази простягається від 33 до 44 мол. % Y_2O_3 у перерізі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}$ (90 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$ 10 мол. % Nd_2O_3) і від 33 до 43 мол. % Y_2O_3 у перерізі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}$ (50 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$ 50 мол. % Nd_2O_3) (рис.3).

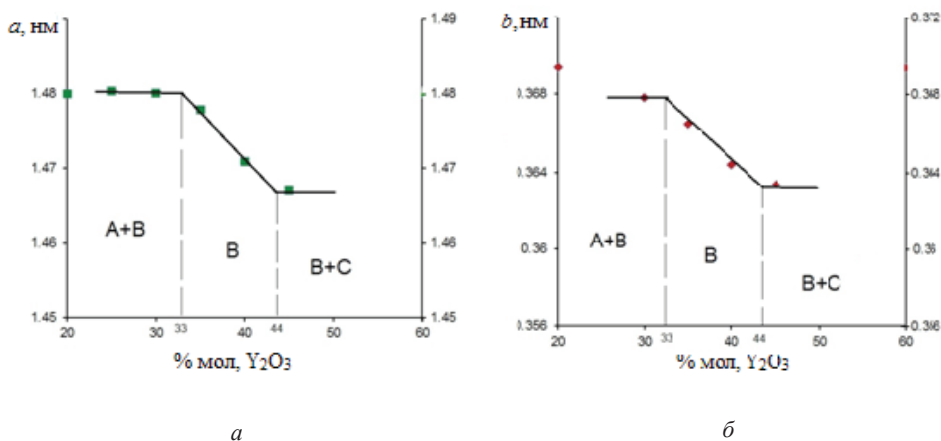


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів a (а) і b (б) елементарної комірки твердих розчинів на основі В-фази у перерізі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}$ (90 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$ 10 мол. % Nd_2O_3) у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1600 °С.

Варто відзначити, що оксиди лантану та неодиму на повітрі гідратуються і замість гексагональної модифікації La_2O_3 (Nd_2O_3) у зразках, які містять 100–55 мол. % La_2O_3 (Nd_2O_3) при 1600 °С спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду на основі неодиму (лантану). Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,6479$ нм, $c = 0,3795$ нм, $c/a = 0,5857$ для твердого розчину $\text{Nd}(\text{OH})_3$ з вмістом 50 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$ 0 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}$ 50 мол. % Nd_2O_3 до $a = 0,6460$ нм, $c = 0,3798$ нм, $c/a = 0,5879$ для двофазного зразка (A + B) 40 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$ 20 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}$ 40 мол. % Nd_2O_3 .

Для визначення границь фазових полів окрім даних РФА використано петрографічні дослідження. Встановлено, що у концентраційному інтервалі від 50 до 70 мол. % Y_2O_3 у зразках разом з ізотропною фазою C- Y_2O_3 явно присутня анізотропна фаза B- La_2O_3 у вигляді прозорих пластинок. Вміст анізотропної фази B- La_2O_3 помітно зменшується із збільшенням концентрації Y_2O_3 . Для зразка з вмістом 75 мол. % Y_2O_3 виявлено тільки одну ізотропну фазу C- Y_2O_3 .

Таким чином, вивчено фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів різної протяжності. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С характеризується наявністю трьох однофазних (A, B, C) і двох двофазних (A + B, B + C) областей.

Автори виражають подяку за підтримку Державному фонду фундаментальних досліджень України (грант № Ф73/111-2016, спільно Україна – Білорусь) та Міністерству освіти і науки України (грант № М/128-2016, спільно Україна – Індія).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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 Guillermo, Kim Woohong, Frantz Jesse, Shaw Brandon, Sadowski Bryan, Miklos R., Baker Colin, Hunt Michael, Aggarwal Ishwar, Kung Fred. 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. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. – М: Энергия, 1980. – 96 с.
5. Chen B.S., Wu Y. New opportunities for transparent ceramics // *Amer.Ceram. Soc. Bull.* – 2013. – Vol. 2. – P. 32–37.
6. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. Spectroscopic properties of Yb³⁺ ions in La₂(WO₄)₃ crystal // *Solid State Comm.* – 2004. – Vol. 132. – P. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>.
7. Gong X., Xiong F., Lin Y. Crystal growth and spectral properties of Pr³⁺:La₂(WO₄)₃. // *Mater. Res. Bull.* – 2007. – Vol. 42. – P. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>.
8. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. Luminescent host lattices, LaInO₃ and LaGaO₃ 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>.
9. Taira T. Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics // *Optical Mater. Express*. – 2011. – Vol. 1, N 5. – P. 1040–1050. <https://doi.org/10.1364/OME.1.001040>
10. Qing Lu, Q. Yang, C. Jiang, S. Lu, Y. Yuan, Q. Liu. Spectroscopic properties and structure refinement of Nd³⁺(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ transparent ceramics // *Optical Mater. Express*. – 2014. – Vol. 5, N 2. – P. 1035–1040. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.05.009>
11. Kumar G.A., Lu Jianren, A. Alexander Kaminskii, Ken-Ichi Ueda. Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd³⁺ in transparent Y₂O₃ Ceramics // *J. Quantum Electronics*. – 2006. – Vol. 42, N 7. – P. 643–650. <http://dx.doi.org/10.1109/JQE.2006.875868>
12. Wang Nengli, Zhang Xiyan, Qiu Guanming, Sun Haiying, Liu Quansheng, Mi Xiaoyun, Wang Xiaochun. Synthesis of La³⁺ and Nd³⁺ co-doped yttria nanopowder for transparent ceramics by oxalate precipitation method // *J. Rare Earths*. – 2010. – Vol. 28, N 2. – P. 232–236. [http://dx.doi.org/doi:10.1016/S1002-0721\(09\)60086-7](http://dx.doi.org/doi:10.1016/S1002-0721(09)60086-7)
13. Yoshimura M., Rong X.-Z. Various solid solutions in the systems Y₂O₃–R₂O₃ (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>.
14. Андрієвська Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов: Монография. – К.: Наук. думка, 2010. – 470 с.
15. 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>.
16. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems 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, 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).
17. 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. – 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).
18. Лопато Л.М., Нугманов 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.
19. Berndt V. Maier D., Keller C. New ABO₃ 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).

20. 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, No. 7. – P. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342.
21. 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).
22. George W., Emma T., Rhodes William H. 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>.
23. 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>.
24. Coutures J., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de neodyme avec les sesquioxides d'yttrium et d'ytterbium // Mater. Res. Bull. – 1974. – Vol. 9, N 12. P.1603–1612. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90150-0](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(74)90150-0)
25. Adylov G.T., Voronov G.V., Sigalov L.M. The system $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ // Inorg. Mater. – 1987. – Vol. 23, N 11. – P. 1146–1164.
26. Huang S., O. Van der Biest, Vleugels J. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ system // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89, N 8. – P. 2596–2601. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01072.x>
27. Chavan S.V., Achary S.N., Tyagy A.K. XRD investigations in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ system and structural studies of a stabilized monoclinic phase // J. Comp. – 2007. – Vol. 441. – P. 332–336.
28. Salehi S., Yukel B., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ double stabilized $\text{ZrO}_2\text{--TiCN}$ nanocomposites // Materials Chem. Phys. – 2009. – Vol. 113. – P. 596–601.
29. Soboleva L.V., Chirkin A.P. $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ phase diagram and the growth of (Y, Nd) Al_5O_{12} single crystals // Crystallography reports. – 2003 – Vol. 48, N 5. – P. 945–949.
30. Fabrichnaya O., Savinykh G., Schreiber G., Seifert H.J. Phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ system: Experimental study and thermodynamic modeling // J. Europ. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 32. – P. 3171–3185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.034>
31. Торопов С.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Л.: Наука, 1969. – 822с.
32. Чудінович О.В. Взаємодія оксидів ітрію та неодиму при температурі 1500 °C // Український хімічний журнал. – 2016. – 82, № 8. – С. 92-97.
33. Chudinovych O.V., Andrievskaya E.R., Bogatryyova J.D., Shirokov A.V. Phase Relations in the Yttria–Neodymia System at 1500 °C // Processing and Application of Ceramics. – 2017. – Vol. 11, N 1. – P. 1–6. <http://dx.doi.org/10.2298/PAC1701001C>.

Стаття надійшла до редакції 29.04.2017

**О. В. Чудінович¹, Е. Р. Андрієвська^{1,2}, Ж. Д. Богатырева³, Е. И. Олифан¹,
Л. Н. Спасенова²**

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

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сикорського», пр-т Перемоги, 37, корпус 21, Київ, 03056,

³Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 34/1, Київ, 03680

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И НЕОДИМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1600 °C

Впервые с помощью методов РФА и петрографии исследованы фазовые равновесия в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1600 °C во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе кубической (C) модификации Y_2O_3 , гексагональной (A) и моноклинной (B) модификаций La_2O_3 и

Nd₂O₃. Определены границы растворимости и значения параметров элементарных ячеек твердых растворов.

Ключевые слова: оксиды лантана, иттрия, неодима, фазовые равновесия, твердые растворы, параметры элементарных ячеек, функциональная и конструкционная керамика.

**O. V. Chudinovych¹, E. R. Andrievskaya^{1,2}, J. D. Bogatryyova³, E. I. Olifan¹,
L. N. Spasyonova²**

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzhizhanovsky str., Kyiv, 03680, Ukraine, e-mail: chudinovych_olia@ukr.net

²National technical university of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute», 37 Pobedy Ave., Bld. 21, Kyiv, 03056, Ukraine,

³Physics and Technology Institute of Metal and Alloys NAS of Ukraine, 34/1 Academician Vernadsky Blvd, Kyiv, 03680, Ukraine,

INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH NEODYMIA AT TEMPERATURE 1600 °C

First, the phase equilibria in the ternary La₂O₃–Y₂O₃–Nd₂O₃ system at 1600 °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, 1500 and 1600 °C. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on cubic (C) modification of Y₂O₃, hexagonal (A) and monoclinic (B) modifications of La₂O₃ and Nd₂O₃. The isothermal section has been developed. The systematic study that covered whole composition range excluded formation of new phases. The isothermal section of the La₂O₃–Y₂O₃–Nd₂O₃ system at 1600 °C is characterized by three homogeneity fields (A, B, C) and two two-phase (A + B, B + C) fields. The lattice parameters of the unit cells and the boundaries of the homogeneity fields for solid solutions were determined. The homogeneity field of solid solutions based on B-phase extends from 33 to 44 mol % Y₂O₃ along the section Y₂O₃ – (90 mol % La₂O₃ – 10 mol % Nd₂O₃) and from 33 to 43 mol % Y₂O₃ along the section Y₂O₃ – (50 mol % La₂O₃ – 50 mol % Nd₂O₃). The homogeneity field of A-phase was revealed to extend from 0 to 19 mol % Y₂O₃ along the section Y₂O₃ – (90 mol % La₂O₃ – 10 mol % Nd₂O₃).

Key words: lanthana, yttria, neodymia, phase equilibria, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional and structural ceramics.

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 Guillermo, Kim Woohong, Frantz Jesse, Shaw Brandon, Sadowski Bryan, Miklos R., Baker Colin, Hunt Michael, Aggarwal Ishwar, Kung Fred. *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 Marek, Librant Zdzisław, Wajler Anna, Wesółowski Władysław, Weglarz Helena. *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. Chen By Shi, Wu Yiquan. *New opportunities for transparent ceramics*. Amer. Ceram. Soc. Bull., 2013, vol. 2, pp. 32–37.

6. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. *Spectroscopic properties of Yb³⁺ ions in La₂(WO₄)₃ crystal*. Solid State Comm, 2004, vol. 132, pp. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>
7. Gong X., Xiong F., Lin Y. *Crystal growth and spectral properties of Pr³⁺:La₂(WO₄)₃*. Mater. Res. Bull, 2007, vol. 42, pp. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>
8. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. *Luminescent host lattices, LaInO₃ and LaGaO₃ 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>
9. Taira T. *Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics*. Optical Mater. Express, 2011, vol. 1, no 5, pp. 1040–1050. <https://doi.org/10.1364/OME.1.001040>
10. Qing Lu. Q. Yang, C. Jiang, S. Lu, Y. Yuan, Q. Liu. *Spectroscopic properties and structure refinement of Nd³⁺(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ transparent ceramics*. Optical Mater. Express, 2014, vol. 5, no 2, pp. 1035–1040. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.05.009>
11. Kumar G. A., Lu Jianren, A. Alexander Kaminskii, Ken-Ichi Ueda. *Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd³⁺ in transparent Y₂O₃ Ceramics*. J. Quantum Electronics, 2006, vol. 42, no 7, pp. 643–650. <http://dx.doi.org/10.1109/JQE.2006.875868>
12. Wang Nengli, Zhang Xiyun, Qiu Guanming, Sun Haiying, Liu Quansheng, Mi Xiaoyun, Wang Xiaochun. *Synthesis of La³⁺ and Nd³⁺ co-doped yttria nanopowder for transparent ceramics by oxalate precipitation method*. J. Rare Earths, 2010, vol. 28, no 2, pp. 232–236. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60086-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60086-7)
13. Yoshimura Masahiro, Rong Xiao-Zheng. *Various solid solutions in the systems Y₂O₃–R₂O₃ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature*. J. Mater. Sci. Lett, 1997, vol. 16, pp. 1961–1963. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>
14. Andrievskaya E.R. Fazovy'e ravnovesiya v sistemah oksidov gafniya, cirkoniya i itriya 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)
15. 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, no 12, pp. 2363–2388. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
16. 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)
17. 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)
18. Lopato L.M., Nyhmanov B.S., Shevchenko A.V., Zaitseva Z.A. *Vzaimodeystvie oksida lantana s oksidom itriya*. Izv. USSR Academy of Sciences. Ino. Materials, 1986, 22, no 5, pp.771–774 (in Russian)
19. Berndt V. Maier D., Keller C. *New ABO₃ 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)
20. Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. *Phase diagram of the system La₂O₃–Y₂O₃ at high temperatures*. J. Ceram. Soc. Japan, 1976, vol. 84, no 7, pp. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342
21. 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)
22. George Wei, Emma T., Rhodes William H. *Analytical microscopy study of phases and fracture in Y₂O₃–La₂O₃ 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>
23. 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>
24. Coutures J., Verges R., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de neodyme avec les sesquioxides d'yttrium et d'ytterbium*. Mater. Res. Bull, 1974, vol. 9, no 12, pp. 1603–1612. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90150-0](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(74)90150-0)
25. Adylov G.T., Voronov G.V., Sigalov L.M. *The system Nd₂O₃–Y₂O₃*. Inorg. Mater, 1987, vol. 23, no 11. pp. 1146–1164.
26. Huang S., O. Van der Biest, Vleugels J. *Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Nd₂O₃–Y₂O₃ system*. J. Am. Ceram. Soc, 2006, vol. 89, no 8, pp. 2596–2601. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01072.x>

28. Chavan S.V., Achary S.N., Tyagy A.K. *XRD investigations in the Nd_2O_3 – Y_2O_3 system and structural studies of a stabilized monoclinic phase*. J. comp, 2007, vol. 441, pp. 332–336.
29. Salehi S., Yuksel B., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. *Nd_2O_3 – Y_2O_3 double stabilized ZrO_2 –TiCN nanocomposites*. Materials chem. Phys, 2009, vol. 113, pp. 596–601.
30. Soboleva L.V., Chirkin A.P. *Nd_2O_3 – Al_2O_3 – Y_2O_3 phase diagram and the growth of (Y, Nd) Al_3O_{12} single crystals*. Crystallography reports, 2003, vol. 48, no 5, pp. 945–949.
31. Fabrichnaya O., Savinykh G., Schreiber G., Seifert H.J. *Phase relations in the ZrO_2 – Nd_2O_3 – Y_2O_3 – Al_2O_3 system: Experimental study and thermodynamic modeling*. J. Europ. Ceram. Soc, 2012, vol. 32, pp. 3171–3185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.034>
32. 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).
33. Chudinovich O.V. *Vzaimodia oksidov ittriya ta neodima pri temperature 1500 °C* [The interaction of neodymium and yttrium oxide at 1500 °C] Ukrainian Chemistry Journal., 2016, vol. 82, no 8, pp. 92-97. (in Ukrainian).
34. Chudinovich O.V., Andrievskaya E.R., Bogatryova J.D., Shirokov A.V. *Phase Relations in the Yttria–Neodymia System at 1500 °C*. Processing and Application of Ceramics., 2017, vol. 11, no 1, pp. 1–6. <http://dx.doi.org/10.2298/PAC1701001C>

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 розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на 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 РУКОПISУ. 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 аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер 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 підписувальних підписів.

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 посилатися 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. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.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: Friksionnye 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., et al. *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 22 Випуск 2(62)

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 27.06.2017 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 11,8. Тираж 100 прим. Зам. № 1603.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідцтво 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