

Це ще раз підтверджує, що обмінна взаємодія між йонами міді (II) вздовж полімерного ланцюга є дуже слабкою.

Спроби описати магнітну поведінку за допомогою моделі Боннера–Фішера [7] для одновимірних полімерів виявилися безуспішними і були відкладені, оскільки кривизна залежностей магнітної сприйнятливості та добутку χT від температури для даної сполуки є відмінними від характерних для систем, що підпорядковуються згаданий моделі.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що при взаємодії 2-пиколингідроксамової кислоти з солями міді (II) в водних розчинах відбувається гідролітичне розщеплення гідроксамових груп до карбоксилатних з утворенням координованих аніонів пиколинової кислоти (*o*-Pica). По даним рентгеноструктурного аналізу і криомагнетохімічного дослідження, продукт гідролізу складу $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ має будову координаційного полімера, в якому спостерігається слабе антиферромагнітне взаємодія між йонами міді (II), опосередковане через удлинненні аксиальні контакти.

SUMMARY. Reaction of 2-picolinehydroxamic acid with copper (II) salts in aqueous solution was shown to proceed with consequent hydrolytic decomposition of the hydroxamic groups to carboxylic with formation of the

coordinated anions of 2-picolinic acid (*o*-Pica). According to X-ray single crystal analysis and cryomagnetochemical measurements results, the product of hydrolysis of composition $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ is the coordination polymer in which a weak antiferromagnetic interaction between the copper (II) ions mediated by the elongated axial contacts Cu–O (carboxylate) is observed.

1. Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С. Гидроксамовые кислоты. -М: Наука, 1989.
2. Chemistry and biology of hydroxamic acids / Ed. H. Kehl H. -New York: Karger, 1982.
3. Gumienna-Kontecka E., Golenya I.A., Dudarenko N.M. et al. // New J. Chem. -2007. -**31**, № 10. -P. 1798—1805.
4. Фрицький І.О., Дударенко М.М., Єфетова О.П. та ін. // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 144—147.
5. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. -Chichester: Wiley, 1994.
6. Hynes J.B. // Med. Chem. -1970. -**13**, № 8. -P. 1235—1237.
7. Kahn O. Molecular Magnetism. -New York: VCH, 1994.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
9. Segla P., Jamnicky M., Koman M. et al. // Polyhedron. -1998. -**17**, № 25–26. -P. 4525—4533.
10. Du M., Bu X.-H., Shionoya M., Shiro M. // J. Mol. Struct. -2002. -**607**, № 2–3. -P 155—161.
11. Faure R., Loiseleur H., Thomas-David G. // Acta Crystallogr., Sect. B. -1973. -**29**, № 9. -P. 1890—1893.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.02.2010

УДК 54-386 : 546.711:546.73:546.74:546.56:546.47

Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, А.О. Гудима

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НОВОГО ФОСФОРВМІСНОГО КОМПЛЕКСОНУ З 3d-МЕТАЛАМИ

Вперше синтезовано новий, не описаний у літературі комплексон — фосфометиламіноянтарну кислоту (phmas) з DL-аспарагінової і йодметилфосфонової кислот. Методом рН-потенціометричного титрування досліджено кислотні властивості комплексону та процеси комплексоутворення в еквімолярних системах phmas з 3d-металами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). За одержаними результатами встановлено утворення комплексних форм різного протонного складу, розраховано константи стійкості комплексів та побудовано діаграми розподілу комплексних форм. У комплексах складу ML збільшення констант стійкості порівняно з протонуваними комплексами MH_nL ($n=0-3$) пов'язане з формуванням додаткових хелатних циклів за рахунок нових зв'язків йонів металу з атомом азоту phmas.

ВСТУП. Одним із напрямків сучасної координаційної хімії є створення нових сполук, яким при-

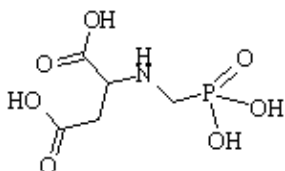
таманна біологічна активність. Представниками таких біологічно-активних сполук є комплексони

© Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, А.О. Гудима, 2010

та комплексонати металів [1, 2]. Відомо, що етилендіаміндіантарна кислота, яка містить у складі молекули фрагменти янтарної та аспарагінової кислот, і комплекси 3*d*-металів на її основі проявляють фізіологічну дію (є біологічно активними речовинами) та використовуються в рослинництві, тваринництві і медицині [3—5]. Водночас відомо, що комплекси, що містять фосфонові групи, також являються біологічно активними сполуками та відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності живих організмів [6]. Яскравим представником фосфорвмісних комплексонів є оксіетилідендифосфонова кислота, що є регулятором росту, має антимікробні та антивірусні властивості [1].

Можливість об'єднання в одній молекулі ліганду різних за своєю хімічною природою функціональних груп (карбоксильних, фосфонових та аміногруп) дозволяє одержати нову сполуку з рядом унікальних властивостей.

Метою даної роботи є синтез, дослідження властивостей та вивчення комплексоутворення з біологічно активними мікроелементами (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) нового фосфорвмісного комплексу фосфометиламіноянтарної кислоти (phmas, H₄L):



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для вивчення процесів комплексоутворення у системах M : phmas = 1:1 (M = Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) використано водні розчини нітратів і сульфатів відповідних 3*d*-металів кваліфікації х.ч. Точну концентрацію йонів металів визначено методом комплексонометричного титрування [7]. Робочі розчини phmas готували по точно взятій наважці. рН вимірювали з допомогою рН-метра 150-МА, точність визначення — ± 0.05. Потенціометричне титрування проводили розчином NaOH (C_{NaOH} = 0.1 моль/дм³) при 20 °С та постійній йонній силі 0.1 (NaNO₃).

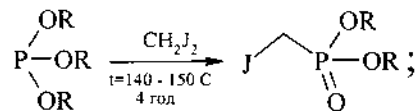
Вміст Н, С, N встановлено на СНN-аналізаторі за стандартними методиками. Вміст фосфору визначали методом гравіметрії. ЯМР-дослідження на ядрах ³¹P, ¹³C, ¹H проводили на приладі Avance 400 фірми Bruker.

Вперше синтезовано не описаний раніше в

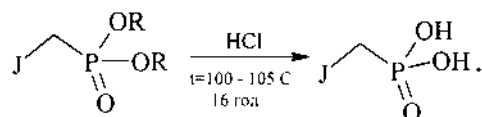
літературі комплексон (фосфометиламіноянтарну кислоту), який містить в своєму складі фрагменти аспарагінової та метилфосфонової кислот. В основі синтезу покладено реакцію N-алкілювання молекули аспарагінової кислоти електрофільним агентом — йодметилфосфоновою кислотою, оскільки відповідний естер виявився непридатним для алкілювання.

Спочатку одержували фосфорилуючий агент — йодметилфосфонову кислоту, синтез якої проходить в 2 стадії:

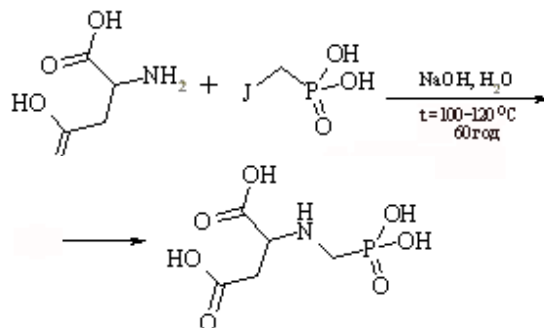
1) діізопропіловий ефір йодметилфосфонової кислоти синтезували за реакцією Арбузова нагріванням еквімолярної суміші триізопропілфосфіта (RO)₃P і йодистого метилену CH₂I₂ у струмені аргону для видалення утворюваного йодистого ізопропілу. Продукт реакції переганяли у вакуумі, збираючи фракцію з *t*_{кип} = 72—74 °С / 0.02 мм. рт. ст.:



2) йодметилфосфонову кислоту одержували кислотним гідролізом діізопропілового ефіру йодметилфосфонової кислоти (кип'ятіння з чотирьохкратним надлишком HCl (1:1) протягом 10 год):

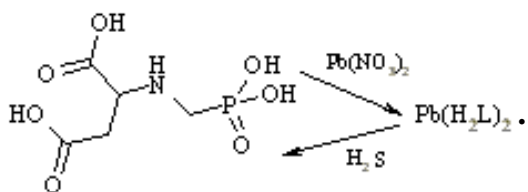


Синтез фосфометиламіноянтарної кислоти проводили, нагріваючи суміш DL-аспарагінової і йодметилфосфонової кислот у сильнолужному середовищі (рН 11—12). Хід реакції контролювали по ЯМР ³¹P до зникнення сигналу натрієвої солі йодметилфосфонової кислоти (δ_P = 12 м.ч., триплет ³J_{HP} = 7.6 Гц):



Очищення phmas після видалення натрієвих

солей з підкисленого розчину проводили шляхом обробки відфільтрованого розчину надлишком насиченого розчину $Pb(NO_3)_2$ з одержанням осаду білої дрібнокристалічної свинцевої солі комплексу аналогічно описаному в роботі [8]. Далі суспензію свинцевої солі у воді насичували струмом газоподібного сірководню для кількісного видалення чорного осаду сульфиду свинцю. Прозорий водний розчин після фільтрування упарювали в вакуумі при 60–70 °С до утворення поруватої склоподібної маси чистого комплексу:



Одержану сполуку $phmas$ ідентифікували за даними хімічного аналізу та ЯМР (^{13}C , 1H) (рис. 1, а, б).

Знайдено: N 6.11; C 26.42; H 4.46; P 13.60. $C_5H_{10}NO_7P$. Розраховано: N 6.17; C 26.44; H 4.461; P 13.64.

В спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 1, а) в області сильних полів (33–59 м.ч.) розташовані сигнали аліфатичних атомів вуглецю. В слабкому полі (171–173 м.ч.) зафіксовано 2 сигнали нерівноцінних карбоксильних груп: $-COOH$ і ацетатна $-CH_2COOH$ відповідно.

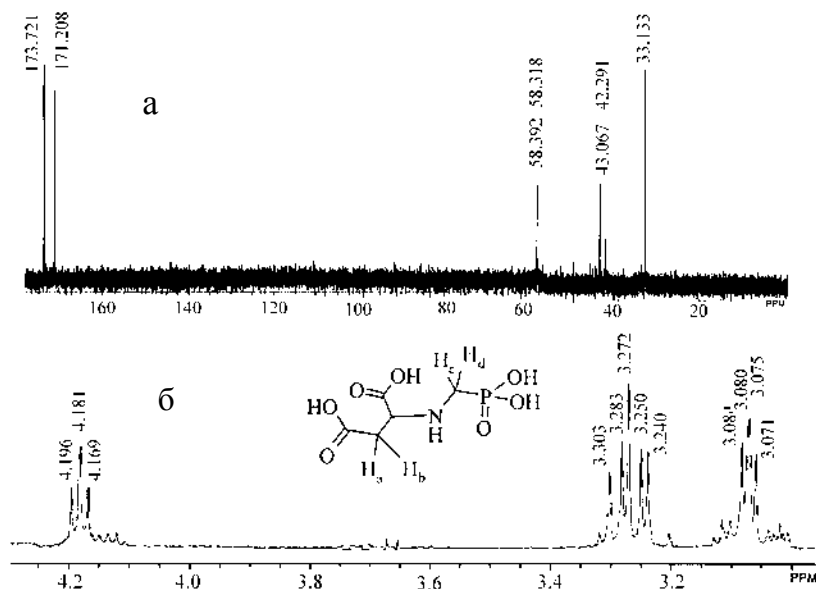
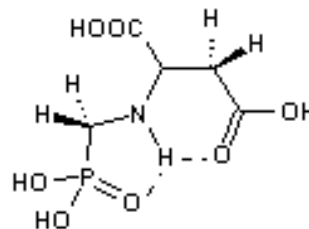


Рис. 1. Спектр ЯМР фосфометиласпартової кислоти: а — ^{13}C ; б — 1H .

Спектри 1H $phmas$ (рис. 1, б) набагато складніші очікуваного спектру першого порядку (дублет $-CH_2COOH$, триплет $-CH-$, дублет метилфосфонової $-CH_2P$). Вони свідчать про нееквівалентність всіх протонів у молекулі $phmas$, що проявляється у вигляді двох спінових систем: АВХ для CH_2P -групи і АВМ — для $CHCH_2$ -фрагменту аспарагінової кислоти. В спектрі ЯМР 1H $phmas$ спостерігається псевдо-триплет $-CH-N$ (4.15–4.20 м.ч.) і два складних мультиплети: $-CH_2P$ (3.20–3.35 м.ч.); $-CH_2COOH$ (3.05–3.15 м.ч.).

Нерівноцінність всіх протонів у молекулі можна пояснити утворенням внутрішньо- і міжмолекулярних водневих зв'язків з реалізацією міцних 5- і 6-членних хелатних циклів, в яких нееквівалентні протони по-різному розташовані відносно циклів в аксіальних і екваторіальних положеннях:



Дослідження кислотних властивостей $phmas$ проводилося методом рН-потенціометрії. При розчиненні $phmas$ у воді вихідне значення рН становило 3.42, тому кислотні властивості в сильно-кислій області досліджували окремо шляхом ацидометричного титрування ($C_{HCl}=0.1$ н.).

На кривій титрування $phmas$ розчином $NaOH$ (рис. 2, крива 1) спостерігаються два стрибки рН при додованні 1 і 2 екв. $NaOH$ і три буферні області дисоціації протонів. Перший стрибок рН має розмитий вигляд і відповідає дисоціації двох кислотних груп, які мають близькі значення констант дисоціації, другий, більш виражений стрибок рН, — дисоціації останньої протонірованої групи, а саме бетаїнового протону аміногрупи.

Визначення констант дисоціації $phmas$ за даними потенціометричного титрування прямим методом розрахунку неможливо, оскільки рК кислих протонів фосфонової і карбоксильних груп відрізня-

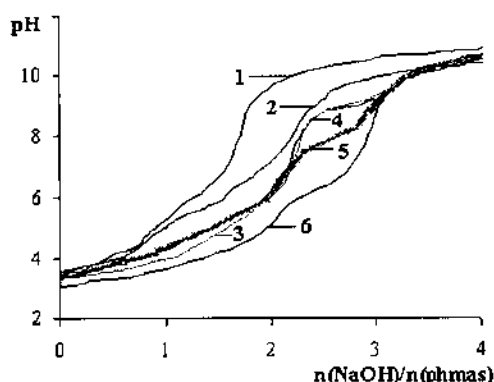


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування 3d-металів з phmas ($M : phmas = 1:1$, $C_{phmas} = 10^{-3}$ моль/дм³): 1 – phmas; 2 – Mn(II)—phmas; 3 – Co(II)—phmas; 4 – Ni(II)—phmas; 5 – Zn(II)—phmas; 6 – Cu(II)—phmas.

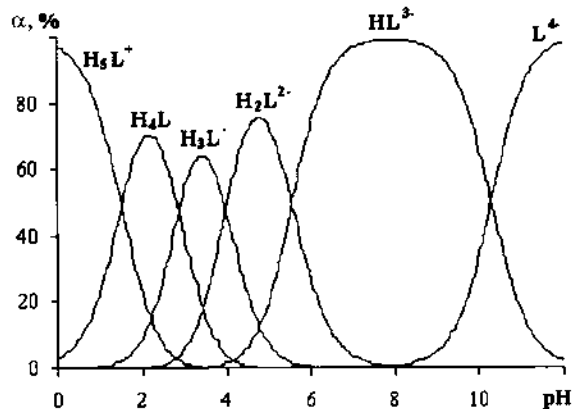


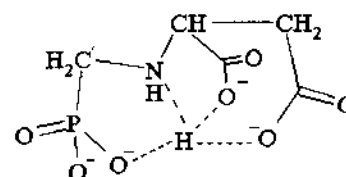
Рис. 3. Діаграма розподілу дисоційованих форм phmas у залежності від рН розчину.

ються менше, ніж на 2.8 порядку. Тому $pK_{дис}$ були розраховані двома незалежними методами — методом Нойеса [9] і графічним методом Шварценбаха [10] (табл. 1).

На основі одержаних значень констант дисоціації була побудована діаграма процентного розподілу дисоційованих форм phmas у залежності від рН розчину (рис. 3).

У сильнокислому середовищі (рН 0—3) молекула phmas існує у катіонній формі H_5L^+ , яка містить протоновану аміногрупу. В області рН 0—4.5 молекула комплексу має цвіттер-йонну будову з позитивним зарядом на амонійному вузлі і негативним на фосфоновій групі. Подіб-

на будова характерна для всіх аміноалкілкарбонних і амінофосфонових кислот [11]. Підвищення рН приводить до подальшої ступінчастої дисоціації phmas з утворенням форм H_3L^- (рН 1—6) і H_2L^{2-} (рН 2.5—7.5). Слід зазначити, що при рН 6—11 у розчині домінує HL^{3-} -форма ліганду, яка, ймовірно, має звернуту конформацію і здатна утворювати стійкі 5- і 6-членні цикли за рахунок лабільного протону і є найбільш придатною для комплексоутворення:



Утворення повністю депротонованої форми phmas відбувається при рН > 8.

Дослідження процесів комплексоутворення фосфометиламіноянтарної кислоти з 3d-металами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) проводили методом рН-потенціометричного титрування (рис. 2, криві 2—6 відповідно).

Криві титрування еквімолярних систем $M-phmas$ значно відрізняються від кривої титрування чистого ліганду. Так, у першій буферній області ($0 < a < 1$, де $a = n(NaOH)/n(phmas)$) криві титрування комплексів знаходяться в більш кислій області рН відносно кривої титрування phmas, що, ймовірно, пов'язане з утворенням комплексів складу MH_nL ($n = 0-3$).

Форми кривих титрування іонів кобальту, нікелю і цинку з phmas (рис. 2, криві 3—5) мають однаковий вигляд: розмитий стрибок рН при $1 < a < 2$ і два чітких стрибки титрування в області $2 < a < 4$. Остання буферна область відповідає утво-

Т а б л и ц я 1

Значення констант дисоціації фосфометиламіноянтарної кислоти

рК	Метод Нойеса		Графічний метод Шварценбаха	
	10^{-3} М	10^{-2} М	10^{-3} М	10^{-2} М
$pK_1(O_1P)$	1.49 ± 0.03	1.50 ± 0.03	1.56 ± 0.04	1.47 ± 0.04
$pK_2(COO)$	2.82 ± 0.05	2.86 ± 0.04	2.93 ± 0.04	2.87 ± 0.05
$pK_3(COO)$	3.99 ± 0.07	3.85 ± 0.05	3.74 ± 0.05	3.94 ± 0.04
$pK_4(O_2P)$	5.58 ± 0.04	5.49 ± 0.03	5.38 ± 0.04	5.15 ± 0.06
$pK_5(N)$	10.24 ± 0.06	10.29 ± 0.07	10.56 ± 0.05	10.18 ± 0.05

ренню депротонуваних комплексів, в яких присутній зв'язок М–N. Більш чіткий перегин при $2 < a < 4$ для системи Zn—pHmas, вірогідно, пов'язаний з утворенням комплексів з мінімальним викривленням октаедричної будови.

Найбільш виражено проходить комплексоутворення для системи Cu^{2+} —pHmas (рис. 2, крива б). Крива титрування йонів міді з pHmas має два чітких стрибки рН, зміщених у більш кислу область рН порівняно з іншими системами M^{2+} —pHmas, тобто мідь утворює більш стійкі комплексоанти, внаслідок більшої спорідненості міді до атома азоту порівняно з іншими 3d-металами.

Різко відрізняється від усіх досліджуваних систем комплексоутворення йонів марганцю з pHmas (рис. 2, крива 2). Процеси комплексоутворення в даній системі проходять найбільш слабо — крива титрування системи Mn^{2+} —pHmas має нечіткий стрибок титрування ($0 < a < 2$) і один більш виражений при $2 < a < 4$. Слід зазначити, що при дисоціації бетаїнового протону NH^+ -групи не зафіксовано перегину на кривій титрування системи Mn^{2+} —pHmas, що може свідчити про досить слабкий зв'язок Mn–N у марганцевих комплексах.

Загалом, для всіх досліджуваних систем найбільш повно процес комплексоутворення проходить в області $\text{pH} > 4$, в якій утворюються ди- та монопротонувани комплекси.

Аналіз кривих титрування розчинів систем M^{2+} : pHmas = 1:1 показує, що кількість NaOH, яка витрачається на титрування ($a=4$), не можна пояснити утворенням лише по-різному протонуваних комплексів, оскільки в цьому випадку необхідно, щоб a дорівнювало 3. Це може бути пов'язане з утворенням у лужному середовищі також гідроксокомплексів можливого складу: $[\text{M}(\text{HL})(\text{OH})]^{2-}$, $[\text{M}(\text{HL})(\text{OH})_2]^{3-}$, $[\text{M}(\text{L})(\text{OH})]^{3-}$, $[\text{M}(\text{L})(\text{OH})_2]^{4-}$.

Розрахунок констант стійкості всіх комплексних форм у розчинах для еквімолярних систем M —pHmas здійснювали за допомогою математичної програми CLINP 2.1 [12] (табл. 2).

З табл. 2 видно, що pHmas утворює з досліджуваними 3d-металами достатньо стійкі, по-різному протонувани комплекси. Слід зазначити, що стійкість більш протонуваних комплексів значно нижча, ніж депротонуваних. Це пов'язано з утворенням додаткових зв'язків центрального атома з донорними групами ліганду при їх послідовній дисоціації. В протонуваних аніонах комплексів зв'язок з йоном металу здійснюється з атома-

Т а б л и ц я 2

Значення логарифмів констант стійкості комплексонатів 3d-металів з pHmas

Форма комплексу	Катіон				
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
MH_2L	4.86	4.31	7.04	5.24	3.72
MHL	10.87	10.14	13.36	11.09	9.15
ML	18.60	18.33	22.25	19.32	16.59

ми кисню депротонуваних фосфонових і карбоксильних груп. Різке збільшення стійкості нормальних комплексонатів відносно протонуваних пов'язане з координуванням центральним атомом аміногрупи комплекону з утворенням додаткових хелатних циклів. Тобто при підвищенні рН розчинів збільшується реалізована дентатність ліганду по мірі зменшення ступеня його протонування до насичення координаційної ємності центрального атома. Близькі значення констант стійкості комплексів металів свідчать про однакову будову їх внутрішньої координаційної сфери.

На основі розрахованих значень $\lg K_{\text{ст}}$ були побудовані діаграми розподілу комплексних форм у розчині для еквімолярних систем M^{2+} —pHmas. На рис. 4 представлені діаграми розподілу комплексних форм для систем Mn^{2+} —pHmas і Cu^{2+} —pHmas.

З діаграм видно, що pHmas утворює з досліджуваними йонами металів по-різному протонувани комплекси в широкому інтервалі рН, області існування яких значною мірою перекриваються між собою.

При збільшенні рН розчинів проходить послідовне утворення менш протонуваних форм комплексів за схемою: MnH_3L (рН 3—7) \rightarrow MnH_2L (рН 3—9) \rightarrow MnHL (рН 3—10.5) \rightarrow MnL (рН > 5.5) \rightarrow $\text{Mn}(\text{OH})\text{L}$ (рН > 9.5).

У системі Cu : pHmas = 1:1 (рис. 4, б) області існування три- та дипротонуваних форм комплексів зміщені в більш кислу область, а також зафіксовано утворення димерних форм комплексу $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ (рН 3—9). Моно- та дипротонувани комплекси існують у більш широкому інтервалі рН, за рахунок цього в системі Cu —pHmas не зафіксовано утворення значної кількості гідроксокомплексу.

Як видно з табл. 2, практично всім досліджу-

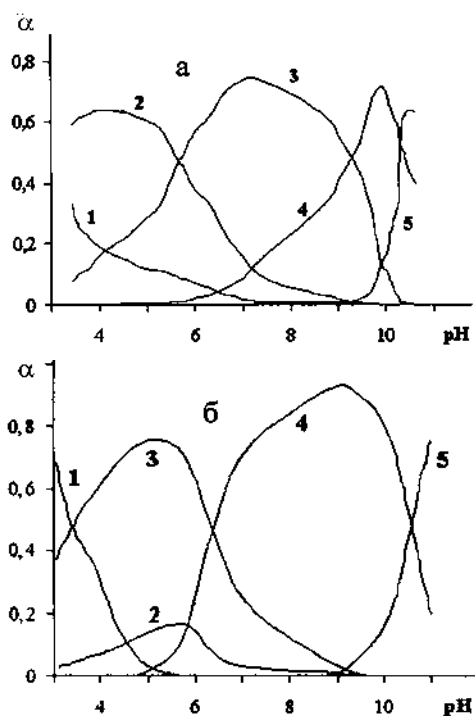


Рис. 4. Діаграма розподілу комплексних форм у системах M^{2+} — $phmas$ ($C_{M(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) у залежності від рН розчину. а — Mn^{2+} : $phmas = 1:1$: 1 — MnH_3L ; 2 — MnH_2L ; 3 — $MnHL$; 4 — MnL ; 5 — $Mn(OH)L$; б — Cu^{2+} : $phmas = 1:1$: 1 — CuH_3L ; 2 — $Cu_2(H_2L)_2$; 3 — CuH_2L ; 4 — $CuHL$; 5 — CuL .

ваним комплексним формам притаманний єдиний порядок зміни стійкості комплексонатів. Максимальне значення констант стійкості комплексів спостерігається для йона міді, мінімальне — для йона марганцю.

Очевидно, що по мірі формування $3d$ -оболонки та зменшення йонного радіусу відбувається зміцнення зв'язків метал—ліганд і в першу чергу $M-N$, а у йонів міді за рахунок ефекту Яна—Теллера виникає сильне викривлення октаедричної структури і тому реалізується можливість більш ефективної координації йона міді функціональними групами комплексону, особливо аміногрупи, внаслідок більшої спорідненості міді до атома азоту [13].

Менше значення констант стійкості комплексів цинку відносно міді пов'язано з тим, що йон цинку має заповнений d -підрівень і викривлення октаедричної структури комплексів цинку буде мінімальним, що зменшує додаткові можливості стабілізації координаційного поліедру.

З одержаних результатів випливає, що фосфонометиламіноянтарна кислота проявляє добре виражені комплексоутворюючі властивості в широкому інтервалі рН і утворює стійкі комплекси з досліджуваними $3d$ -металами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

РЕЗЮМЕ. Впервые синтезирован новый, не описанный в литературе комплексон — фосфонометиламиноянтарная кислота на основе DL-аспарагиновой и иодметилфосфоновой кислот. Методом рН-потенциометрического титрования исследованы кислотные свойства комплексона и процессы комплексообразования в эквимолярных системах $phmas$ с $3d$ -металлами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). По полученным результатам установлено образование комплексных форм различного протонного состава, рассчитаны константы устойчивости комплексов и построены диаграммы распределения комплексных форм. В комплексах состава ML увеличение констант устойчивости по сравнению с протонированными комплексами MH_nL ($n = 0-3$) связано с формированием дополнительных хелатных циклов за счет связи ионов металла с атомом азота $phmas$.

SUMMARY. New complexone bearing different donor groups — phosphonomethylaminosuccinic acid was prepared starting from DL-aspartic and iodmethylphosphonic acids. The acid properties of complexone and complexes formation processes in equimolar systems $phmas$ with $3d$ -metals (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) were investigated by pH-potentiometric methods. Formation of different protonated complexes have been established by experimental data. Stability constants of complexes have been calculated and their distribution diagrams are presented. Increased stability of deprotonated complexes ML compared to protonated species MH_nL ($n = 0-3$) is rationalized in terms of formation of additional chelate rings due to extra-bonding of metal ions to nitrogen atom of $phmas$.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
2. Сейфуліна І.Й., Марцінко О.Е., Песарогло О.Г., Пожарицькій О.П. // Вісн. ОНУ. -2004. -9, вип. 2. -С. 5—13.
3. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцев А.А., Макотрик Т.А. // Хім. промисловість України. -2006. -№ 5. -С. 19—22.
4. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хім. журн. -2001. -67. -№ 7. -С. 24—32.
5. Мартыненко Л.И., Митрофанова Н.Д., Кузьмина Н.П., Ковалева И.Б. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1991. -36. -С. 327(71)—331(75).
6. Биологические аспекты координационной химии / Под ред. К.Б. Яцимирского. -Киев: Наук. думка, 1979.
7. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

8. *Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 12. -Р. 2567—2572.
9. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1978.
10. *Инциди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
11. *Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А.* // Успехи химии. -1990. -**59**, № 7. -С. 1111—1143.
12. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
13. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.М.* Медь. -М.: Наука, 1990.

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

Надійшла 02.03.2010

УДК 544.344.3-546.654.33-34.16

Н.В. Файдюк, В.Е. Сокольський, О.С. Роїк, А.В. Близнюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук
ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ NaF—LiF—LaF₃

Методами диференціально-термічного, рентгенофазового аналізів та ІЧ-спектроскопії досліджено потрійну систему NaF—LiF—LaF₃ та взаємодію між компонентами. Побудовано діаграму стану, що характеризується наявністю евтектики складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14), з температурою плавлення 580 ± 5 °С, перитектики NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) ($T_{пл} = 595 \pm 5$ °С, яка відповідає сполуці NaLaF₄ з інконгруентним характером плавлення).

ВСТУП. Світове наукове співтовариство розробило концепцію розвитку ядерних енергетичних систем нового покоління [1, 2]. Серед можливих технічних рішень ядерні реактори, що працюють на розплавлено-сольових паливних композиціях, є найбільш придатними для створення систем такого ряду, бо характеризуються більш високою екологічною безпекою, не накопичують у відходах довгоживучі радіонукліди, зокрема плутоній, в них можна використовувати як паливо відходи діючих атомних електростанцій [1—3].

Розплавлені суміші фторидів деяких металів (наприклад літію, натрію, цирконію тощо) з великим перетином захвату теплових нейтронів застосовують у таких реакторах в якості носія ядерного палива [4].

Під час роботи цих реакторів у розплавлено-сольовій паливній композиції накопичуються продукти ядерних перетворень, серед яких, зокрема, сполуки *d*- та *f*- елементів [5—7].

Таким чином, в реальних умовах розплавлено-паливна композиція буде багатокомпонентною системою фторидів різних елементів. Необхідною умовою надійної експлуатації реакторів, що працюють на розплавлених фторидних композиціях,

є забезпечення гомогенного стану паливної суміші, в зв'язку з цим дослідження фазових перетворень у багатокомпонентних фторидних системах є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею.

Якщо на сьогодні детально вивчені фазові рівноваги в переважній більшості бінарних фторидних систем [8], то трьохкомпонентні, а тим більше багатокомпонентні фторидні системи практично не вивчені, обмежена інформація про експериментальні дослідження діаграм стану потрійних систем, компоненти яких входять до складу паливної сумішей розплавлених реакторів.

У даному повідомленні приведені результати дослідження діаграми стану потрійної системи NaF—LiF—LaF₃.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Фазові перетворення в системі NaF—LiF—LaF₃ вивчали методом диференціально-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500 в атмосфері аргону. Швидкість нагрівання (охолодження) зразків складала 5—10 град/хв. Рентгенографічні дослідження (РФА) сумішей проводили при кімнатній температурі та в інтервалі температур 100—750 °С на рентгенівських установках