

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии

наименование кафедры

**Синтез и сравнительная характеристика некоторых amino- и
сульфозамещенных салицилатов лантаноидов
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Горячевой Дарьи Петровны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент кафедры, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Т.В. Захарова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2020 г.

Введение

Актуальность работы

Одна из фундаментальных проблем современной химии связана с синтезом, исследованием строения и физико-химических свойств новых молекулярных лигандных систем с целью получения комплексных соединений с полезными для практического использования свойствами, а также с установлением взаимосвязи между структурой лигандов и физико-химическими характеристиками их комплексов с d- и f-металлами, включая РЗЭ [1].

В настоящее время лантаноиды и их соединения находят широкое применение в различных областях науки и техники, причём область их применения постоянно расширяется. Соединения РЗЭ используют в таких отраслях как: металлургия [2], ядерная техника [3], медицина [4] и др. Большое значение получили РЗЭ и их соединения в химической промышленности, например, в производстве пигментов, лаков и красок, а также некоторых взрывчатых веществ, специальных сталей и сплавов, в нефтяной промышленности в качестве катализаторов, легирующих добавок в керамические материалы [5].

Подобный интерес к РЗЭ обусловлен уникальностью электронного строения элементов группы лантаноидов - изолированной f-оболочкой, позволяющей сохранять некоторые оптические и магнитные свойства соответствующих ионов вне зависимости от их окружения. Однако интенсивность электронных переходов, обеспечивающих данные уникальные свойства, в изолированных ионах крайне невелика. Одним из способов ее увеличения является присоединение лигандов к ионам РЗЭ, среди которых особо выделяются карбоновые кислоты и их производные. Положение и сочетание различных функциональных групп в анионах карбоновых кислот позволяет получить разнообразные по составу, строению и свойствам комплексные соединения РЗЭ. В связи с этим, систематические исследования

комплексных соединений РЗЭ с органическими кислотами весьма перспективны для установления закономерностей в изменении свойств в зависимости от природы катиона и лиганда.

Хелатные комплексы редкоземельных элементов характеризуются интенсивной люминесценцией, причем у некоторых из них наблюдается триболоминесценция [6]. Исследования такого явления актуальны как с фундаментальной (преобразование механической энергии в световую), так и с прикладной точки зрения (разработка оптических сенсоров нового поколения для регистрации повреждений в объектах).

Целью настоящего исследования является синтез соединений РЗЭ с производными салициловой кислотой, содержащими amino- и сульфогруппы, и физико-химическая характеристика его свойств.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка обозначений и сокращений, литературного обзора, практической части, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 41 странице, содержит 9 таблиц и 14 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Работа состоит из двух глав. Первая глава ВКР посвящена литературному обзору, в котором рассматривается синтез и физико-химические свойства некоторых amino- и сульфозамещенных салицилатов лантаноидов. А также рассмотрено использование квантовых расчетов для соединений лантаноидов.

Соединения РЗЭ с салициловой кислотой описаны довольно подробно. Большая часть работ посвящена изучению салицилатов в растворе. Известно [7], что РЗЭ образуют с салициловой кислотой нерастворимые слизистые осадки. Из анализа ИК – спектров салицилатов [8] сделан вывод, что в салицилатах сохраняются гидроксильные группы ОН, а связи между атомами лантаноидов и карбоксильными группами имеют неэквивалентный характер,

причем в одной молекуле комплекса могут находиться моно- и бидентатные карбоксильные группы.

Рябчиков и Терентьева установили, что при взаимодействии солей РЗЭ с солями органических кислот выпадают трудно растворимые в воде осадки, которые при дальнейшем добавлении осадителя растворяются [9]. Такое наблюдается преимущественно при взаимодействии с элементами цериевой подгруппы, а с элементами иттриевой подгруппы предварительного осадка не образуется, при добавлении избытка реагента имеет место комплексообразование.

Введение в карбоновую кислоту гидроксильных групп делает более прочными комплексные соединения. Салициловая кислота образует с РЗЭ нерастворимые слизистые осадки, трудно фильтрующиеся, в частности неизвестного состава.

Определена зависимость молекулярной электропроводности салицилатов РЗЭ от разбавления и по этим данным рассчитаны последовательные константы устойчивости комплексов $\text{Ln}(\text{HL})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{HL})_2^+$, $\text{Ln}(\text{HL})_3$, где HL – анион салициловой кислоты, значения логарифмов констант устойчивости которых имеют величины 2,22 – 2,82; 1,74 – 2,35 и 1,26 – 1,89 соответственно [10]. Изучена растворимость салицилатов РЗЭ в воде и в растворах салицилата натрия различных концентраций. Растворимость в воде растет по ряду лантан – иттербий, достигает величины 10^{-3} и 10^{-2} моль/л и уменьшается с увеличением концентрации салицилата натрия [16]. Потенциометрическим титрованием щелочью перхлоратов РЗЭ в присутствии эквимолярного количества салицилата натрия показано образование малорастворимых основных салицилатов состава $\text{LnOH}(\text{HL})_2$ и $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{HL})$. Основные салицилаты были получены препаративным методом для лантана, неодима, самария и иттрия [8].

Методом pH – потенциометрического титрования было исследовано комплексообразование одиннадцати РЗЭ с салициловой кислотой в 99,90%

метаноле [11]. Титрование проводилось при 25°C, ионной силе 0,1 (NaCl) и соотношениях концентраций металла и лиганда 1:1, 1:2, 1:3, 1:10. Было установлено, что салициловая кислота дает с РЗЭ комплексы состава $\text{Ln}(\text{HL})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{HL})_2^+$, $\text{Ln}(\text{HL})_3$. Отмечено, что устойчивость комплексов возрастает с увеличением атомного номера РЗЭ. Логарифмы последовательных констант устойчивости соответственно равны 5,26 – 6,27; 4,28 – 5,11; 3,11 – 3,79.

Методами рентгенофазового анализа, ИК- и КР-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа исследовано осаждение салицилата висмута из его нитратных растворов, а также взаимодействие тригидрата пентанитрата тригидрокси-пентаокси-гексависмута (III) $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с растворами салицилата натрия и салициловой кислоты. Исследована зависимость скорости обмена нитрат-ионов на салицилат-ионы от температуры и pH среды. Определены условия образования оксид-салицилата висмута (III) состава $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}$ при осаждении из нитратных растворов, а также по реакции твердое - раствор. Для использования в качестве лекарственной субстанции противоязвенных и антидиарейных препаратов показана целесообразность синтеза данного соединения высокой чистоты взаимодействием $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с раствором салициловой кислоты. [12].

Во второй главе описаны синтез соединений некоторых амино- и сульфозамещенных салицилатов лантаноидов, рассмотрены рентгенографический, термогравиметрический, ИК-спектроскопический анализы.

Синтез всех комплексов лантаноидов проводили при комнатной температуре. Для получения 3-амино-5-сульфосалицилатов лантаноидов к насыщенному раствору 3-амино-5-сульфосалициловой кислоты добавлялся водный раствор соответствующего карбоната РЗЭ. После этого раствор поместили в темное место для кристаллизации на несколько суток. Контроль pH осуществлялся с помощью индикаторной бумаги. Кислотность среды после

филтрации составила 6. Раствор с образовавшимися кристаллами отфильтровали, а фильтрат упаривали на водяной бане. Кристаллы сушили до воздушно-сухого состояния.

Для синтеза 5-амино- и 4-аминосалицилатов предварительно получали натриевые соли 5-аминосалициловой и 4-аминосалициловой кислот. Для этого к определенным навескам кислот добавляли некоторое количество NaOH, а к карбонатам РЗЭ добавили H_2SO_4 для растворения. Далее растворы смешали и оставили в течение 2-3 суток для кристаллизации. Раствор с образовавшимися кристаллами отфильтровали, а фильтрат упаривали на водяной бане. Кристаллы сушили до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре

После высушивания полученные вещества исследовали методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов.

Рентгенографические способы исследования позволяют установить наличие преимущественной ориентировки зерен в поликристаллическом материале, качественно определить типы текстуры, а также количественно описать статистическое рассеяние ориентировок зерен с помощью количественного анализа распределения дифрагированных лучей в пространстве и построения полюсных фигур [13].

Для оценки термической устойчивости полученных соединений, а также уточнения данных о составе их координационных сфер, использовали метод термогравиметрического анализа.

Термический анализ применяется для изучения свойств вещества и процессов, протекающих в нем при нагревании и охлаждении по заданной программе; он проводится с помощью специальной аппаратуры, и основным его техническим результатом являются термические кривые – термограммы, которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого объекта [14].

Самым распространенным и основным методом термического анализа является дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет выявить и исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим это изменения.

С целью получения информации о строении 5-аминосалицилата Tb и характере связи металла с кислородом был снят и изучен спектр поглощения данного соединения. Результаты ИК-спектроскопического анализа полученного вещества показали наличие полос, соответствующих колебаниям связей C=C, группы O-H, а также аминогруппы NH₂.

С помощью квантово-химического исследования можно сделать вывод, что рассчитана наиболее вероятная структура и оценена стабильность комплексов лантаноидов с 5-аминосалициловой и 3-амино-5-сульфосалициловой кислотами.

В заключении представлены основные выводы и результаты.

Заключение

1. Получены 3-амино-5-сульфосалицилаты неодима, самария, тербия, 5-аминосалицилаты неодима, самария, тербия, 4-аминосалицилаты неодима, самария и тербия.
2. Все полученные соединения являются индивидуальными кристаллическими веществами. Соединения одной группы изоструктурны между собой.
3. Все полученные соединения являются малорастворимыми веществами. С повышением температуры растворимость увеличивается незначительно.
4. Конечным продуктом термоллиза по данным рентгенографического анализа является смесь оксидов Tb₇O₁₂ и Tb₂O₃ и оксосульфата тербия Tb₂O₂SO₄. Ввиду существенного экзотермического эффекта в области 690 – 800 °С, соответствующего интервалу сгорания сажи в выхлопах

дизельного топлива, полученное соединение имеет потенциал в качестве антидымной присадки.

5. Рассчитана наиболее вероятная структура и оценена стабильность комплексов лантаноидов с 5-аминосалициловой и 3-амино-5-сульфосалициловой кислотами.

Список используемых источников

1. Синтезы соединений редкоземельных элементов / В. А. Батырева [и др.] // Издательство Томского университета. - 1983.- Ч.1.- С.3 С.121.
2. Наумов, А. В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов// Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008.- № 1.- С. 22–31.
3. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины /В. М. Ажажа [и др.] // -2008.- № 1.- С.195-201.
4. Получение модифицированных лантаном природных цеолитов - потенциальных стимуляторов регенерации живых тканей / Н. М. Кожевникова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. -2009.- №9. - С. 207-211.
5. Guanming Q. et al. Application of Rare Earths in Advanced Ceramic Materials // Journal of Rare Earths. 2007. Vol. 2. p.281
6. Кристаллическая структура и триболоминесценция centrosymmetric комплекса $[Eu(NO_3)_3(GMFA)_3]$ / Б. В. Буквецкий [и др.] // Журн. структ. химии. – 2010. – Т. 51. № 6. – С.1200–1205.
7. Ермоленко В.И. Изучение салицилатов некоторых редкоземельных элементов // Автореф.дис.-Киев.- 1960. - С. 12.
8. Lewandowska M., Janowski A., Lewandowski W. Spectroscopic investigation of lanthanide complexes with salicylic acid // Can. J. Spectrosc. – 1984. – Vol.29. - № 4.-P.87-92
9. Рябчиков, Д. И. О комплексообразовании РЗЭ/ Д. И. Рябчиков,Е.А. Терентьева // Изв. АН СССР Сер. Химия.- 1949.- №1- С. 44-45.

10. Ермоленко, В. И. Растворимость и произведение растворимости салицилатов редкоземельных элементов /В. И. Ермоленко, С. А. Шевченко // Редкоземельные элементы. – М: Изд. АН СССР. - 1963.- С.107-112.
11. Батяев, И. М. Об устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов с салициловой кислотой в 99.90% метаноле / И. М. Батяев, Н. Л. Пузанкова // Ж.неорган.химии. – 1973. – Т.18. - №4.- С.981-984.
12. Тимакова, Е. В. Получение оксид-салицилата висмута (III) из его нитратных растворов для медицинских целей/ Е. В. Тимакова, Ю. М. Юхин, Т. А. Удалова // Химия в интересах устойчивого развития - 2009.- №3- С.24.
13. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков // Издательство «Металлургия» -Москва -1970.- С.169.
14. Хабас, Т.А. Термогравиметрический метод анализа силикатных материалов /Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, Е. Ю. Егорова // -2007.- С.3.