

УДК: 546.16: 831'161.659.661.667.668

О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Р.М. Савчук

ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ З ФТОРИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ (ІІ,ІІІ) (САМАРІЮ, ЄВРОПІЮ, ТУЛІЮ, ІТЕРБІЮ) ТА МЕТАЛІЧНИМ ЦИРКОНІЄМ

Методами хімічного, диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів, УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено взаємодію між тетрафторидом цирконію та фторидами лантаноїдів (самарій, європій, тулій, ітербій) змішаних ступенів окиснення, а також трифторидами РЗЕ в присутності металічного цирконію, в температурному інтервалі 700—900 °С. Диференційно-термічним аналізом встановлено, що при температурі 350—830 °С спостерігається взаємодія між компонентами з утворенням фаз складу LnZrF_{6+x} (Ln – Sm, Eu, Tm, Yb). Кристалічні ґратки отриманих сполук LnZrF_{6+x} подібні до надструктури Yb_2F_{64} . Для всіх отриманих сполук розраховано параметри кристалічних ґраток і зроблено віднесення частот смуг поглинання ІЧ-спектрів.

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям — прозорості в широкій області інфрачервоного спектру та низькому рівню оптичних втрат [1, 2] багатокомпонентні системи на основі тетрафториду цирконію використовують для виготовлення скла спеціального призначення, світловодів, матеріалів електронної оптики, квантових генераторів.

З метою запобігання переходу у кристалічний стан, покращення оптичних характеристик до складу фторцирконатного скла вводять фториди лужно-земельних [3, 4] та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) [5]. За структурними характеристиками до фторидів лужно-земельних елементів подібні дифториди самарію, європію, тулію та ітербію [6, 7], однак інформація про взаємодію їх з тетрафторидом цирконію практично відсутня. З огляду на це дослідження взаємодії між тетрафторидом цирконію та сполуками РЗЕ нижчих ступенів окиснення представляють не лише науковий, але й практичний інтерес.

У даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію, а також взаємодія аналогічних трифторидів лантаноїдів з тетрафторидом цирконію та металічним цирконієм в якості відновника.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Дослідження виконані методами хімічного, ДТ та рентгенофазового аналізу (РФА), ІЧ- і спектроскопії дифузного відбиття. Метою виконаних досліджень було виявлення характеру взаємодії між LnF_{2+x} (Ln – Sm, Eu, Tm, Yb) та ZrF_4 , а також LnF_3 , ZrF_4 і Zr.

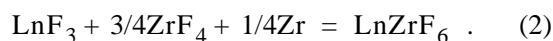
Фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення LnF_{2+x} (де Ln – Sm, Tm, Yb) одержували відновленням трифторидів РЗЕ кваліфікації х.ч. відповідними металами при 700—950 °С, а EuF_{2+x} — відновленням EuF_3 кремнієм при 1000 °С, у вакуумі. Тетрафторид цирконію марки х.ч. прогрівали при 500 °С з трикратним надлишком NH_4F . Отриманий фторцирконат амонію розкладали у вакуумі.

Для одержання фторцирконатів РЗЕ (ІІ) складу LnZrF_6 використовували дві різні методики синтезу:

А. Змішування у мольних співвідношеннях 1:1 тетрафториду цирконію та LnF_{2+x} (Ln – Sm, Eu, Tm, Yb) за реакцією:



Б. Використання в якості відновника трифторидів РЗЕ до LnF_{2+x} цирконію (монокристалічний метал, подрібнений до частинок розміром приблизно 0.1 мм), який додавали в суміші $\text{ZrF}_4 + \text{LnF}_3$ (Ln – Sm, Eu, Tm, Yb), для протікання реакцій по схемі [8]:

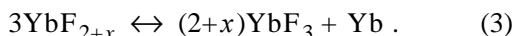


Суміші перетирали в агатовій ступці, засипали в кварцеві ампули, які вакуумували та запаювали. Ампули з речовинами поміщали в піч шахтного типу. Зразки витримували при температурах 700—850 °С протягом 3—4 год.

Отримані фази досліджували методами хімічного, РФА аналізу, а також ІЧ- та електронної спектроскопії. Диференційно-термічний аналіз здійснювали на дериватографі марки Derivatograph Q 1500 system Paulik–Paulik–Erdey, в платинових ти-

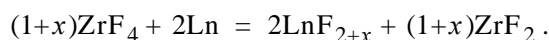
глях і атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання — 20–800 °С, швидкість нагрівання — 10 °С/хв. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK α -випромінювання) методом порошку, ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Spesord M-80 в області від 4000 до 200 см⁻¹ на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin–Elmer) у діапазоні 200–2500 нм.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Було помічено, що після нагрівання сумішей LnF_{2+x}:ZrF₄ = 1 (мол.) та LnF₃:ZrF₄:Zr = 1:3/4:1/4 (Ln – Sm, Eu, Tm, Yb) утворюються фази різного кольору (таблиця). Проведені диференційно-термічні дослідження (ДТА) також підтвердили, що між компонентами в інтервалі температур 300–830 °С відбувається взаємодія. На кривих нагрівання спостерігається цілий ряд термoeфектів (рис. 1). Слід зазначити, що температурний інтервал взаємодії нестехіометричного фториду ітербію з тетрафторидом цирконію залишається той самий, що і для ZrF₄ з Yb (або YbF₃ з Zr) [9]. Це можна пояснити тим, що дифторид ітербію частково диспропорціонує по схемі:



Подібні реакції характерні й для інших нестехіометричних фторидів РЗЕ (РЗЕ – Sm, Eu, Tm), які спостерігаються на термограмах в обла-

сті температур 340–390 °С. Між тетрафторидом цирконію та лантаном в інтервалі температур 440–520 °С відбувається реакція з утворенням нестехіометричних фторидів:



Крім того, продукти реакції, одержані при цих

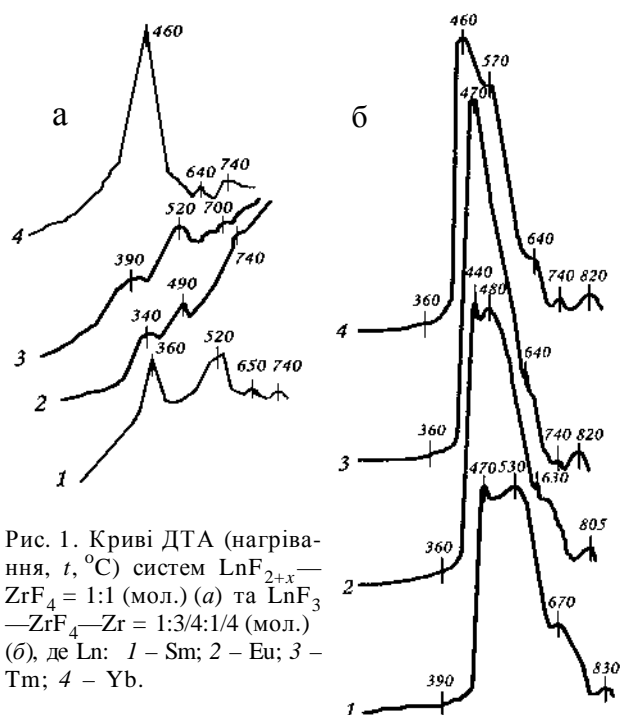


Рис. 1. Криві ДТА (нагрівання, t , °С) систем LnF_{2+x}—ZrF₄ = 1:1 (мол.) (а) та LnF₃—ZrF₄—Zr = 1:3/4:1/4 (мол.) (б), де Ln: 1 – Sm; 2 – Eu; 3 – Tm; 4 – Yb.

Умови синтезу та параметри кристалічних ґраток фторцирконатів РЗЕ (II) (Sm, Eu, Tm, Yb)

Сполука (x ≈ 0.1–0.2)	Параметри кристалічних ґраток *	Структурний тип	Колір сполук	t , °С	Тривалість синтезу, год	Методика синтезу
SmZrF _{6+x}	$a = 16.7170 \text{ \AA}$	c β	Білий	700	3	А
EuZrF _{6+x}	$a = 16.7364 \text{ \AA}$	c β	Коричневий	730	3	А
EuZrF _{6+x}	$a = 16.7132 \text{ \AA}$	c β	Чорний	700	3	Б
TmZrF _{6+x}	$a = 14.2680 \text{ \AA}, c = 9.7004 \text{ \AA}$	hex. ¹	Сірий	700	3	А
TmZrF _{6+x}	$a = 14.3027 \text{ \AA}, c = 9.6539 \text{ \AA}$	hex. ¹	Сірий	700	3	Б
YbZrF _{6+x}	$a = 8.881 \text{ \AA}, \alpha = 71.57^\circ$	rh α ²	Чорний	800	6	Б
YbZrF _{6+x}	$a = 16.7036 \text{ \AA}$	c β	Чорний	720	3	А
YbZrF _{6+x}	$a = 10.3668 \text{ \AA}, c = 19.4769 \text{ \AA}$	rh α ³	Чорний	720	3	А
YbZrF _{6+x}	$a = 16.7248 \text{ \AA}$	c β	Чорний	800	3	А
YbZrF _{6+x}	$a = 16.7104 \text{ \AA}$	c β	Чорний	700–750	1	А

* Параметри, розраховані по надструктурам [10, 11]: Yb₂₇F₆₄ ($a = 16.7104 \text{ \AA}$); ¹ Tm₁₃F₃₂. (гексаг.: $a = 14.2648 \text{ \AA}, c = 9.7067 \text{ \AA}$); ² Yb₁₃F₃₃ (R $\bar{3}$ ромб.: $a = 8.8334 \text{ \AA}, \alpha = 71.517^\circ$); ³ Yb₁₃F₃₃ (R $\bar{3}$ гексаг.: $a = 10.3671 \text{ \AA}, c = 19.4894 \text{ \AA}$).

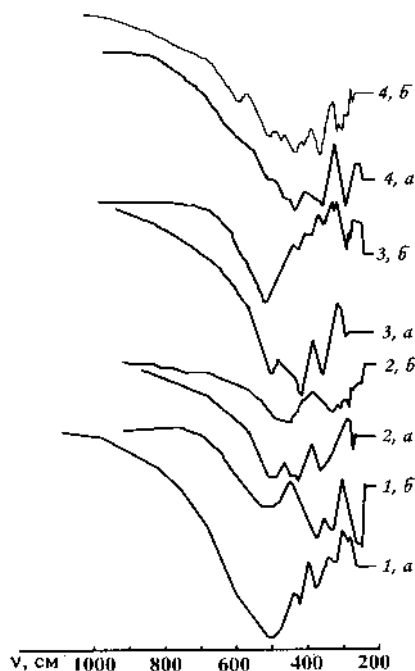
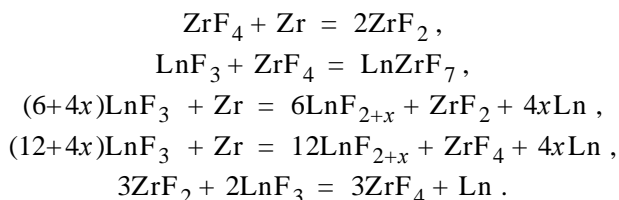
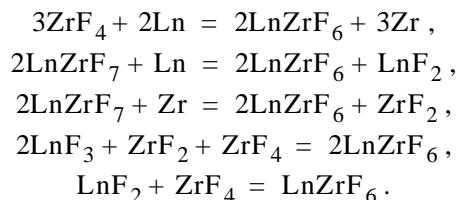


Рис. 2. ІЧ-спектри фторцирконатів типу LnZrF_{6+x} , отриманих за реакціями (1) (а) і (2) (б): 1 — SmZrF_{6+x} ; 2 — EuZrF_{6+x} ; 3 — TmZrF_{6+x} ; 4 — YbZrF_{6+x} .

температурах, містять сполуки складу LnZrF_7 (Ln — Sm, Eu, Tm, Yb), а процеси взаємодії в даному температурному інтервалі можна пояснити протіканням цілого ряду реакцій:



При подальшому нагріванні відбувається взаємодія (700—830 °C) з утворенням сполук LnZrF_6 за схемами:



Дані про ІЧ-спектри одержаних сполук представлені на рис. 2. В ІЧ-спектрах досліджених сполук спостерігаються декілька областей поглинан-

ня: 250—290, 300—400, 420—520, 570—620 cm^{-1} . В області 250—290 cm^{-1} смуги поглинання можна віднести до асиметричних деформаційних коливань зв'язку Ln—F та до деформаційних коливань фторцирконатних угруповань. В області 300—400 cm^{-1} спостерігаються валентні асиметричні коливання зв'язку Ln—F. Смуги поглинання в областях 420—520 і 570—620 cm^{-1} відносяться до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків Zr—F. УФ-спектри отриманих сполук наведені в статті [12].

Таким чином, проведені диференційно-термографічні дослідження підтвердили, що між компонентами $\text{LnF}_{2+x} : \text{ZrF}_4 = 1$ (мол.) та $\text{LnF}_3 : \text{ZrF}_4 : \text{Zr} = 1:3/4:1/4$ (мол.) відбувається взаємодія, яка на термограмах в інтервалі 300—850 °C проявляється у вигляді екзо ефектів. Рентгенофазові дослідження підтвердили, що кінцевими продуктами синтезу є сполуки складу LnZrF_{6+x} (Ln — Sm, Eu, Tm, Yb). ІЧ-спектроскопічні дослідження отриманих зразків за різними методиками вказують на подібність продуктів реакції.

РЕЗЮМЕ. Методами хімічного, диференціально-термічного і рентгенофазового аналізу, УФ- і ІК-спектроскопії вивчено взаємодію між тетрафторидом цирконія і фторидами лантанідів (самарій, європій, тулій і іттербій) сумішаних ступеней окислення, а також з трифторидами РЗЕ в присутстві металічного цирконія, в температурному інтервалі 700—900 °C. Диференціально-термічним аналізом встановлено, що в температурному інтервалі 350—830 °C відбувається взаємодія між компонентами з утворенням фаз складу LnZrF_{6+x} (Ln — Sm, Eu, Tm, Yb). Кристалічні решітки отриманих сполук подібні до надструктури $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. Для всіх отриманих сполук розраховані параметри кристалічних решіток і зроблено відношення частот полос поглинання ІК-спектрів.

SUMMARY. The interaction of zirconium tetrafluoride with fluorides of lanthanides (samarium, europium, thulium and ytterbium) in mixed oxidation states and with RE trifluorides in the presence of metallic zirconium in a temperature range of 700—900 °C has been studied by chemical, differential thermal and X-ray phase analysis, UV and IR spectroscopy. It has been found by differential thermal analysis that in the temperature range 350—830 °C, an interaction between the components takes place with the formation of LnZrF_{6+x} phases (Ln — Sm, Eu, Tm, Yb). The crystal lattices of the LnZrF_{6+x} compounds obtained are similar to the superstructure of $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. For all the compounds obtained, the lattice parameters have been calculated, and the absorption band frequencies of IR spectra have been assigned.

1. Бабицына А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 87—92.
2. Бабицына А.А., Емельянова Т.А. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**, № 9. -С. 1587—1589.
3. Раков Э.Г. // Там же. -1991. -**36**, № 4. -С. 828—838.
4. Халилов В.Д., Богданов В.Л. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1991. -**36**, № 5. -С. 593—602.
5. Phebus B., Getman B., Kiley Sh. et al. // Solid State Ionics. -2005. -**176**. -P. 2631—2638.
6. Stezowski John J., Eick Harry A. // J. Inorg. Chem. -1970. -№ 9. -P. 1102—1105.
7. Catalano E., Bedford R.G., Silveira V.G. // J. Phys. Chem. Solids. -1969. -№ 30. -P. 1613—1627.
8. de MM. Marcel Poulain et Jacques, presentee par M. Georges Chaudron. // C.R. Acad. Sci. Paris, t. 271 (5 octobre 1970). -P. 822—824. -Ser. C.
9. Компаниченко Н.М., Савчук Р.Н., Файдюк Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 3. -С. 461—466.
10. Greis O. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -**430**. -S. 175—198.
11. Greis O., Petzel T. // Ibid. -1977. -**434**. -S. 89—94.
12. Іваненко О.П., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. та ін. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7–8. -С. 83—88.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 577.37: 541.49

Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) С МОДЕЛЬНЫМИ КЛЕТОЧНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Рассмотрено взаимодействие карбоксилатных комплексов d^8 - и d^{10} -металлов первого переходного ряда с модельными клеточными мембранами. Определены частицы, способные проникать через липидный матрикс мембраны. В ходе исследований охарактеризована роль центрального атома комплексной частицы и лиганда при взаимодействии с мембраной. Показана зависимость между липофильностью изучаемого комплекса и его способностью проникать сквозь липидный бислой. Предложен возможный механизм взаимодействия комплексных ионов с модельной мембраной.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексообразующие свойства присущи всем карбоновым кислотам, начиная с низших аналогов монокарбоновых кислот — муравьиной и уксусной — и заканчивая высшими карбоновыми кислотами.

Жирные кислоты интенсивно продуцируются организмами в процессе метаболизма и являются конечным продуктом окисления других классов органических соединений [1]. Кроме того, они являются компонентами живой материи, входя в состав жиров, эфирных масел, восков, смол. Основной источник жирных кислот в живом организме — расщепление жиров, при этом могут образовываться такие кислоты, как уксусная, пропионовая, масляная и т.д. Также давно и достаточно широко карбоновые кислоты и их производные (эфиры и соли) используют в медицинской практике и фармакологии [2].

Известно, что организм человека на 3 % сос-

тоит из металлов [3]. И хотя 69 металлов присутствуют в клетках в разных количествах, все они играют важную роль в процессах, протекающих в организме. Металлсодержащие соединения входят в состав ферментов, регулирующих скорость протекания жизненно важных процессов, способствуют сохранению равновесия в клетках. Поэтому взаимодействие карбоновых кислот и ионов металлов является неотъемлемым элементом процессов, происходящих в живых организмах.

В качестве исходных соединений для создания модельных комплексов нами выбраны три простейшие водорастворимые монокарбоновые кислоты — муравьиная, уксусная и пропионовая. Именно эти кислоты, являясь частями биомолекул, входят в состав практически всех живых организмов. Изучение взаимодействия данного ряда кислот и ионов металлов будет представлять интерес с точки зрения моделирования процессов, связанных

© Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко, 2010