

11. Vasundhara Saxena, Garima Mishra, Akash Saxena, Kamlesh Kr. Vishwakarma. A comparative study on quantitative estimation of tannins in terminalia chebula, terminalia belerica, terminalia arjuna and saraca indica using spectrophotometer // Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, 2013, № 6. – P. 148-149.

Міщенко А.М.

інженер-технолог I категорії;

Бережницька О.С.

кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

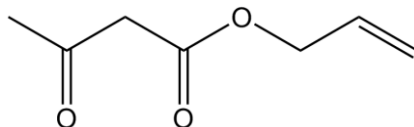
Трунова О.К.

доктор хімічних наук, завідувач відділу,

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського
Національної академії наук України*

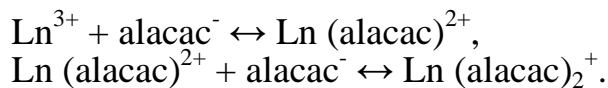
СКЛАД ТА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ З АЛІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ У ЗМІШАНОМУ ВОДНО-ОРГАНІЧНОМУ РОЗЧИННИКУ

Для одержання нових люмінесцентних матеріалів на основі координаційних сполук лантанідів (Ln) цікавими є комплекси з лігандами, які містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, оскільки полімеризація таких металокомплексів дозволяє одержувати металополімери з рівномірним розподілом іонів металу в полімерній матриці [1]. Одним з представників зазначеного класу лігандів є алілацетоацетат (аліл-3-оксобутаноат, alacas) – β -кетоестер, що містить ненасичений оксиалільний замісник:



Оскільки переважну більшість координаційних сполук лантанідів одержують з розчинів, виникає необхідність вивчення умов утворення комплексів у розчинах. Комплекси лантанідів з β -кетоестерами зазвичай нерозчинні у воді [2], що зумовлює необхідність дослідження комплексоутворення у змішаних водно-органічних розчинниках. Тому мета даної роботи полягає у дослідженні складу та стійкості комплексів алілацетоацетату з іонами Ln^{3+} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) у змішаному розчиннику – діоксан: вода: етилацетат = 5:3:2 (об. частки).

Комплексоутворення досліджувалось методом потенціометричного титрування за стандартною методикою [3]. Титрування проводилось до початку утворення осадів, що відбувалося при $\text{pH} \approx 7,0$ у випадку комплексів La, Pr, Nd, Sm та $\text{pH} \approx 6,5$ у випадку комплексів Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Для всіх досліджуваних систем значення функції утворення Б'єррума (\bar{n}) не перевищувало 1,8, що свідчить про утворення еквімолярних і бис-комплексів у відповідності до рівнянь:



Розраховані константи утворення комплексів наведено у табл. 1, а залежність логарифмів констант утворення від іонного потенціалу показано на рис. 1.

Таблиця 1

Логарифми констант утворення лантанідних комплексів алілацетоацетату у змішаному розчиннику ($\mu = 0,1$ моль/л КСІ, $t = 25 \pm 0,5$ °С, похибка визначення $\pm 0,05$)

Ln^{3+}	La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}
$\lg K_1$	8,67	8,80	8,84	8,90	8,87
$\lg K_2$	7,51	7,83	7,93	8,08	7,97
Ln^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
$\lg K_1$	8,90	8,94	8,95	8,94	8,94
$\lg K_2$	8,21	8,26	8,32	8,32	8,33

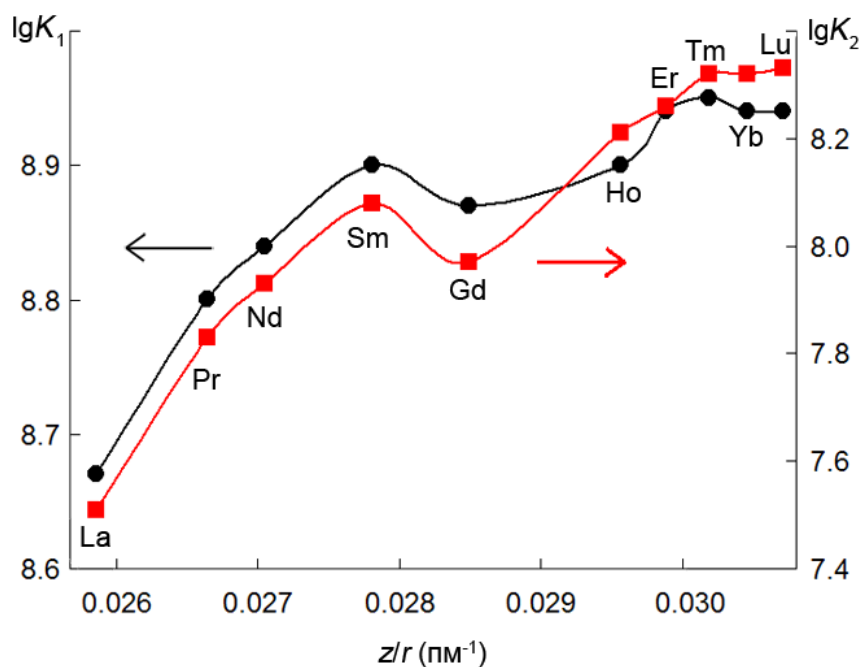


Рис. 1. Залежність логарифму констант утворення $\lg K_1$ (●) та $\lg K_2$ (■) від іонного потенціалу z/r

Осади, що утворювались при подальшому підвищенні рН, було виділено та проаналізовано на вміст металу. Знайдено, що відсотковий вміст Ln в осадах перевищує теоретичні значення для $\text{Ln}(\text{alacac})_3$ та $\text{Ln}(\text{alacac})_2\text{OH}$. Наприклад, у випадку празеодиму вміст Pr у твердому комплексі знайдено рівним 35,93% (розраховані значення для $\text{Pr}(\text{alacac})_3$ та $\text{Pr}(\text{alacac})_2\text{OH}$ становлять 24,97% і 32,01% відповідно). Це може свідчити про те, що з розчинів осаджуються оксогідроксокомплекси алілацетоацетату [2], оскільки вміст металу зростає у ряду *трис*-комплекси $\text{Ln}(\text{alacac})_3 <$ гідроксокомплекси $\text{Ln}(\text{alacac})_2\text{OH} <$ оксогідроксокомплекси. Таким чином, *трис*-комплекси $\text{Ln}(\text{alacac})_3$ не утворюються

навіть у змішаному розчиннику, ймовірно, внаслідок просторових ускладнень, пов'язаних з будовою молекули алілацетоацетату, яка містить оксоалільний замісник в α -положенні хелатного циклу. Його лінійна будова може ускладнювати входження третього аніона alacac^- у координаційну сферу іона Ln^{3+} .

Аналіз зміни констант утворення в ряду лантанідів підтверджує ці висновки. Як видно з рис. 1, константи утворення загалом зростають у ряду лантанідів зі зменшенням іонного радіусу, оскільки зв'язок між іонами Ln^{3+} та донорними атомами кисню ліганду за своєю природою є переважно іонним. Цю тенденцію чітко видно у церієвій підгрупі (La – Sm). Проте в кінці ітрієвої підгрупи (Er – Lu) значення $\lg K_1$ та $\lg K_2$ практично однакові у межах похибки досліду, тобто зменшення довжини зв'язку метал-ліганд за рахунок лантанідного стиснення не впливає на стійкість цих комплексів, що може бути викликано стеричними ускладненнями для лантанідів з найменшими іонними радіусами. До того ж алілацетоацетат є слабкою кислотою (у досліджуваному розчиннику $\text{p}K_{\text{дис.}} = 12,29 \pm 0,02$) і, отже, його лантанідні комплекси схильні до гідролізу. Тому при підвищенні рН утворення *трис*-комплексів стає не вигідним і в осад випадають оксо-гідроксокомплекси.

Список використаних джерел:

1. Berezhnytska O., Savchenko I., Denysova Z., Rusakova N., Fedorov Ya., Veligura L., Rogovtsov O., Trunova E. The new nanosized systems on the basis Eu (III) complexes as precursors for organic electroluminescent diodes // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – Vol. 590. – P. 58–65.
2. Hubert-Pfalzgraf L. G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. A novel example of self-assembly in lanthanide chemistry: synthesis and molecular structure of $[\text{Na}(\text{EtOH})_6][\text{Y}_9(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_8\{\mu\text{-}\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8\{\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8]$ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 4127–4130.
3. Давиденко Н. К., Жолдаков А. А. Устойчивость бензоилацетонатных комплексов редкоземельных элементов в водно-метанольном растворе // Журн. неорг. химии. – 1967. – Т. 12. – С. 1195–1198.

Роїк Н.В.

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Бєлякова Л.О.

доктор хімічних наук, професор;

Дзязько М.О.

провідний інженер,

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка

Національної академії наук України

ВПЛИВ В-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ НА ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ ТИПУ МСМ-41 З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ АРОМАТИЧНИМИ АМІНОГРУПАМИ

МСМ-41 – кремнезем з гексагонально впорядкованою мезопористою структурою, високою площею поверхні (до 1500 м²/г), вузьким розподілом пор