

На правах рукописи

СТЕБЛЕВСКАЯ НАДЕЖДА ИВАНОВНА

**ЭКСТРАКЦИОННАЯ ХИМИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Владивосток – 2010

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук

**Научный консультант:** доктор химических наук,  
профессор Медков Михаил Азарьевич

**Официальные оппоненты:** член-корреспондент РАН  
Авраменко Валентин Александрович  
д.х.н., профессор  
Степанов Сергей Илларионович  
д.х.н., профессор  
Юхин Юрий Михайлович

**Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии РАН  
им. Н.С. Курнакова

Защита состоится « 20 » сентября 2010 г. в 10 часов на заседании  
Диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного  
отделения РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия  
Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Дальневосточного отделения РАН

Автореферат разослан «   » августа 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

**Актуальность темы.** Неослабевающий интерес к РЗЭ и их соединениям обусловлен разнообразием их свойств и расширением сферы практического применения. Комплексные соединения РЗЭ, в частности, европия и тербия, с моно- и полидентатными лигандами, благодаря наличию у них уникальных люминесцентных и фотохимических свойств, используются в качестве новых оптических, в том числе светотрансформирующих, электролюминесцентных и других материалов. В свою очередь, функциональные материалы на основе оксидов РЗЭ и смешанных оксидов РЗЭ, железа, марганца, висмута, кремния, циркония и ряда благородных металлов находят применение в качестве адгезионно-защитных покрытий, оптических процессоров, волноводов, люминофоров, мультиферроиков, катализаторов, акустооптических, запоминающих и считывающих устройств.

Выбор методов синтеза функциональных материалов различного назначения в виде тонких пленок на подложках или объемных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. Одно из важнейших направлений химического дизайна современных материалов связано с решением проблемы получения нанокомпозиций с заданными характеристиками, в том числе и на основе соединений РЗЭ. Хорошие показатели в отношении улучшения функциональных характеристик таких материалов могут быть достигнуты при использовании высокочистых исходных веществ и методов синтеза, обеспечивающих высокую химическую, гранулометрическую и фазовую однородность продуктов. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии», один из которых экстракционно-пиролитический [Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. – М.: КомКнига, 2006. – 288 с]. При этом из-за относительной легкости удаления органического растворителя возможно при низкотемпературном пироллизе экстрактов получение различных форм материалов: компактных и пористых образцов, высокодисперсных порошков, пленок и покрытий на подложках различной природы. Преимущества экстракционно-пиролитического

метода для синтеза функциональных материалов показаны при использовании экстракционных систем металлов с монокарбоновыми кислотами. Учитывая перспективность метода, актуальным становится рассмотрение возможности его использования для получения сложнооксидных наноразмерных композитов РЗЭ и других металлов применительно к экстракционным системам с анионообменными, хелатообразующими, нейтральными экстрагентами, в том числе и смешанными, как традиционными, так и новыми, имеющими в своем составе кроме атомов углерода, водорода и кислорода, атомы фосфора, серы и другие. Актуальным является также установление общих закономерностей образования определенных наноструктур материалов на основе РЗЭ и разработка и совершенствование конкретных методик получения определенных нанотубулярных форм.

На пути целенаправленного поиска новых экстракционных систем РЗЭ сравнение закономерностей распределения металлов для экстрагентов различной природы позволяет выбрать из них наиболее оптимальные для экстракционно-пиролитического синтеза материалов. А разнообразие состава экстрагентов определяет как широкий набор возможных индивидуальных продуктов пиролиза, так и химический и морфологический дизайн функциональных нанокompозитов.

Кроме того, изучение закономерностей экстракции смешаннолигандных комплексов необходимо для целенаправленного поиска и использования новых экстрагентов и синтеза новых перспективных комплексных соединений европия и тербия с полезными свойствами. Использование экстракции для синтеза смешаннолигандных комплексных соединений РЗЭ может быть в некоторых случаях предпочтительнее традиционных методик. Полученные при исследовании многокомпонентных экстракционных систем сведения о строении и типах связывания полидентатных лигандов в комплексах с РЗЭ дают новый импульс для развития представлений координационной химии. В этой связи исследования как экстракции, так и синтеза новых комплексных соединений РЗЭ с S-, N- или O-содержащими полидентатными лигандами способствуют решению и фундаментальных - изучение процессов комплексообразования лантанидов, и прикладных задач - формирование методом пиролиза экстрактов порошков и

тонких пленок функциональных материалов на основе РЗЭ. Указанные обстоятельства определили актуальность исследований по химии экстракции разнолигандных комплексных соединений РЗЭ с полидентатными лигандами – молекулярных предшественников оксидных нанокомпозитов в экстракционно-пиролитическом синтезе потенциальных функциональных материалов. Результаты этих исследований составляют основное содержание настоящей диссертационной работы.

**Цель работы :**

- исследование химии экстракции координационных соединений РЗЭ с полидентатными лигандами и применение результатов для разработки низкотемпературного экстракционно-пиролитического метода синтеза сложнооксидных нанокомпозитов потенциальных функциональных материалов.

В задачи работы входило:

- изучение химии экстракции координационных соединений РЗЭ с полидентатными лигандами;
- разработка экстракционных процессов извлечения в фазу экстрагента и кристаллическую фазу и определение состава и строения разнолигандных координационных соединений РЗЭ;
- систематизация данных для выявления оптимальных условий получения сложнооксидных наноразмерных композитов на основе РЗЭ и других металлов методом пиролиза экстрактов;
- разработка и оптимизация процессов синтеза оксидных нанокомпозитов экстракционно-пиролитическим методом; установление зависимости состава продуктов пиролиза от состава экстрагирующихся разнолигандных комплексных соединений.

**Достоверность и обоснованность** результатов обеспечена проведением комплексных исследований экстракционных процессов и полученных функциональных нанокомпозитов современными взаимодополняющими физико-химическими методами: люминесцентной, ЯМР, УФ, видимой, ИК, атомно-абсорбционной спектроскопии, термогравиметрического анализа, количественного химического элементного анализа, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, магнетохимии, квантовой химии, атомно-силовой микроскопии,

исследованиями каталитических свойств, а также сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими оценками и результатами квантовохимического моделирования и соответствием выводов работы основным фундаментальным представлениям современной неорганической химии.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** В рамках специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», в соответствии с п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов» в диссертационной работе определены закономерности смешаннолигандного комплексообразования РЗЭ в экстракционных системах и обосновано использование экстрагирующихся комплексов в экстракционно-пиролитическом методе получения оксидных нанокomпозитов различного функционального назначения.

#### **Научная новизна**

- изучена химия экстракции разнолигандных координационных соединений европия и тербия с полидентатными лигандами. Установлено, что наблюдаемые синергические эффекты при экстракции РЗЭ новыми смешанными экстрагентами обусловлены образованием разнолигандных комплексных соединений РЗЭ с  $\beta$ -дикетонами, ацидо- и нейтральными лигандами в органической фазе. Впервые установлено усиление экстракции РЗЭ при введении в водную фазу трис-(гироксиметил)-аминометана, одновременно участвующего в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и поддерживающего эффективное значение pH водной фазы;
- изучена экстракция координационных соединений европия с  $\beta$ -дикетонами ( $\beta$ ) и аминокислотами (Am), установлено образование в органической фазе разнолигандного комплексного соединения с соотношением компонентов Eu: $\beta$ :Am = 1:3:2. Впервые показана возможность эффективного использования трис-дибензоилметаната европия в качестве рецептора глицина;
- квантовохимическим методом произведен расчет геометрической структуры и оценка устойчивости возможных экстрагирующихся разнолигандных координационных соединений РЗЭ с  $\beta$ -дикетонами и аминокислотами, трис-

(гироксиметил)-аминометаном и бензойной кислотой и способа координации полидентатных лигандов в этих соединениях;

- показана возможность синтеза из насыщенных экстрактов разнолигандных координационных соединений РЗЭ; впервые выделены индивидуальные кристаллические полихелаты европия с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой (пиромеллитовой - ПМ) и нейтральными лигандами (L)  $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{L})_m$ , карбоксилатодибензоилметанаты РЗЭ  $[\text{Ln}(\text{RCH}_2\text{COO})(\text{ДБМ})_2]$ , где ДБМ – дибензоилметан, аддукты РЗЭ с  $\beta$ -дикетонами и аминокислотами  $\text{Ln}(\text{ГФАА})_3(\text{Am})_2$ , где ГФАА - гексафторацетилацетон; изучено их строение и свойства;

- выявлены эффективные для последующего экстракционно-пиролитического синтеза функциональных материалов экстракционные системы металлов: редкоземельных, благородных, переходных, непереходных; впервые для экстракционно-пиролитических процессов использованы экстракционные системы РЗЭ с полидентатными лигандами различного состава: анионообменными, нейтральными и хелатообразующими, что расширяет возможности экстракционно-пиролитического метода и позволяет не только получать разнообразные по составу и морфологии сложнооксидные, но и другие композиты, а также варьировать условия их формирования;

- впервые показана перспективность использования экстрагирующихся разнолигандных координационных соединений РЗЭ в качестве предшественников наноразмерных материалов в экстракционно-пиролитическом методе; установлена зависимость состава продуктов пиролиза экстрактов от соотношения компонентов в органической фазе, природы лигандов и условий процесса пиролиза.

### **Практическая значимость**

- полученные в настоящей работе данные о закономерностях экстракции смешанных координационных соединений РЗЭ с полидентатными лигандами могут быть использованы для дальнейшего развития положений и принципов экстракционных процессов и понимания закономерностей комплексообразования в многокомпонентных системах, прогнозирования условий экстракции металлов, а также для получения низкотемпературным экстракционно-

пиролитическим методом нанокмпозитов, обладающих практически важными функциональными свойствами: магнитными, оптическими, каталитическими;

- высокая технологичность экстракционно-пиролитического метода, используемого для формирования тонких пленок диоксида циркония кубической модификации на карбидо-кремниевых волокнах Hi-Nicalon (Хай-Никалон), может сделать его более предпочтительным, чем распространенный сейчас метод химического газофазного осаждения, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна или различные подложки;
- синтезированные экстракционно-пиролитическим методом ферриты европия, висмута и манганиты тербия обладают ценными магнитными свойствами и могут быть использованы для хранения информации в составе новых элементов запоминающих устройств, в магнитно-резонансной томографии;
- использование полученных экстракционно-пиролитическим методом каталитически-активных нанокмпозитов  $Pt+Eu_2O_3/SiO_2$  и  $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y/\gamma-Al_2O_3$  в цикле конверсии  $CO/CO_2$  вместо ранее предложенного  $Pt/SiO_2$  является более предпочтительным, поскольку существенно удешевляет процесс конверсии за счет снижения в катализаторе содержания благородного металла.

По результатам данной работы получены авторские свидетельства и патенты. Часть проведенных исследований выполнена по заказу Российского агентства по науке и инновациям в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» и легла в основу государственного контракта № 02.513.11.3386 «Нанодисперсные порошки оксидов редкоземельных элементов и материалы на их основе». Выполненные разработки прошли стадию проблемно-ориентированных поисковых исследований; подготовлены технические задания и ТЭО на выполнение опытно-конструкторских работ.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

- закономерности влияния смешаннолигандного комплексообразования на процессы экстракции РЗЭ анионообменными, нейтральными и хелатообразующими экстрагентами и кристаллизации комплексов из водно-органических сред;



- совокупность результатов экстракции и синтеза координационных соединений РЗЭ с полидентатными соединениями:  $\beta$ -дикетонами, ацидо- и нейтральными лигандами;
- результаты моделирования и экспериментального изучения состава и строения образующихся разнолигандных координационных соединений РЗЭ;
- совокупность оригинальных результатов формирования сложнооксидных нанокompозитов функциональных материалов низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом в виде наноразмерных порошков, тонких пленок и покрытий.

**Личный вклад автора** заключался в постановке задач и выборе объектов исследования, получении основной части экспериментальных данных, их обработке и интерпретации, обобщении полученных результатов, формулировании выводов и подготовке публикаций по теме диссертации. Часть экспериментального материала получена в рамках выполнения дипломных работ студентами химического факультета Дальневосточного государственного университета и аспирантами Института химии ДВО РАН при непосредственном участии автора и вошла в кандидатские диссертации Д.Н. Грищенко, В.В. Железнова, М.В. Белобелецкой. Квантовохимические расчеты устойчивости комплексов проведены к.х.н. Т.Б. Емелиной, расчеты магнитных характеристик мультиферроиков сделаны к.х.н. Волковой Л.М., данные АСМ образцов нанокompозитов получены к.х.н. В.Г. Курявым и к.х.н. Е.С. Паниным, исследования магнитных и люминесцентных характеристик образцов проведены совместно с к.х.н. И.А. Ткаченко и д.х.н. А.Г. Мирочником - сотрудниками Института химии ДВО РАН. Съёмки спектров люминесценции катодолуминофоров осуществлены сотрудником Тихоокеанского института биоорганической химии ДВО РАН к.х.н. В.П. Глазуновым. Измерения каталитических свойств нанокompозитов проведены в лаборатории плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН к.х.н. И.В. Лукиянчук и к.х.н. Л.М. Тыриной под руководством д.х.н. В.С. Руднева. Автор также выражает признательность за плодотворное сотрудничество заведующему лабораторией светотрансформирующих материалов заслуженному деятелю науки РФ, д.х.н., профессору В.Е.Карасеву и научному консультанту настоящей работы д.х.н., профессору М.А. Медкову.

**Апробация работы:**

Результаты работы были доложены на XII, XIII, XIV, XVI, XXIV Всесоюзных и Международных Чугаевских конференциях по химии координационных соединений (Новосибирск, 1975; Москва, 1978; Иваново, 1981; Красноярск, 1987; Санкт-Петербург, 2009); Всесоюзных совещаниях «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 1980), «Физические и математические методы в координационной химии» (Кишинев, 1983), «Перспективы использования физико-химического анализа для разработки процессов и методов аналитического контроля химического и фармацевтического производств» (Пермь, 1985); III Всесоюзной конференции по методам концентрирования в аналитической химии (Черноголовка, 1990); Всесоюзных конференциях по экстракции (Уфа, 1994; Москва, 1991, 1998; 2001; 2004); International solvent extraction symposium ISEC (Iork, 1995; Melbourn, 1996; Moscow, 1999); Международных симпозиумах «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (Хабаровск, 1998; 2006), «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2000; 2003); Харьковской нанотехнологической ассамблее (Харьков, 2006; 2007; 2008); Международной конференции по химической технологии (Москва, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); Международном междисциплинарном симпозиуме «Среды со структурным и магнитным упорядочением, Multiferroic – 2007» (Воронеж, 2007); Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2007), «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, 2009); Всероссийских научных конференциях «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (Апатиты, 2008; Санкт-Петербург, 2009), «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008); I Международной научной конференции «Наноструктурные материалы, Беларусь, Россия, Украина» (Минск, 2008); China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technology (Harbin, China, 2008); Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008; 2009); 2<sup>nd</sup> Asian Symposium on Advanced Materials (Shanghai,

China, 2009); Internattional X<sup>th</sup> Russsian-Chinese Symposium “Modern materials and technologies 2009” (Khabarovsk, 2009).

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 111 печатных работ, из них 46 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получено 5 авторских свидетельств и патентов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, приложения и библиографии. Работа изложена на 373 страницах, содержит 149 рисунков, 30 таблиц, список цитируемой литературы из 426 наименований. В приложение вынесен раздел, содержащий описание экспериментальных методов исследования. Во вводной части каждой главы или параграфа дается критический анализ литературных данных. Обсуждение цитируемых публикаций проводится иногда по ходу изложения диссертационного материала.

Работа выполнена в лаборатории переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ (№ государственной регистрации 01.2009.64164). Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт № 02.513.11.3386) и гранта № 09-И-П18-11 в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Глава 1** содержит результаты изучения экстракции разнолигандных комплексных соединений европия (III) с  $\beta$ -дикетонами анионообменными и нейтральными экстрагентами. В начале главы рассматривается состояние ионов РЗЭ в водных хлоридных, нитратных и роданидных растворах, а также обсуждаются известные литературные данные по экстракции европия указанными экстрагентами.

Исследована экстракция европия солями триалкилбензиламмония – хлоридом (ТАБАХ) и роданидом (ТАБАР) в присутствии  $\beta$ -дикетонных – ацетилацетона (АА) и дибензоилметана (ДБМ) из хлоридных и роданидных растворов, в том числе в присутствии метилгексилкетона (МГК), октанола (ОС) и трибутилфосфата (ТБФ). Увеличение рН водной фазы в диапазоне 5-6 во всех случаях приводит к резкому росту экстракции. При постоянном значении рН водной фазы 7,5 экстракция европия ТАБАХ усиливается с ростом концентрации АА и ДБМ в органической фазе (рис. 1). Установлено, что экстракция европия изомолярной смесью ТАБАХ и АА характеризуется синергическим эффектом.

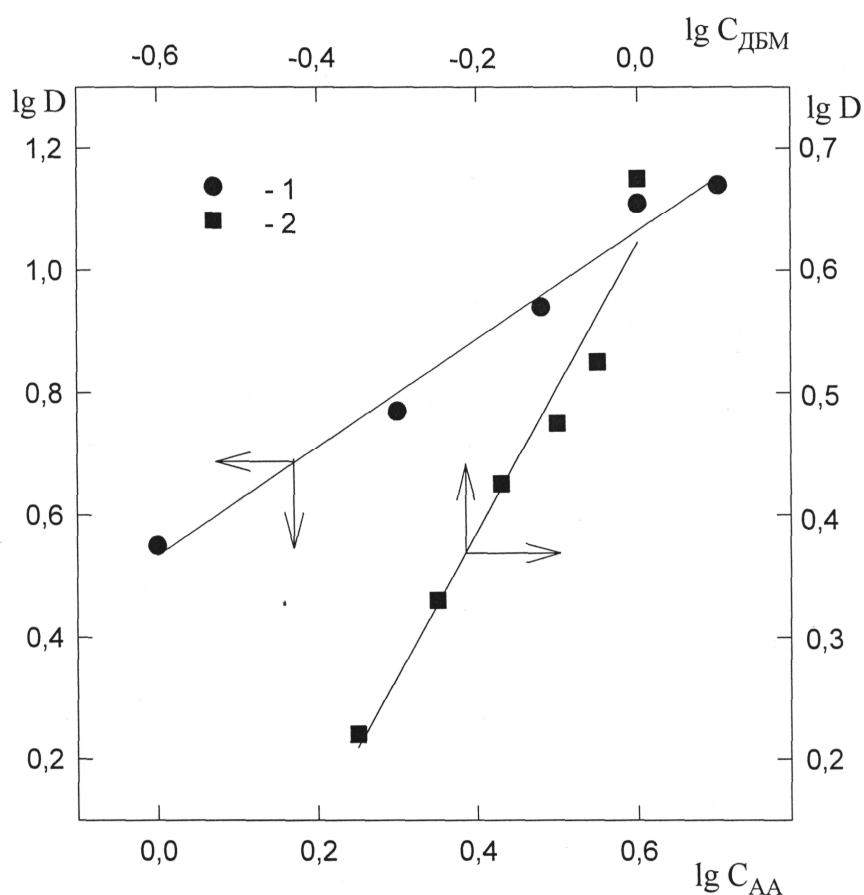


Рис.1. Экстракция европия растворами ТАБАХ в бензоле в зависимости от концентрации АА (1) и ДБМ (2). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАХ=0,04;  $NH_4Cl=1,869$ ;  $Eu=6,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $pH=7,5$

При экстракции европия из роданидных растворов смесью ТАБАР и АА независимо от количества АА в указанной смеси европий из роданидных растворов не экстрагируется. Растворы ТБФ в бензоле достаточно хорошо извлекают европий из роданидных растворов ( $C_{NaCNS} = 2$  моль/л) с образованием комплекса  $Eu(CNS)_3 \cdot (ТБФ)_5$ . При использовании смеси ТАБАР+ ТБФ наблюдается еще более значительный рост коэффициентов распределения европия.

Для установления состава экстрагирующихся комплексов проводили сравнительный анализ спектрально-люминесцентных характеристик иона  $Eu^{3+}$  (ха-

рактр расщепления полос переходов  ${}^5D_0 - {}^7F_j$ , ( $j = 0, 1, 2$ ) в насыщенных экстрактах при 77 К и индивидуальных кристаллических тетраакис- $\beta$ -дикетонатов европия состава  $M[Eu(AA)_4]$ , где  $M - K^+, Na^+, NH_4^+$ . Следует отметить, что штарковские компоненты в спектрах экстрактов европия при температуре 77 К отличаются незначительной диффузностью, что позволяет корректно интерпретировать их для установления состава. Кроме того, из насыщенных экстрактов был выделен смешаннолигандный комплекс ТАБА[EuCl<sub>3</sub>AA]. На основании анализа характера влияния  $\beta$ -дикетонов и модификаторов на экстракцию европия и сравнительного спектрально-люминесцентного исследования установлено, что обнаруженные в экстракционных системах синергические эффекты сопровождаются образованием в органической фазе разнолигандных комплексов состава ТАБА[Eu(CNS)<sub>4</sub>(ТБФ)<sub>4</sub>] или ТАБА[EuCl<sub>3</sub>AA].

Экстракция европия  $\beta$ -дикетонами из нитратных растворов в присутствии нейтральных лигандов: фенантролина (ФЕН), 2,2'-дипиридила (ДП), дифенилгуанидина (ДФГА), трифенилфосфиноксида (ТФФО), трибутилфосфата (ТБФ), диацетама-5 сопровождается ростом коэффициентов распределения, что связано с образованием разнолигандных комплексных соединений РЗЭ в органической фазе (рис. 2).

Показано, что при экстракции РЗЭ из нитратных растворов ацетилацетоном в органической фазе образуются трис-комплексы  $Eu(NO_3)_x AA_y$ , а в присутствии нейтральных лигандов разнолигандные комплексные соединения  $Eu(NO_3)_x AA_y L_2$ , где  $x$  и  $y$  принимают значения от 1 до 3 в зависимости от концентрации AA. Эффективная экстракция европия бензолом из нитратных растворов в присутствии ФЕН сопровождается образованием экстрагирующегося комплекса  $Eu(NO_3)_3 \cdot (ФЕН)_2$ , выделенного из насыщенных экстрактов в индивидуальном виде. В отличие от диацетама-5, введение тинувина-622 в органическую фазу не оказывает заметного влияния на экстракцию европия из нитратных растворов, содержащих фенантролин. В спектре люминесценции экстракта, содержащего европий и тинувин-622, не наблюдается сдвига максимума полосы флуоресценции свободного тинувина-622, но обнаруживаются характерные для иона  $Eu^{3+}$  полосы переходов  ${}^5D_0 - {}^7F_j$ , идентичные по характеру рас-

щепления и распределению интенсивностей спектру комплекса  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{ФЕН})_2$ .

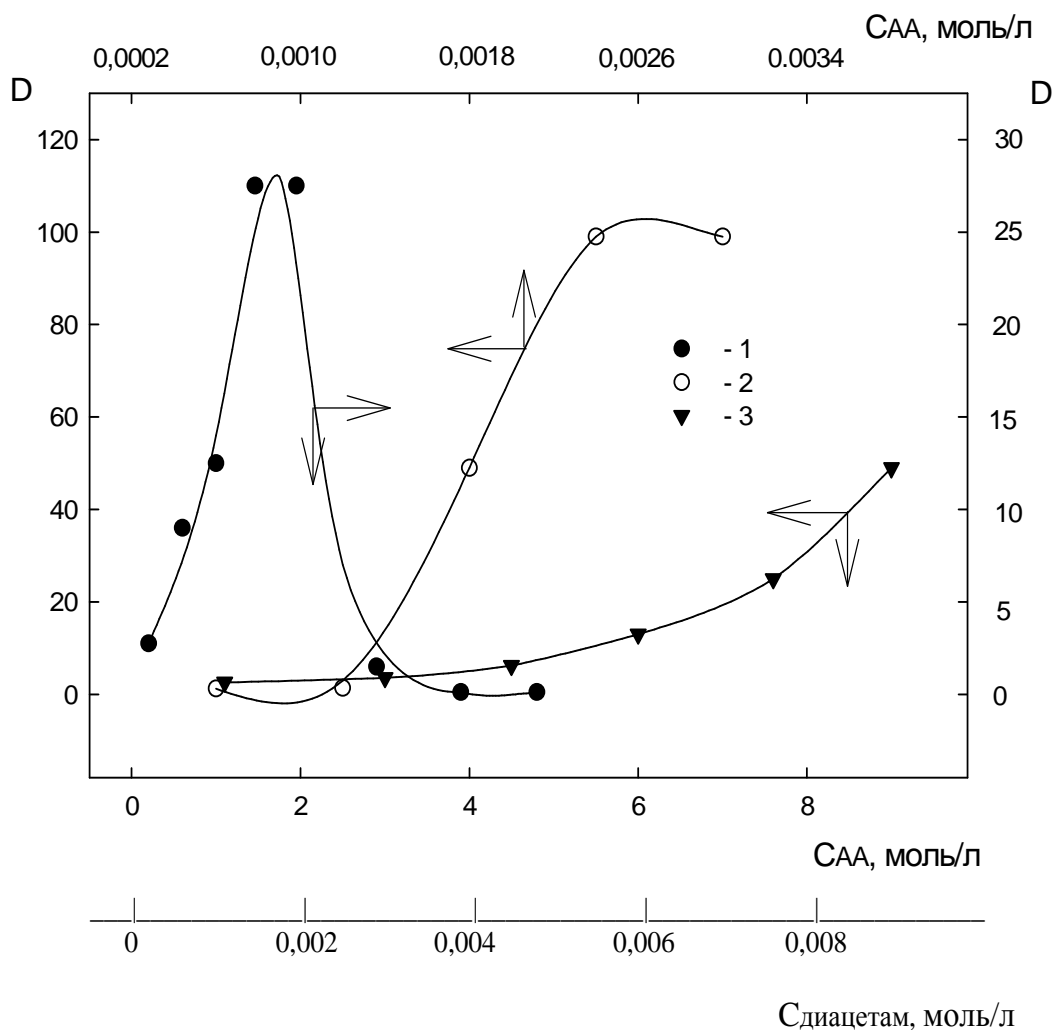


Рис. 2. Экстракция европия бензолом (2,3) и бензольным раствором АА (1) в зависимости от концентрации АА (1), ФЕН (1, 2) и диацетама (3). Исходные концентрации, моль/л:  $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{ФЕН} = 3 \cdot 10^{-3}$  (1,3);  $\text{pH} = 7$

Экстракция европия бензольными растворами  $\beta$ -дикетонс с повышением концентрации акриламида (ААм) и тинувина-622 подавляется. Как показало изучение состава экстрактов, в этих случаях не происходит образования разнолигандных комплексных соединений европия. Диацетам-5 и тинувин-622 используются как стабилизаторы полимерных светотрансформирующих материалов, активной добавкой в которых служит  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{ФЕН})_2$ . Комплексообразование диацетама-5 в полимерной матрице приводит к тушению люминесцен-

ции, в отличие от тинувина-622, обеспечивающего сенсбилизацию и фотостабилизацию полимеров, поэтому экстракционные системы могут быть модельными объектами для изучения поведения компонентов в активированных комплексными соединениями полимерных матрицах. Установлено, что экстракция комплексных соединений европия из нитратных растворов бензольными растворами АА и ДБМ в присутствии ТФФО характеризуется синергическим эффектом. В органическую фазу извлекается комплексное соединение европия, выделенное в кристаллическом состоянии, структура которого расшифрована (рис. 3).

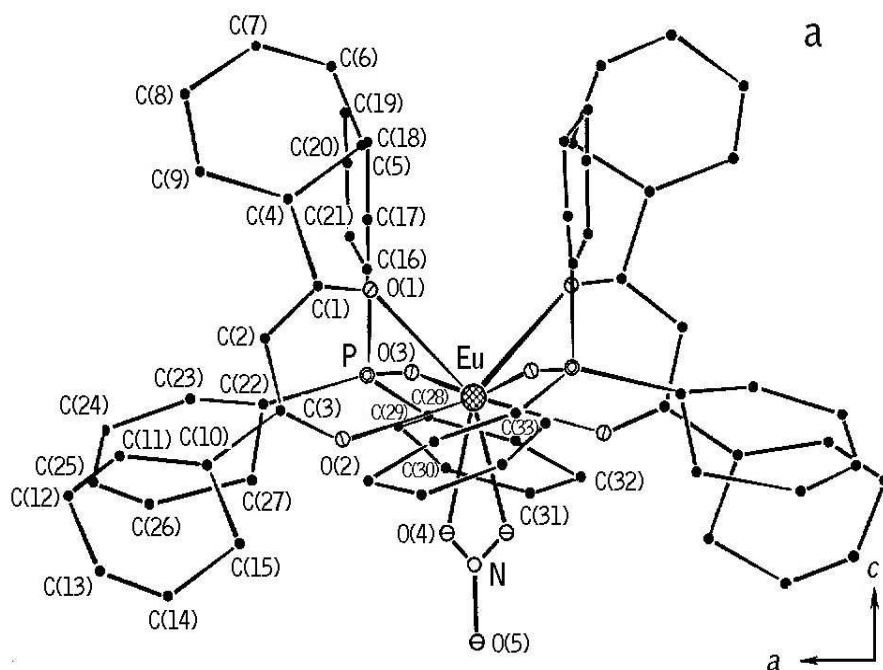


Рис. 3. Проекция структуры  $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$

Как известно, при экстракции РЗЭ в некоторых многокомпонентных экстракционных системах одним из основных факторов, определяющих величину коэффициента распределения, является рН водной фазы. Увеличение значения рН до 6 - 8 приводит к значительному росту коэффициентов распределения, но в этом случае при проведении экстракции создаются дополнительные трудности, связанные с гидролизом солей РЗЭ и введением дополнительных реагентов, поддерживающих необходимое значение рН водной фазы. В этой связи

перспективным представляется использование водорастворимых органических соединений, участвующих в образовании экстрагирующихся комплексов и од-

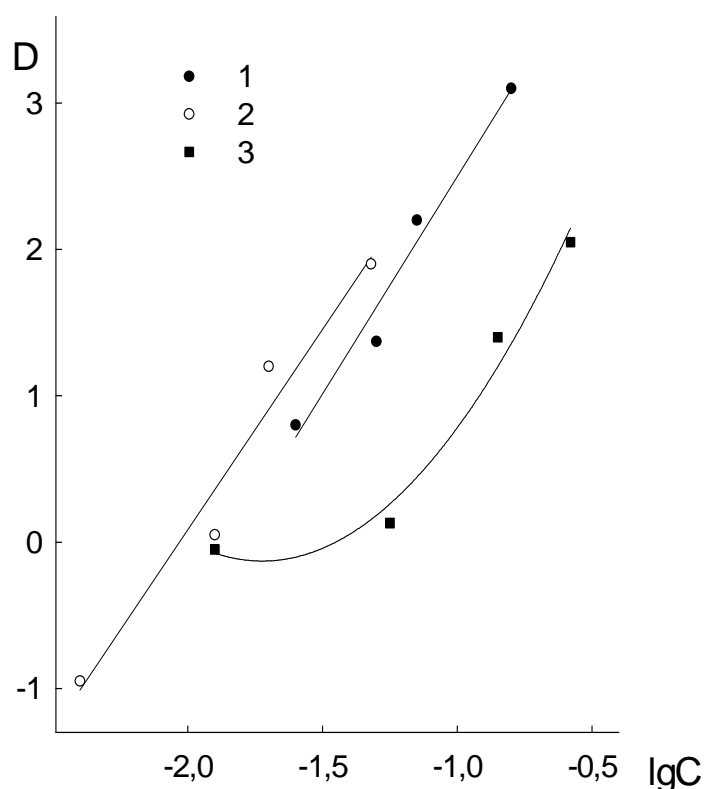


Рис. 4. Экстракция европия бензольными растворами ТБФ (1), БК (3) и  $C_6H_6$  (2) в зависимости от концентрации ТГМАМ.

Исходные концентрации, моль/л:

$Eu = 6,6 \cdot 10^{-3}$ ; ТБФ = 1,8 (1); БК = 0,123 (3)

новременно поддерживающих эффективное значение рН водной фазы, например, трис-(гидроксиметил) - аминметана (ТГМАМ), содержащего одну амино- и три гидроксильные группы. Исследована экстракция европия из хлоридных и нитратных растворов в присутствии ТГМАМ хелатообразующим (АА), катионообменным (бензойная кислота - БК), нейтральным (ТБФ), анионообменным (ТАБАХ) экстрагентами (рис. 4). Во всех случаях установлено повышение коэффициентов распределения европия с ростом концентрации ТГМАМ в водной фазе, что позволяет сделать заключение об

образовании хорошо экстрагирующихся комплексов  $Eu^{3+}$  с ТГМАМ. Тангенс угла наклона зависимостей  $\lg D_{Eu}$  от  $\lg C_{ТГМАМ}$  при экстракции бензолом приближается к трем.

**Глава 2** посвящена изучению комплексообразования европия с  $\beta$ -дикетонами и полидентатными органическими кислотами. Для  $\beta$ -дикетонов в комплексах с РЗЭ наиболее характерна островная структура с бидентатно-циклической координацией  $\beta$ -дикетонов к иону  $Ln^{3+}$ , в то время как карбоксилаты имеют, как правило, димерное или полимерное строение. При экстракции в присутствии  $\beta$ -дикетонов в этих системах следует ожидать образования в органической фазе разнолигандных, в том числе и полиядерных, соединений с  $\beta$ -



дикетонами и кислотами и, возможно, увеличения коэффициентов распределения. При химическом взаимодействии таких соединений в различных состояниях: твердом, парагазовом, в водных или органических средах происходит самопроизвольное образование наноструктур. В этой связи интересно было исследовать комплексообразование европия с  $\beta$ -дикетонами и карбоновыми кислотами. Выбор компонентов экстракционных систем (АА, ДБМ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) связан с их доступностью и отсутствием дополнительных элементов в углеродной цепи лиганда, что приведет к получению при термическом разложении экстрагируемых комплексов именно оксидов, а не соединений другого состава. Увеличение коэффициентов распределения европия в экстракционных системах  $\text{Eu}^{3+} + \text{CF}_3\text{COO}^- + \text{AA}$  и  $\text{Eu}^{3+} + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{ДБМ}$  свидетельствует об образовании экстрагирующихся разнолигандных комплексов (рис. 5).

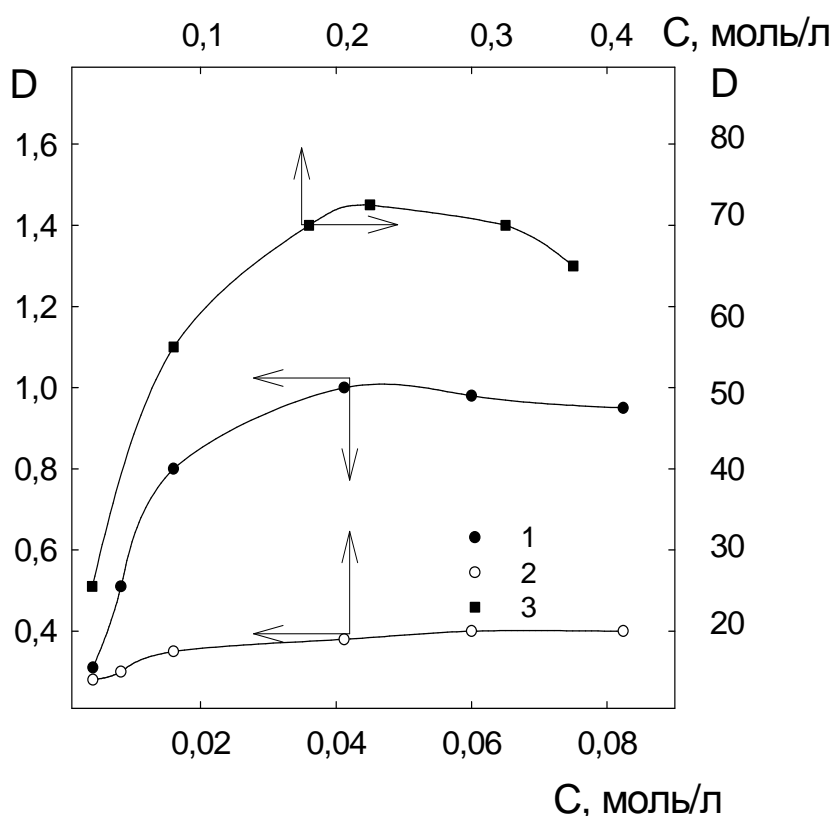


Рис.5. Экстракция европия растворами АА (1,2) и ДБМ (3) в бензоле в зависимости от концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1,3) и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (2) в водной фазе.

Исходные концентрации, моль/л:

$\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$ ; АА = 1,8; ДБМ = 0,9

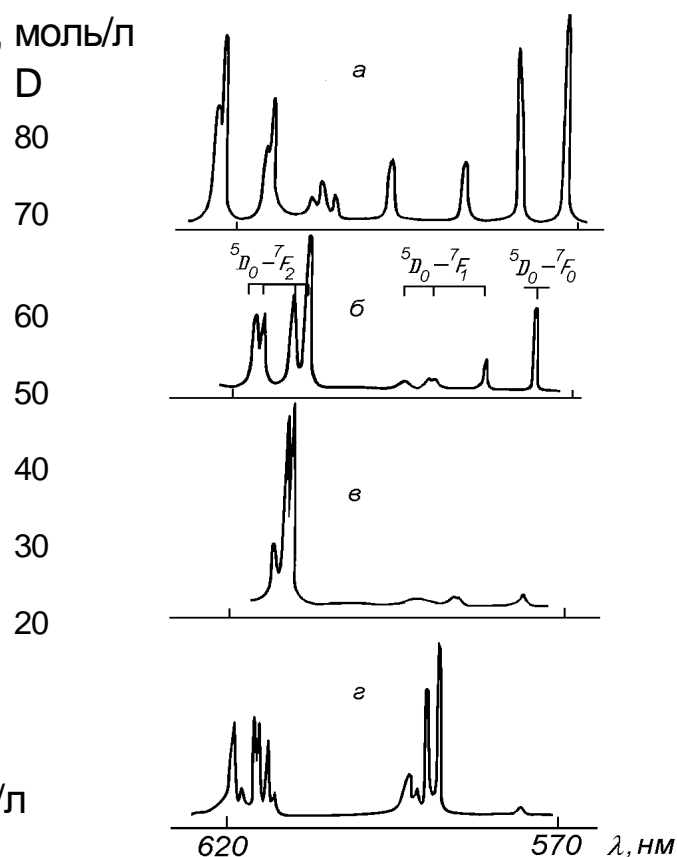


Рис. 6. Спектры люминесценции:  
 а -  $[\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{CH}_3\text{COO}]$ ;  
 б -  $[\text{Eu}(\text{ДПМ})_3]_2$ ; в -  $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 г -  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при 77 К

Учитывая соотношение компонентов  $\text{Eu} : \text{CH}_3\text{COO}^- : \text{ДБМ} = 1:1:2$  в экстрагирующемся разнолигандном комплексе и принимая во внимание, что для европия координационное число в комплексных соединениях, как правило, больше шести, вероятно предположить образование в экстракте димерных или полимерных комплексов, в которых в качестве мостиковых групп выступают карбоксилат-ионы. Такой тип координации карбоксилат-иона с образованием бидентатных и мостиковых связей в экстрагирующихся комплексах РЗЭ подтверждается изучением строения кристаллических ацетатодибензоилметанатов РЗЭ различного состава:  $[\text{Ln}(\text{ДБМ})_2(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где Ln – ион РЗЭ, кроме La и Ce;  $[\text{Ln}(\text{ДБМ})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где Ln – La, Pr, Nd;  $[\text{Eu}(\text{ДБМ})_2(\text{RCOO})]$ , где R-  $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$  – группы. Исследуемым разнолигандным комплексам европия на основании сравнения спектрально-люминесцентных характеристик иона  $\text{Eu}^{3+}$  в этих комплексах и в известном  $[\text{Eu}(\text{ДПМ})_3]_2$ , где ДПМ-дипивалоилметан, (рис. б) можно приписать димерное строение. В соответствии с ИК спектроскопическими данными в роли мостиковых выступают карбоксилато-группы.

Из водно-органической реакционной смеси при  $\text{pH} = 6$  выделены хелаты европия с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой - ПМ) кислотой состава:  $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$ ;  $\text{Eu}_2(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ;  $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{L})_m$ , где L – ФЕН, ТФФО, тризобутилфосфат (ТИБФ), ТБФ; диметилформамид (ДМФА);  $m = 1; 2; 3$  для ФЕН;  $m=1$  для ТФФО и ДМФА;  $m=3$  для ТИБФ и ТБФ. Изучено строение полиядерных комплексов и установлена неэквивалентность координированных карбоксильных групп в соединениях, а также наличие несвязанных координационной связью с ионом  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{COOH}$ - групп.

При экстракции европия донорными нейтральными экстрагентами из водной фазы в присутствии пиромеллитовой кислоты следует ожидать при таком же значении  $\text{pH}$ , равном 6, образования экстрагирующихся полиядерных комплексных соединений, что и наблюдается при экстракции европия из хлоридных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты в водной фазе. Увеличение концентрации пиромеллитовой кислоты в водной фазе приводит к росту коэффициентов распределения (табл. 1), что свидетельствует об образовании экстрагирующихся комплексов. Экстракция европия  $\beta$ -дикетонами из водных

Таблица 1

Коэффициенты распределения европия при экстракции из хлоридных растворов  
в присутствии пиромеллитовой кислоты

Экстракционная система, моль/л		$D_{Eu}$
Водная фаза $Eu^{3+} - 6,6 \cdot 10^{-3}$	Органическая фаза	
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	бензол	2,45
ПМ - $3,2 \cdot 10^{-3}$	бензол	5,23
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ОС - 0,08; бензол	3,52
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ОС - 0,08; АА - 0,1; бензол	7,45
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	МГК - 0,12; бензол	205
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	МГК - 0,12; АА - 0,1; бензол	56,32
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ДФГА - $1,5 \cdot 10^{-2}$ ; бензол	92,54
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ТБФ - 0,15; бензол	2,52
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ТФФО - 0,06; бензол	20,01
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ДП - $1,5 \cdot 10^{-2}$ ; бензол	45,5
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$ ; ФЕН - 0,15	бензол	19,02
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$ ; ФЕН - 0,51	бензол	51,4
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	ДБМ - 0,9; бензол	3,2
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$	АА - 1,85; бензол	3,5
КК - 0,05	АА - 1,85; бензол	100
ПМ - 0,3; ААм - 0,63	бензол	5,6
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$ ; ТГМАМ - 0,09	бензол	7,45
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$ ; ТГМАМ - 0,53	бензол	29,1
ПМ - $3,2 \cdot 10^{-3}$	гексан	1,1
ПМ - $3,2 \cdot 10^{-3}$	МГК - 0,12; АА - 0,1; гексан	7,52
ПМ - $1 \cdot 10^{-3}$ ; ФЕН - 0,15	гексан	2,73
-	БК - 0,123; бензол	2,3
ТГМАМ-0,09	БК - 0,5; бензол	0,91
ТГМАМ-0,53	БК - 0,123; бензол	

хлоридных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты не приводит к увеличению экстракции, в то время как в подобных по составу экстракционных системах с капроновой кислотой (КК) (табл. 1) наблюдается рост коэффициентов распределения. Значительный рост коэффициентов распределения европия при добавлении в бензол метилгексилкетона (МГК) связан с сольватацией экстрагируемого комплекса, который, если принять во внимание состав кристаллических полихелатов европия с ПМ, гидратирован. Взаимодействие МГК с экстрагирующимся комплексом приводит к уменьшению гидратации, что, как известно, увеличивает коэффициенты распределения металлов при экстракции. Введение наряду с пиромеллитовой кислотой в водные растворы других полидентатных лигандов - ФЕН и ТГМАМ приводит к значительному росту коэффициентов распределения, причем с увеличением концентрации указанных лигандов в водной фазе коэффициенты распределения европия возрастают. Об образовании экстрагирующихся разнолигандных соединений европия с ПМ в системах с ФЕН,ДФГА,ТФФО,ДП,ТГМАМ свидетельствует, с одной стороны, характер влияния на экстракцию европия повышения их концентрации в водной или органической фазах, с другой стороны, увеличение квантового выхода люминесценции по сравнению с экстрактом, полученным при экстракции европия в присутствии ПМ бензолом, а также растворами МГК, октилового спирта (ОС) в бензоле. Спектры люминесценции экстрактов с МГК и ОС при 77 К, в отличие от спектров экстрактов с указанными выше нейтральными лигандами, по характеру расщепления линий  $^5D_0 - ^7F_j$  переходов схожи между собой, наблюдаются незначительные изменения ширины полос, связанные, скорее всего, с влиянием МГК и ОС, сольватирующими экстрагирующиеся комплексы, но не изменяющими ближайшего окружения иона  $Eu^{3+}$ .

Следует отметить, что многообразие взаимодействий в обсуждаемых экстракционных системах, а также возможность образования в органической фазе в присутствии ПМ полиядерных соединений, как было показано выше для кристаллических разнолигандных пиромеллитатов европия, обуславливает трудности в определении состава экстрагирующихся комплексов, но, учитывая возможность получения в этих экстракционных системах насыщенных европием

органических фаз, они с успехом могут быть использованы в экстракционно-пиролитическом методе синтеза нанокompозитов.

Исследование свойств смешаннолигандных комплексов РЗЭ с аминокислотами является одним из актуальных направлений не только в химии комплексных соединений, но и в биологии для моделирования биологических молекулярных систем с последующим использованием спектральных свойств РЗЭ, в частности иона европия как люминесцирующего зонда. Информация о способах координации аминокислот в комплексных соединениях, в том числе с трис- $\beta$ -дикетонатами РЗЭ, представляет интерес не только в связи с важной биологической ролью аминокислот, но и возможностью использования  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ в качестве селективных экстрагентов и эффективных мембранных носителей аминокислот - рецепторов цвиттер - ионов аминокислот. Новые комплексные соединения аминокислот могут также представлять интерес при разработке нанотехнологий в направлении от *био* к *нано*.

Изучена экстракция европия  $\beta$ -дикетонами: АА, ДБМ, теноилтрифторацетилацетоном (ТТА), ГФАА - в бензоле и гексане из нитратных и хлоридных водных растворов в присутствии аминокислот (табл. 2). По ряду аминокислот четкой закономерности изменения коэффициентов распределения при экстракции европия для любого из  $\beta$ -дикетонов не прослеживается, что объясняется как сравнительно близкими значениями констант депротонирования карбоксильной группы  $pK_1$ , так и наличием в молекулах некоторых аминокислот дополнительных донорных групп, способных образовывать внутри- и межмолекулярные связи в комплексах.

Коэффициенты распределения европия с ростом концентрации  $\beta$ -дикетонов возрастают. Для примера на рис. 7 и 8 приведены данные для экстракционных систем с глицином. Установлено, что в органическую фазу извлекается смешанный комплекс с соотношением компонентов  $Eu : \beta : Gly = 1:3:2$ . С учетом данных ИК, УФ и люминесцентной спектроскопии определено, что молекулы Gly в экстрактах при образовании смешанных соединений с трис- $\beta$ -дикетонатами европия сохраняют бетаиновую структуру, координируя ион  $Eu^{3+}$  атомом кислорода депротонированной  $COO^-$  - группы.

Коэффициенты распределения европия при экстракции  $\beta$ -дикетонами в присутствии аминокислот

Экстракционная система, моль/л				$D_{Eu}$
Водная фаза $Eu^{3+} - 6,6 \cdot 10^{-3}$ ; pH = 7	Am	pK <sub>COOH</sub> [198]	Органическая фаза, бензол	
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	АА – 1,0	7,1
$\alpha$ -аланин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ -Ala	2,34	АА – 1,0	6,1
валин – $3,2 \cdot 10^{-3}$	Val	2,3	АА – 1,0	5,4
аспарагин – $3,5 \cdot 10^{-3}$	Asp	2,21	АА – 1,0	5,8
аргинин – $3,1 \cdot 10^{-3}$	Arg	2,17	АА – 1,0	3,9
цистеин – $3,6 \cdot 10^{-3}$	Cys	1,96	АА – 1,0	2,4
гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	His	1,82	АА – 1,0	8,3
глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Glu-N	2,31	АА – 1,0	5,2
глутаминовая к-та – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Glu	2,3	Glu	3,2
метионин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	Met	2,2	АА – 1,0	2,8
орнитин – $3,0 \cdot 10^{-3}$	Orn	2,31	АА – 1,0	3,1
пролин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	Pro	1,93	АА – 1,0	9,4
серин – $3,7 \cdot 10^{-3}$	Ser	2,2	АА – 1,0	7,9
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	ГФАА – 1,0	17,8
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	ГФАА – 1,75	21,3
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	ГФАА – 3,1	35,4
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	ТТА – 0,95	16,4
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	ТТА – 1,9	19,7
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	ТТА – 2,8	26,3
глицин – $3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$	Gly	2,35	ДБМ – 0,5	15,5
$\alpha$ -аланин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ -Ala	2,34	ГФАА – 1,0	17,9
пролин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	Pro	1,93	ГФАА – 1,0	20,1
серин – $3,7 \cdot 10^{-3}$	Ser	2,2	ГФАА – 1,0	18,5
гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	His	1,82	ГФАА – 1,0	23,4
глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Glu-N	2,31	ГФАА – 1,0	10,6
$\alpha$ -аланин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ -Ala	2,34	ТТА- 0,95	16,8
пролин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	Pro	1,93	ТТА- 0,95	19,5
серин – $3,7 \cdot 10^{-3}$	Ser	2,2	ТТА- 0,95	14,1
гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	His	1,82	ТТА- 0,95	17,5
глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Glu-N	2,31	ТТА- 0,95	9,5
$\alpha$ -аланин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ -Ala	2,34	ДБМ – 0,5	15,4
пролин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	Pro	1,93	ДБМ – 0,5	11,2
серин – $3,7 \cdot 10^{-3}$	Ser	2,2	ДБМ – 0,5	14,6
гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	His	1,82	ДБМ – 0,5	12,3
глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Glu-N	2,31	ДБМ – 0,5	11,2

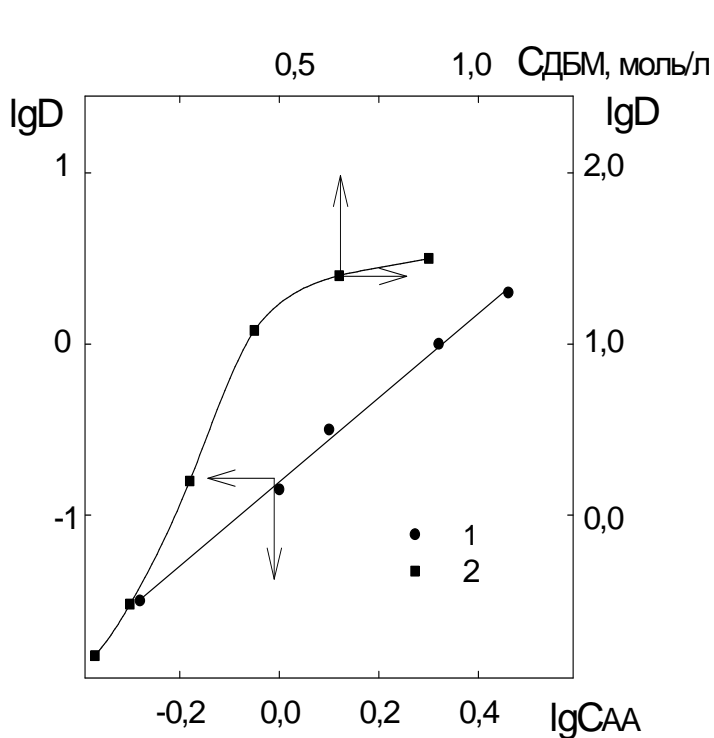


Рис. 7. Экстракция европия из водных растворов в присутствии Gly в зависимости от концентрации AA (1) и ДБМ (2) в бензоле

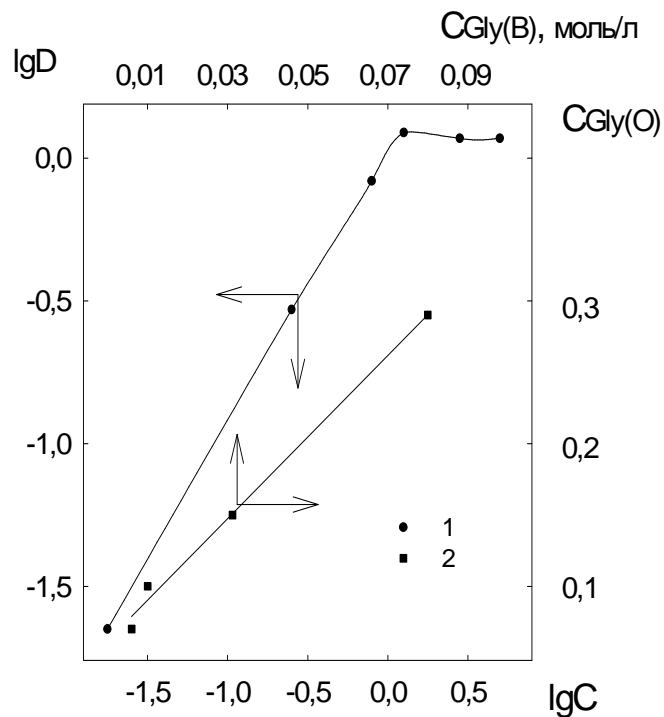
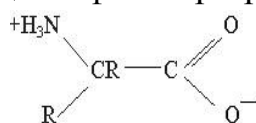


Рис. 8. Экстракция европия (1) и Gly (2) растворами AA (1) и Eu(ДБМ)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (2) в бензоле от концентрации Gly в водной фазе

Исходные концентрации, моль/л: Eu<sup>3+</sup> = 6,6 · 10<sup>-3</sup>; Gly = 0,8;

AA = 0,2; Eu(ДБМ)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O = 0,2; pH = 7

Для подтверждения состава и строения разнолигандных комплексных β-дикетонатов европия с аминокислотами, образующихся в органической фазе, было выполнено квантовохимическое моделирование их геометрической структуры без учета влияния среды. Квантовохимические расчеты проводились с использованием квантовохимической программы GAMESS методом DFT в базе 321G. В качестве модельных рассмотрены комплексы с иттрием. Так как экстракция комплексных соединений европия и иттрия ГФАА и АА проводилась из водной фазы при pH существования Gly в водном растворе в виде цвиттер-иона



и двумя молекулами Gly в первой координационной сфере с учетом сохранения

Gly бетаинового строения. При вхождении второй молекулы Gly в координационную сферу  $Y^{3+}$  в трис-комплексах как с АА, так и с ГФАА, устойчивость комплексов повышается, а по сравнению с комплексами состава  $Y:AA:Gly$  и  $Y:ГФАА:Gly$  выигрыш энергии составляет соответственно 97,243 и 131,524 ккал/моль (рис. 9). Оптимизация модельных структур показала, что при этом молекулы Gly координируют ион  $Y^{3+}$  кислородом депротонированной карбоксильной группы, а между водородом  $NH_3^+$ -группы Gly и кислородом АА или ГФАА образуется водородная связь (заселенность по Малликену 0,02-0,01 соответственно).

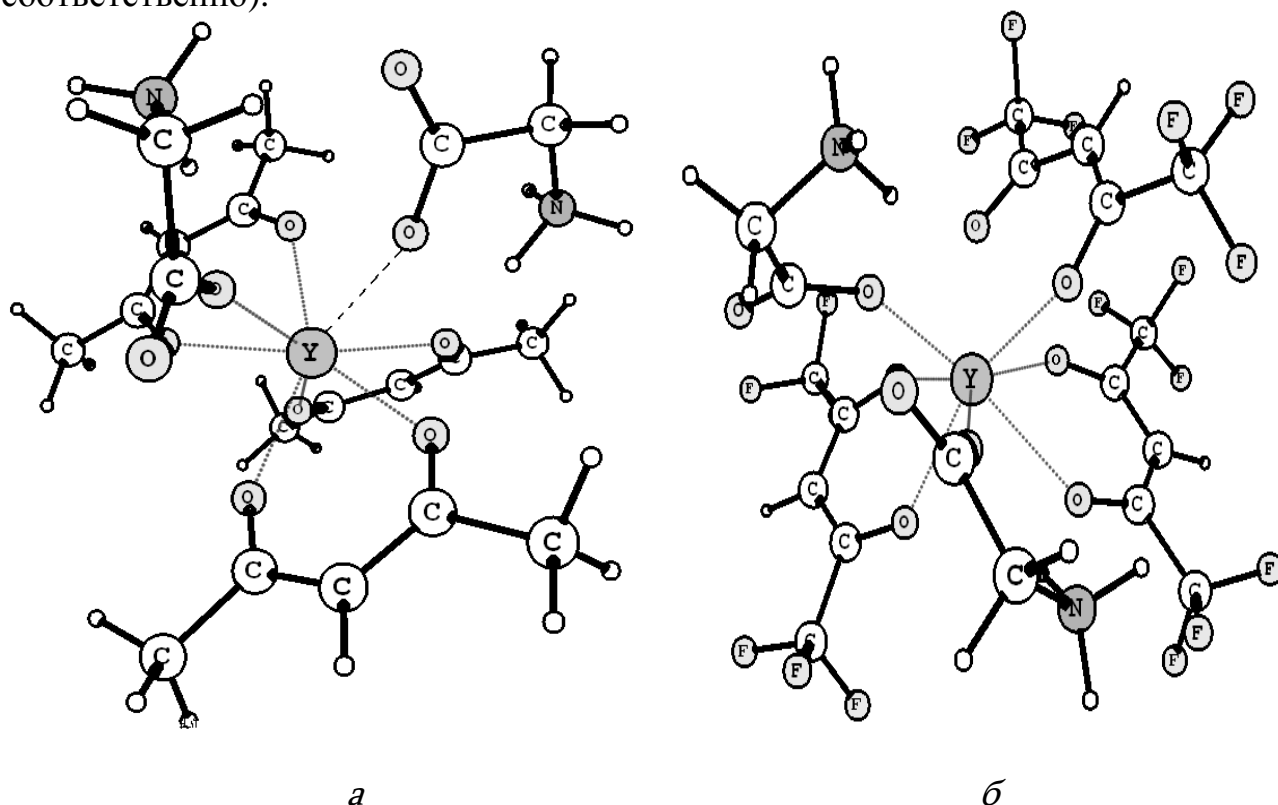


Рис.9. Структура комплексов: а -  $Y(AA)_3(Gly)_2$ ; б -  $Y(ГФАА)_3(Gly)_2$

Для выяснения возможности использования  $\beta$ -дикетонатов европия в качестве рецепторов аминокислот изучали экстракцию глицина из водной фазы раствором  $Eu(ДБМ)_3 \cdot H_2O$  в бензоле (рис. 8). В диапазоне исследуемых концентраций глицина в водной фазе (0,01 – 0,5 моль/л) при  $pH = 7$  извлечение глицина указанным выше экстрагентом составляет 80 - 85% за одну стадию экстракции, что открывает перспективы использования трис-дибензоилметаната европия в качестве рецептора глицина.



Неизвестные ранее разнолигандные кристаллические комплексные соединения РЗЭ с  $\beta$ -дикетонами и аминокислотами состава  $\text{Ln}(\beta)_3(\text{Am})_2$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Lu}$ ;  $\beta$  – ГФАА или ТТА;  $\text{Am} = \text{Gly}, \beta\text{-Ala}, \alpha\text{-Ala}, \text{Val}, \text{nVal}, \text{Asp}, \text{His}, \text{Pro}, \text{Ser}, \text{Cys}$ , получены экстракцией растворами ГФАА или ТТА в гексане или бензоле из водного раствора с  $\text{pH} = 7$  хлорида РЗЭ и аминокислоты при мольном отношении  $\text{Ln}^{3+} : \beta : \text{Am} = 1 : 3 : 2$ . Установлено, что аминокислота в смешаннолигандных комплексах европия с ГФФА и ТТА координирует ион европия атомом кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры. Сходство характера расщепления линий и распределения интенсивностей в спектрах люминесценции аддуктов свидетельствует о преимущественном влиянии на 4f-электронную конфигурацию европия атомов кислорода карбоксильной группы по сравнению с остальной частью молекулы аминокислоты. Величина расщепления  $\Delta F_1$  в спектрах аддуктов уменьшается от глицина к аспарагину:  $\text{Gly} > \text{Pro} > \alpha\text{-Ala} > \text{His} > \text{Val} > \beta\text{-Ala} > \text{Val-N} > \text{Asp}$ . Уменьшение расщепления  ${}^7F_1$  уровня  $\text{Eu}^{3+}$  правомочно связать как с плавным изменением расстояний  $\text{Eu-O}$  карбоксильной группы аминокислоты по мере увеличения геометрических размеров радикалов последней, так и с перераспределением электронной плотности на атомах координируемых лигандов.

**В третьей главе** изложены результаты исследования экстракции разнолигандных комплексных соединений тербия (III) с ацидо- и нейтральными лигандами. В ряду жесткости/мягкости катионов в водных растворах, выстроенному по разности между орбитальной энергией катиона и энергией десольватации, ион  $\text{Tb}^{3+}$  занимает одно из первых мест по жесткости, в то время как ион  $\text{Eu}^{3+}$  расположен на границе между жесткими и мягкими ионами металлов и в лантанидной серии является лучшим акцептором электронов. Эти отличия должны сказываться на показателях смешаннолигандного комплексообразования европия и тербия, в том числе и в экстракционных системах, для некоторых из которых установлено образование более устойчивых комплексов с европием в органической фазе, чем с тербием. В этой связи представлялось целесообразным исследовать экстракцию некоторых смешанных координационных соединений тербия с теми же полидентатными лигандами, как и при экстракции комплексов европия. Основные закономерности экстракции координационных соединений

европия и тербия в аналогичных условиях (состав водной и органической фаз, концентрации компонентов, рН водной фазы) сохраняются. Однако установлено, что экстракция тербия смесями солей ТАБА и  $\beta$ -дикетоннов или БК из хлоридных и нитратных растворов характеризуется более низкими коэффициентами распределения, а в отсутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при более высоком значении рН водной фазы, равном 8, эффективность экстракции значительно возрастает (рис. 10) и при этом в органическую фазу извлекается комплекс с соотношением компонентов ТАБАХ : АА : Тб = 3:3:2, что соответствует составу  $(\text{ТАБА})_3[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{AA})_3]$ , а в присутствии в водной фазе ТГМАМ - комплекс  $\text{TbCl}_2\text{AA}(\text{ТГМАМ})$ , в котором реализуется, согласно проведенному исследованию насыщенных экстрактов, полидентатная координация ТГМАМ.

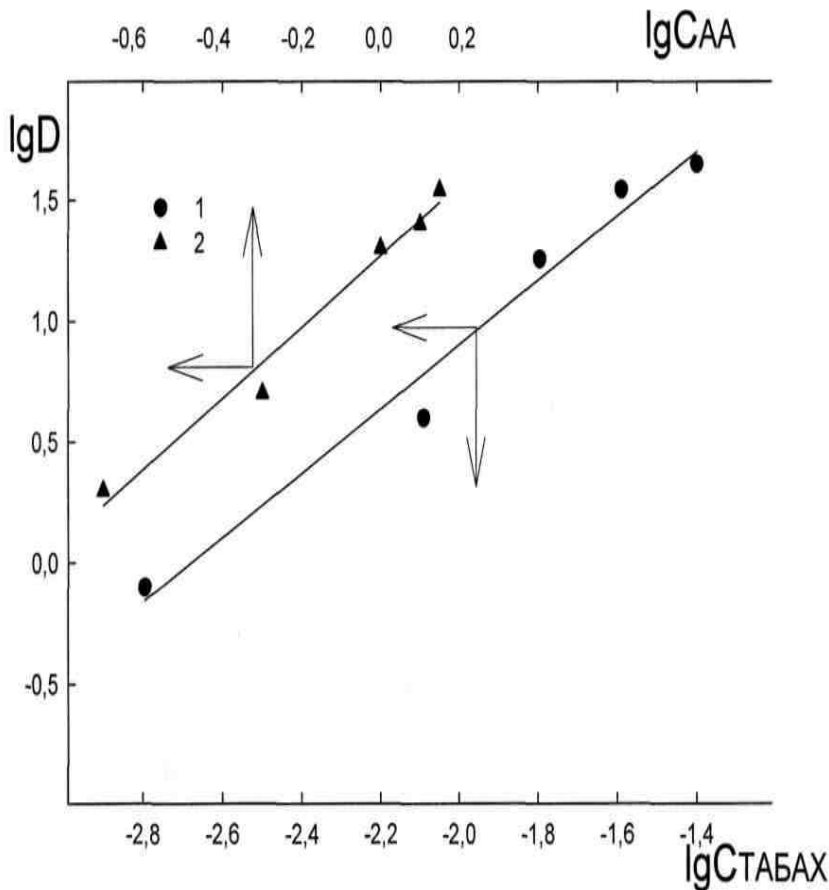


Рис. 10. Экстракция тербия бензольными растворами АА в зависимости от концентрации ТАБАХ (1) и ТАБАХ в зависимости от концентрации АА (2). Исходные концентрации, моль/л: АА = 1,95 (1); ТАБАХ = 0,04 (2);  $\text{Tb}^{3+} = 6,29 \cdot 10^{-3}$ ; рН = 8

При введении в водную фазу ТГМАМ, экстракция тербия, как и европия, из нитратных растворов значительно повышается для бензольных растворов ДП,ДФГА, АА+ДП, АА+ДФГА, БК. Как показывает сравнительный анализ результатов исследования этих экстракционных систем, для тербия реализуется

тот же механизм экстракции: синергический эффект в этих системах обусловлен образованием разнолигандных координационных соединений РЗЭ. На основании анализа влияния ТГМАМ на экстракцию европия, тербия и иттрия, данных ИК и люминесцентной спектроскопии, определено, что в органическую фазу извлекаются разнолигандные комплексы с соотношением компонентов  $Ln:ТГМАМ=1:3$ ,  $Ln:AA:ТГМАМ=1:1:1$ ,  $Ln:БК:ТГМАМ=1:3:3$ , в которых ТГМАМ координирует ион  $Ln^{3+}$  атомом кислорода, причем с учетом полидентатности ТГМАМ вероятно образование дополнительных внутри- и межмолекулярных связей.

Квантовохимические расчеты энергии образования молекулы разнолигандного комплекса иттрия с БК и ТГМАМ оптимизировали исходя из установленного при исследовании экстракции образования в органической фазе комплекса иттрия, содержащего в составе три молекулы БК и ТГМАМ при бидентатной координации карбоксильных групп БК. Наиболее устойчивый комплекс ( $E_{\pi} = -5881.2614$  а.е.) образуется при реализации координационной связи двух молекул ТГМАМ с ионом иттрия атомами и кислорода и азота и одной молекулы ТГМАМ - атомом азота. Для сохранения устойчивости комплекса при этом не реализуется бидентатная координация карбоксильных групп БК (рис. 11, а). Такой механизм экстракции хорошо согласуется с экспериментальными данными: образование смешанного комплекса при экстракции БК из растворов в присутствии ТГМАМ, последующий рост коэффициентов распределения тербия при увеличении концентрации ТГМАМ, подавление экстракции с ростом концентрации БК в органической фазе.

При сохранении бидентатной координации карбоксильных групп БК наиболее выгодна энергетически ( $E_{\pi} = -5881.0875$  а.е.) модельная структура комплекса, в которой молекулы ТГМАМ координируют иттрий кислородом (рис. 11, б). Реализация других способов координации ТГМАМ - только атомами азота аминогруппы ( $E_{\pi} = -5879.9988$  а.е.) или атомами кислорода гидроксильной группы и азота аминогруппы ( $E_{\pi} = -5881.0610$  а.е.) - менее вероятна.

Следует отметить, что квантовохимическое построение моделей структур проводилось без учета влияния растворителя и возможности образования межмолекулярных связей гидрокси- и аминогруппами ТГМАМ в экстракте.

Поэтому с учетом близких значений рассчитанных энергий вполне вероятной может быть реализация одновременно нескольких механизмов координации ТГАММ в экстрагирующихся комплексах данного состава.

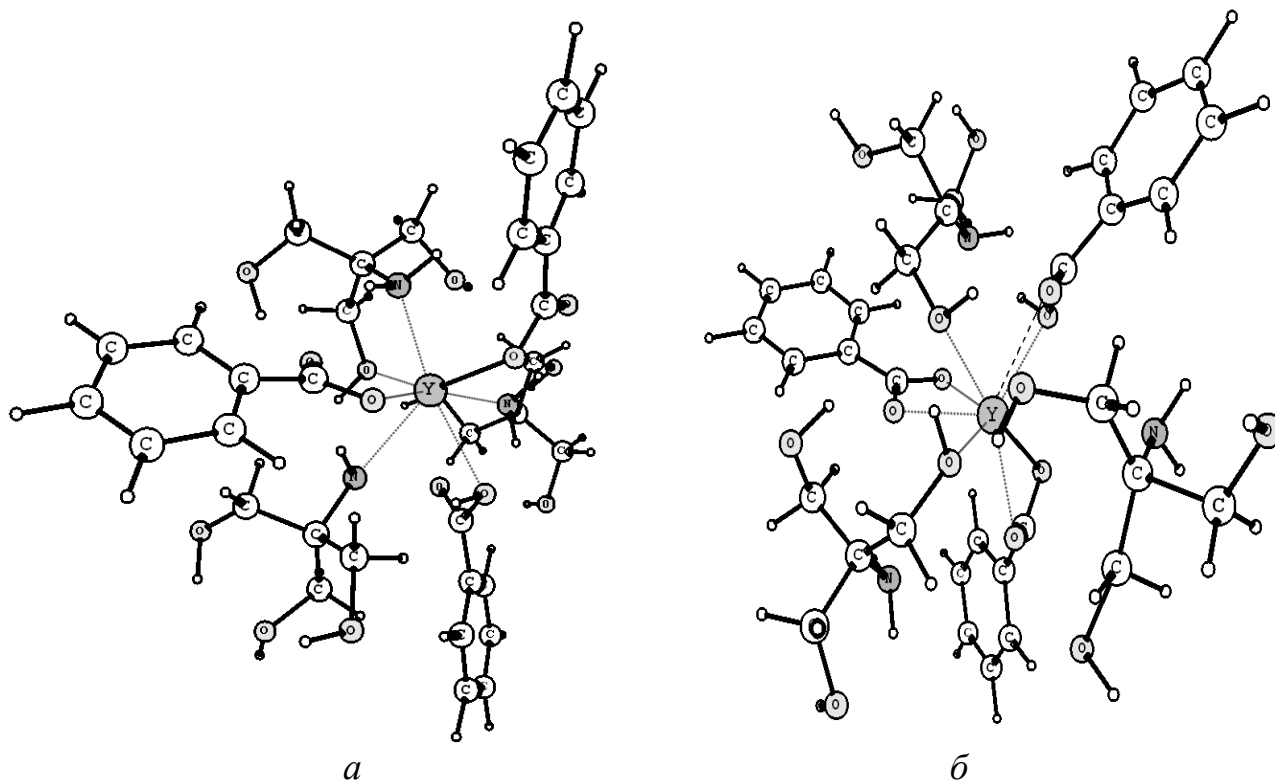


Рис. 11. Структура комплексов: а -  $Y(BK)_3(TGMAM)_3$ ; б -  $Y(BK)_3(TGMAM)_3$

**В четвертой главе** представлены результаты систематизации собственных экспериментальных и литературных данных по экстракции металлов - висмута, железа, индия, циркония и благородных металлов - золота, серебра, платины, используемых в дальнейшем для получения сложнооксидных композитов с РЗЭ, в том числе наноразмерных, пиролизом экстрактов. При этом были установлены составы экстрагирующихся комплексных соединений металлов, так как от этого, как будет показано ниже, напрямую зависят и состав продуктов пиролиза и условия его проведения. Показана эффективность использования для получения насыщенных висмутом фаз- монофункциональных -ТАБА, н-триоктиламин (ТОА) (1) и мало изученных бифункциональных аминов - тетраоктилалкилендиаминов (2), в том числе в смеси с ТБФ (3), МГК (4), ОС (5), АА, ДБМ при экстракции как из хлоридных, так и роданидных растворов. Впервые изучены экстракционные системы индия, железа и золота с экстрагентами 1, 2,

4 и 5, и сделан вывод о наличии двух механизмов экстракции металлов аминами – анионообменного для ТОА и механизма присоединения для тетраоктилэтилендиамина и тетраоктилбутилендиамина. Для тетраоктилгексиленадиамина реализуются оба указанных механизма, что обуславливает максимальную по сравнению с другими аминами экстракцию. Впервые показана возможность получения насыщенных цирконием органических фаз при экстракции ТОА из оксалатно-хлоридных растворов. Установлено, что экстракция серебра из кислых тиоцианатных, а золота из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов смесью дифенилтиомочевины (ДФТМ) с ТБФ характеризуется значительным синергическим эффектом. Для получения насыщенных платиной органических фаз выбраны два варианта экстракционных систем: экстракция ТОА из раствора 0,1 моль/л HCl и ДФТМ+ТБФ из тиоцианатных растворов. Расширение числа экстракционных систем металлов – благородных, редкоземельных, переходных, неперегородных-, которые могут быть эффективно использованы для целей пиролиза, расширяет возможности экстракционно-пиролитического метода и позволяет не только получать разнообразные по составу и морфологии сложнооксидные и другие композиты, но и варьировать условия их формирования.

**Глава 5** посвящена выявлению закономерностей формирования экстракционно-пиролитическим методом нанокompозитов на основе оксидов РЗЭ и других металлов, в том числе в виде тонких пленок и покрытий на диэлектрических подложках, обладающих важными в практическом отношении функциональными свойствами: магнитными, оптическими и каталитическими. В экстракционно-пиролитических процессах впервые использованы экстракты, содержащие разнолигандные координационные соединения РЗЭ в качестве предшественников наноразмерных материалов. Изучены термические свойства прекурсоров нанокompозитов. Установлено, что температура окончания термолитиза с образованием конечного продукта – оксида РЗЭ и составы промежуточных и конечных продуктов определяются составом исходного экстракта (табл. 3). Например, промежуточным продуктом пиролиза экстрактов европия и тербия, содержащих комплексы состава  $\text{ТАБА}[\text{LnCl}_3\text{AA}]$ , являются оксихлориды  $\text{LnOCl}$ , а комплексы  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ФЕН})_2$  или  $\text{Tb}(\text{AA})_3(\text{ДП})_2$  – оксикарбонаты  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

## Состав продуктов пиролиза экстрактов

экстракционная система	t°,С	фазовый состав
BiCl <sub>3</sub> + МГК	700	Bi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
BiCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + АА	700	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (силленит) + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BiCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + АА	600	Bi <sub>2</sub> O <sub>2,33</sub>
BiCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + АА	800	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (силленит) + γ-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BiCl <sub>3</sub> + ТАБАТ	700	β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Bi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
BiCl <sub>3</sub> + ТАБАТ + МГК	700	β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (силленит)
EuCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + АА	600	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> или Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (АА + ДП)	350	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BiCl <sub>3</sub> + EuCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + АА	600	Bi <sub>2</sub> O <sub>2,33</sub> + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BiCl <sub>3</sub> + АА + ТБФ	700	BiPO <sub>4</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> + АА + ТБФ	700	EuPO <sub>4</sub>
TbCl <sub>3</sub> + АА+ ТБФ	700	TbPO <sub>4</sub>
TbCl <sub>3</sub> + ТАБАХ +АА	600	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
EuCl <sub>3</sub> + ДБМ + ТАБАХ	650	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TbCl <sub>3</sub> + ДП + АА	350	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
(TbCl <sub>3</sub> +ТГМАМ) + АА	450	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
EuCl <sub>3</sub> + ГФАА + ТАБАХ	700	EuF <sub>3</sub>
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + ФЕН	400	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> или Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (АА + ФЕН)	500	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TbCl <sub>3</sub> или Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (АА + ФЕН)	500	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
TbCl <sub>3</sub> + АА+ ТФФО	600	TbPO <sub>4</sub>
EuCl <sub>3</sub> + АА + ТФФО	600	EuPO <sub>4</sub>
EuCl <sub>3</sub> или Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + АА + ДФГА	550	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(TbCl <sub>3</sub> +ТГМАМ) + БК	600	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Eu(CNS) <sub>3</sub> + ТБФ	700	EuPO <sub>4</sub>
EuCl <sub>3</sub> + АА + ОК	450	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> + АА + ПМ	500	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> +ФЕН + ПМ	500	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(EuCl <sub>3</sub> + ТГМАМ) + ПМ	500	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> + АА + ДМСО	450	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
InCl <sub>3</sub> + ТОА (ТОГДА)	600	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубическая
InCl <sub>3</sub> + ТОА (ТОГДА)	400	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гексагональная
Ag+SCN <sup>-</sup> или SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + ДФТМ	400	Ag и Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ag+ SCN <sup>-</sup> или SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + ТОА	400	Ag и Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

$\text{AgNO}_3 + \text{ТБФ}$	800	$\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 + \text{AgPO}_3 + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Ag} + \text{SCN}^-$ или $\text{SO}_4^{2-} + \text{ТОА}$	600	Ag
$\text{AgNO}_3 + \text{ТБФ} + \text{ДФТМ}$	800	$\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 + \text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{SO}_3$
$\text{Ag} + \text{SCN}^-$ или $\text{SO}_4^{2-} + \text{ДФТМ}$	600	Ag
$\text{PtCl}_4 + \text{ТОА}$	700	Pt
$\text{PtCl}_4 + \text{ТБФ} + \text{ДФТМ}$	700	Pt
$\text{PtCl}_4 + \text{ТОА}$	400	Pt 4 часа
$\text{AuCl}_4 + \text{ТОГДА(ТОА)}$	700	Au
$\text{AuCl}_4 + \text{ТОГДА(ТОА)}$	400	Au 4 часа
$(\text{BiCl}_3 + \text{МГК} + \text{АА}) + (\text{EuCl}_3 + \text{МГК} + \text{АА})$	700	$\text{BiEuO}_3$
$(\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}) + (\text{EuCl}_3 + \text{БК} + \text{ТГМАМ}$ или $\text{ААм})$	700	$\text{Bi}_{0,775} \text{Eu}_{0,225} \text{O}_{1,5}$
$(\text{EuCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}) + (\text{FeCl}_3 + \text{ТОА})$	700	$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
$\text{EuCl}_3$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ДП}) + (\text{FeCl}_3 + \text{ТОА})$	600	$\text{EuFeO}_3$
$\text{EuCl}_3$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ДП}) + (\text{FeCl}_3 + \text{ТОА})$	600	$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
$(\text{EuCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}) + (\text{FeCl}_3 + \text{ТОА})$	700	$\text{EuFeO}_3$
$(\text{EuCl}_3 + \text{БК} + \text{ТГМАМ}$ или $\text{ААм}) + (\text{FeCl}_3 + \text{ТОА})$	700	$\text{EuFeO}_3$
$(\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}) + (\text{FeCl}_3 + \text{ТОА})$	700	$\text{BiFeO}_3$
$\text{BiCl}_3 + \text{TbCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{МГК} + \text{АА}$	700	$\text{BiTbO}_3$
$(\text{TbCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}) + (\text{MnCl}_2 + \text{ТОА})$	700	$\text{TbMnO}_3$
$(\text{TbCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}) + (\text{MnCl}_2 + \text{ТОА})$	700	$\text{TbMn}_2\text{O}_5$
$(\text{TbCl}_3 + \text{ДП} + \text{АА}) + (\text{MnCl}_2 + \text{ТОА})$	700	$\text{TbMnO}_3$
$(\text{TbCl}_3 + \text{ДП} + \text{АА}) + (\text{MnCl}_2 + \text{ТОА} + \text{Ag}^+)$	700	$\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$
$\text{EuCl}_3 + (\text{ТАБАХ} + \text{АА})$	700	$\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$
$\text{EuCl}_3$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ДП})$	500	$\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$
$\text{Pt} + \text{HCl} + \text{ТОА}$	700	Pt / $\text{SiO}_2$
$\text{Pt} + \text{HCl} + \text{ТОА}$	700	Pt / $\text{TiO}_2 / \text{Ti}$
$(\text{Pt} + \text{HCl} + \text{ТОА}) + (\text{Eu}^{3+} + \text{АА} + \text{ДП})$	700	Pt + $\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$
$(\text{Pt} + \text{HCl} + \text{ТОА}) + (\text{Eu}^{3+} + \text{АА} + \text{ДП})$	700	Pt + $\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{керамзит}$
$(\text{Pt} + \text{HCl} + \text{ТОА}) + (\text{Eu}^{3+} + \text{Ce}^{4+} + \text{АА} + \text{ДП})$	700	Pt + $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_x\text{O}_y / \text{керамзит}$
$(\text{Pt} + \text{HCl} + \text{ТОА}) + (\text{Eu}^{3+} + \text{АА} + \text{ДП})$	700	Pt + $\text{Eu}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
$(\text{Pt} + \text{HCl} + \text{ТОА}) + (\text{Eu}^{3+} + \text{Ce}^{4+} + \text{АА} + \text{ДП})$	700	Pt + $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
$(\text{EuCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}) + (\text{FeCl}_3 + \text{ТОА})$	700	$\text{EuFeO}_3 / \text{SiO}_2$
$\text{ZrOCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{ТОА} + \text{BiCl}_3$	800	$\text{ZrO}_2$ кубическая

Пиролиз экстрактов европия и тербия с ТБФ или ТФФО позволяет получить наноразмерные порошки не оксидов РЗЭ, а фосфатов -  $\text{EuPO}_4$  или  $\text{TbPO}_4$ . При этом при замене ТБФ на ТФФО в растворе экстрагента возможно получение нанодисперсных фосфатов этих металлов при более низкой температуре за то же время процесса. Пиролизом насыщенных экстрактов, полученных экстракцией европия из роданидных растворов ТБФ, получен  $\text{EuPO}_4$ , а из систем с ГФАА -  $\text{EuF}_3$ . Мелкодисперсные металлические Pt, Au и Ag, в том числе в виде тонких пленок на кварце и аморфной двуокиси кремния, синтезированы пиролизом экстрактов любого состава (с ТБФ, ДФТМ, ТОА, ТОГДА), полученных в том числе из роданидных растворов, но при разной длительности процесса. Наиболее наглядно влияние состава экстрактов продемонстрировано в проявлении полиморфизма наноразмерных оксидных соединений висмута, получаемых из разных экстрактов в одних и тех же условиях пиролиза (табл. 3).

Образцы нанодисперсных оксидов РЗЭ после пиролиза представляют собой агломераты, размеры которых 100-200 нм (рис. 12). После разрушения агломератов диспергированием образцов в этиловом спирте размеры частиц оксидов по данным АСМ составляют 5-10 нм (рис. 13, а). В образцах, полученных пиролизом при одинаковой температуре и времени различных по составу экстрактов, наблюдались различия в морфологии наночастиц (рис. 12, 14, 15).

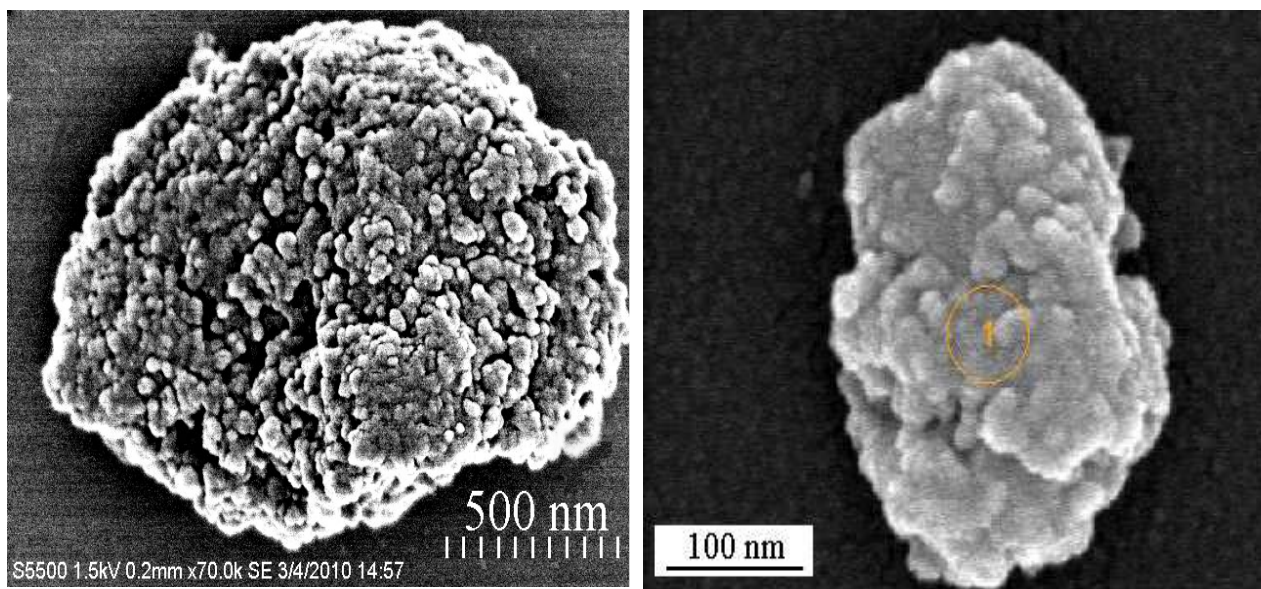


Рис. 12. Микрофотография образца  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , полученного пиролизом экстракта  $\text{Eu} + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$  при температуре  $700^\circ\text{C}$



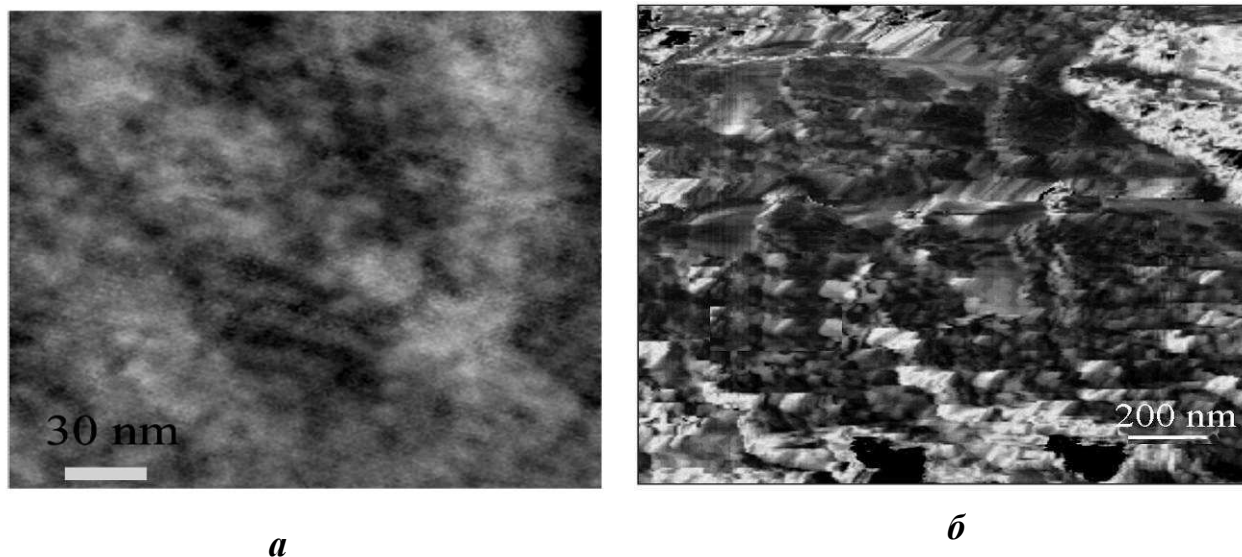


Рис. 13. Микрофотография образца  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{SiO}_2$  с покрытием  $\text{EuFeO}_3$  (б)

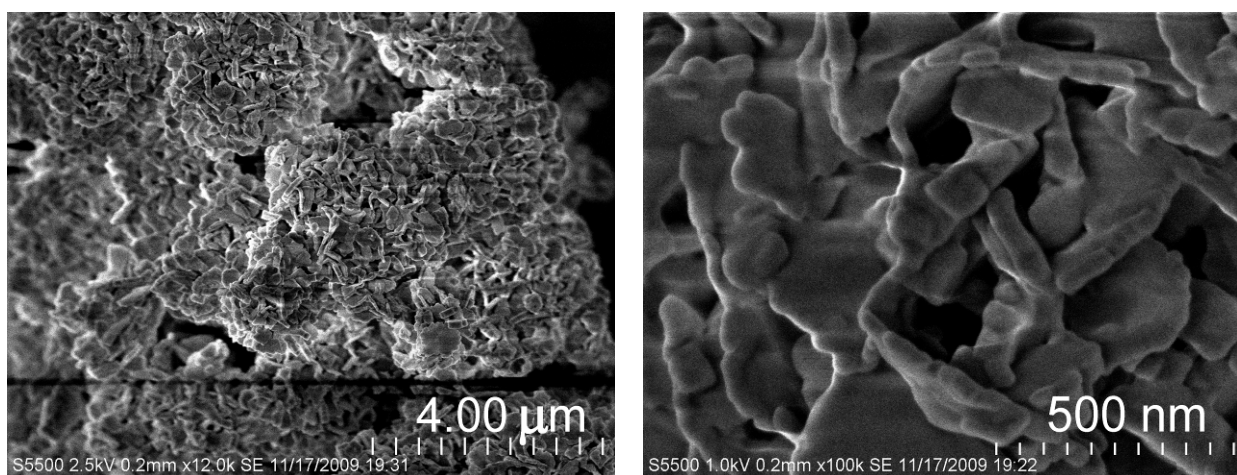


Рис. 14. Микрофотография образца  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , полученного пиролизом экстракта  $\text{Eu} + \text{AA} + \text{PM}$

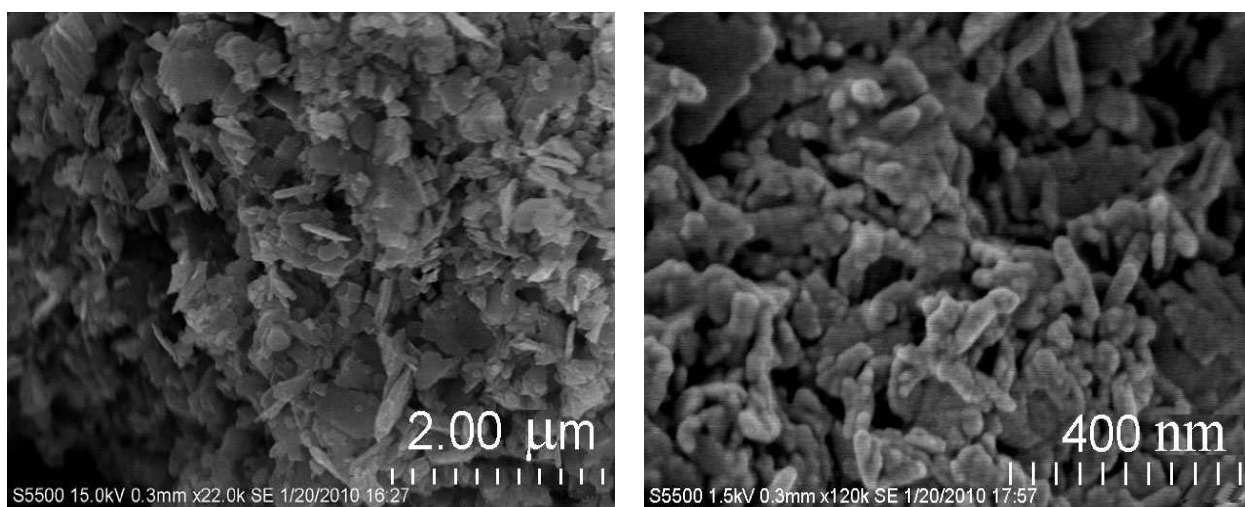


Рис. 15. Микрофотография образца  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , полученного пиролизом экстракта  $\text{Eu} + \text{AA} + \text{DP}$

С целью оптимизации способа получения катодолуминофоров за счет снижения длительности и температуры синтеза и, соответственно, энергозатрат процесса нами разработана методика получения нанодисперсных катодолуминофоров на основе оксидов и оксисульфидов редкоземельных металлов: иттрия, активатора европия и соактиваторов празеодима и тербия - низкотемпературным пиролизом смешанных экстрактов. Люминесцентные характеристики полученных катодолуминофоров оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции (рис. 16). В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции катодолуминофора оксисульфидов европия, тербия, иттрия и празеодима (рис.16, а) наблюдается интенсивная узкая полоса ( $\lambda_{\max} = 250$  нм), указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Eu}^{3+}$ .

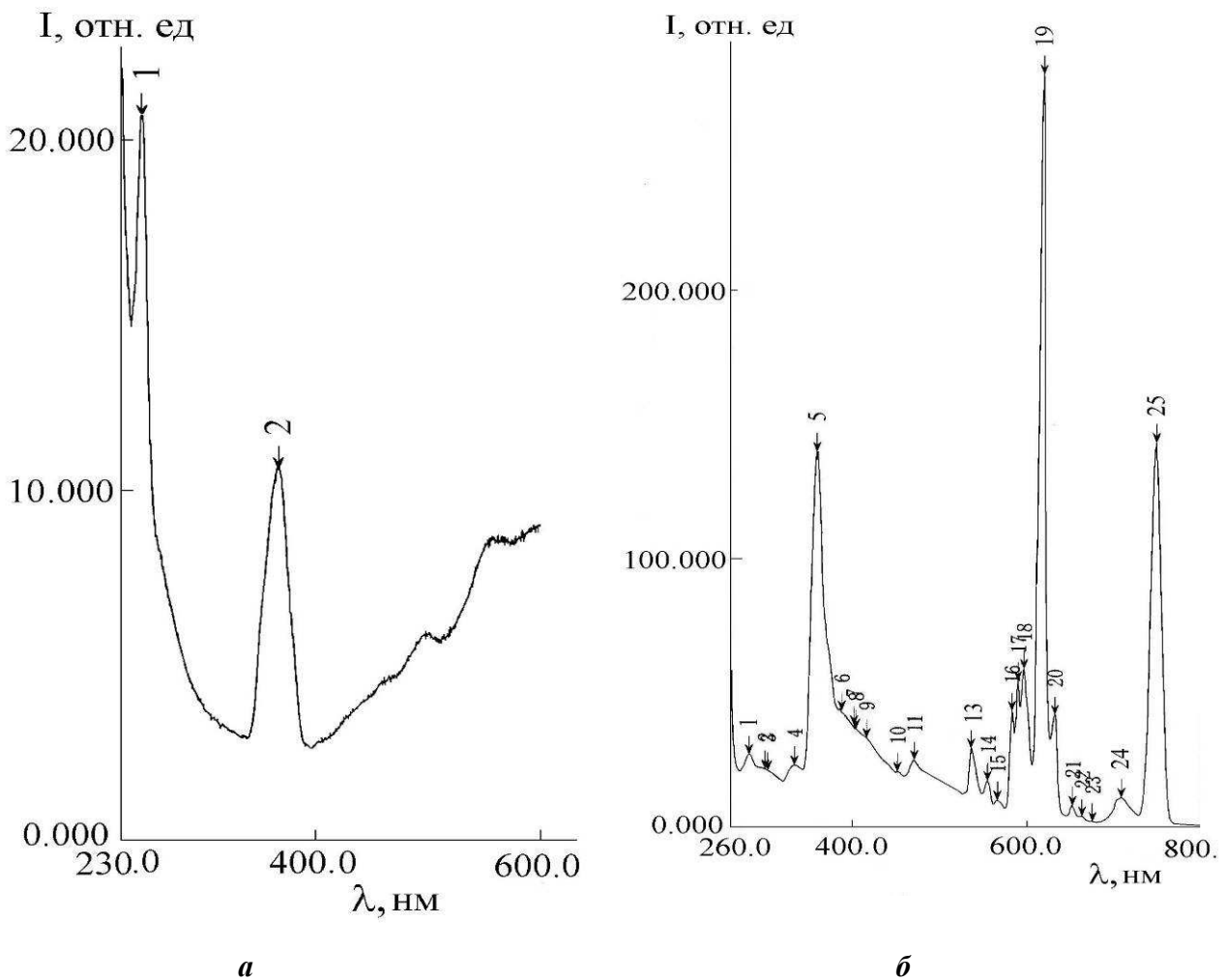


Рис. 16. Спектр возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) катодолуминофора оксисульфидов  $\text{Y}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Pr}$

В длинноволновой области в интервале длин волн 400-500 нм присутствуют полосы, отсутствующие в спектре оксидного катодолюминофора аналогичного состава, относящиеся к переходам, связанным с присутствием в составе образцов сульфидной серы, и малоинтенсивные полосы, соответствующие внутриконтинуальным f-f переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ . В области 600-800 нм оксидный и оксисульфидный катодолюминофоры показывают интенсивную люминесценцию красного цвета (рис. 16, б), интенсивность которой выше у оксисульфидного нанокompозита. Интенсивность свечения и характер спектров люминесценции образцов катодолюминофоров, полученных в данном интервале температур пиролиза 550-700°C, не меняется. Экстракционно-пиролитическим методом получен нанокompозит на основе оксидов европия и церия ( $\text{Eu}:\text{Ce}=10:1$ ) и светозащитное покрытие из него на кварцевом стекле. Пропускание образца в области УФ излучения ( $\lambda = 200\text{-}300$  нм) составляет 30-33%.

Одной из целей данного исследования являлось изучение возможности синтеза методом пиролиза экстрактов нанокompозитов на основе смешанных оксидов РЗЭ с оксидами других металлов: железа, висмута, марганца, являющихся потенциальными магнитными системами (табл. 3). Используя известные статические и усредненные структурные данные, полученные методами рентгеновской и нейтронной дифракции, с применением программы «MagInter» выявлена связь характеристик магнитных взаимодействий с кристаллической структурой в перовскитоподобных соединениях  $\text{EuFeO}_3$  и  $\text{TbMnO}_3$ , получены индивидуальные наноразмерные мультиферроики (рис. 17) и нанокompозит мультиферроика  $\text{EuFeO}_3$  на аморфной двуокиси кремния (рис. 13, б).

Мультиферроик  $\text{TbMnO}_3$ , полученный экстракционно-пиролитическим методом, при температуре 300 К является парамагнетиком. В области температур 45-35 К  $\text{TbMnO}_3$  переходит в другое магнитное состояние, характеризующееся большим значением полной намагниченности и коэрцитивной силы. Зависимости полной ( $I_s$ ) и остаточной ( $I_{rs}$ ) намагниченностей полученных экстракционно-пиролитическим методом наноразмерных  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{EuFeO}_3$  указывают на проявление зависящих от состава магнитных свойств (рис. 18). Для первого соединения наблюдается практически линейная зависимость полной намагниченности ( $I_s$ ) от величины постоянного магнитного поля, но поведение

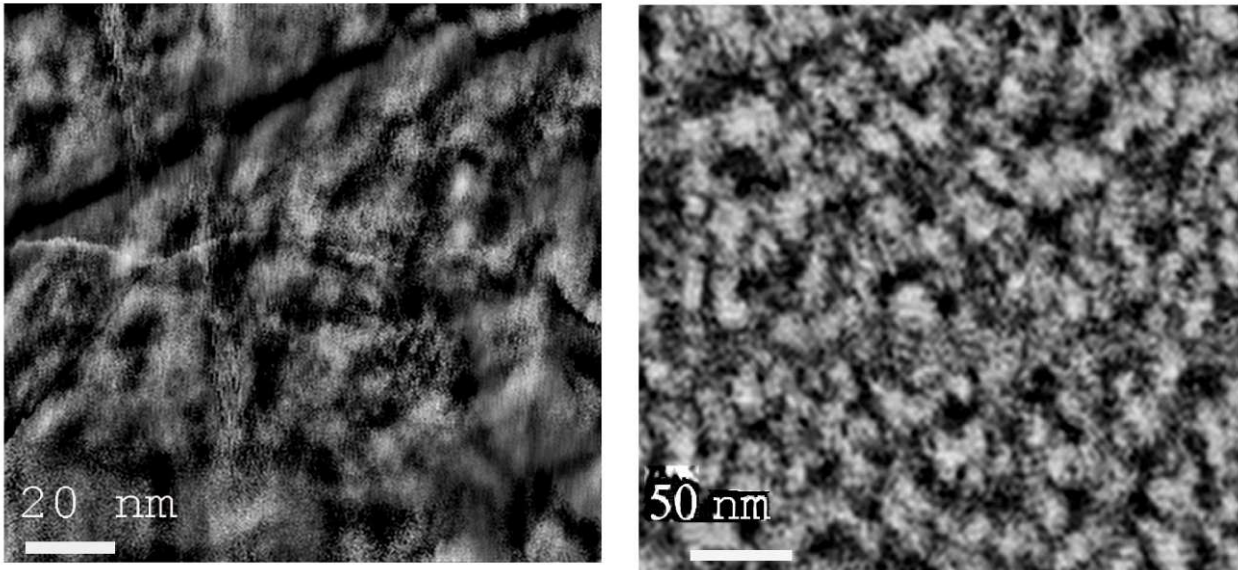
**a****б**

Рис. 17. Микрофотография образца  $TbMnO_3$  (а) и  $EuFeO_3$  (б)

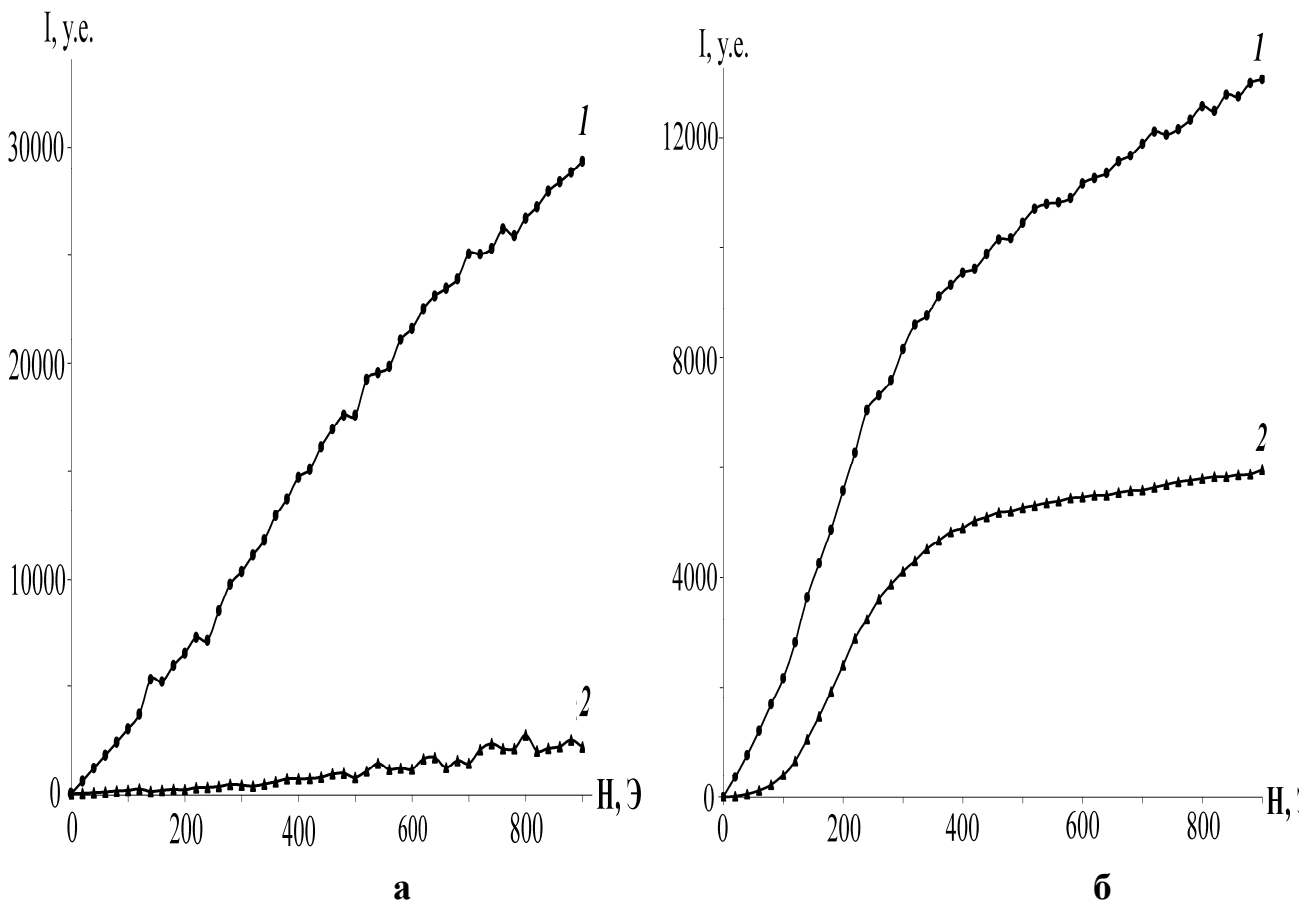


Рис. 18. Намагничивание (I) соединения  $Eu_3Fe_5O_{12}$  (а) и  $EuFeO_3$  (б) в постоянном магнитном поле до  $H = 900$  Э при комнатной температуре, 1 – полная намагниченность ( $I_s$ ); 2 – остаточная намагниченность ( $I_{rs}$ ); 1 у.е. =  $1,2 \cdot 10^{-9}$  А/м<sup>2</sup> магнитного момента

остаточной намагниченности ( $I_{rs}$ ) указывает на проявление ферромагнитных свойств. Такое поведение полной и остаточной намагниченностей является характерным для нанокристаллических ферромагнитных структур и аморфных магнитных материалов.

Образцы феррита европия  $\text{EuFeO}_3$  имеют температуру блокировки, сопоставимую или превышающую 300 К. Максимальная величина коэрцитивной силы при комнатной температуре (300 К) достигает 2068 Э, а полная намагниченность  $\sim 0,35$  э.м.е./г. Это свидетельствует о возможности использования экстракционно-пиролитического метода для получения перспективных потенциальных магнитных материалов.

Исследованы магнитные характеристики двух образцов феррита европия  $\text{EuFeO}_3$ , полученных различными способами: совместным гидролизом солей – хлоридов европия и железа с последующим прокаливанием при 700 °С и диспергированием в этиловом спирте и экстракционно-пиролитическим методом. По данным АСМ, размер частиц образца, полученного в первом случае составляет  $\sim 3$  мкм, во втором – 10-20 нм. В данном случае закономерно прослеживается влияние размерного фактора на магнитные характеристики феррита  $\text{EuFeO}_3$ : температурные зависимости удельной намагниченности образцов в поле 3000 Э носят различный характер.

Показана перспективность использования экстракционно-пиролитического метода для получения покрытий потенциальных функциональных материалов, в том числе каталитически активных. В работе использовали несколько подложек: оксид кремния, оксид титана, оксид алюминия, кварц, керамзит, - на которые наносили экстракционно-пиролитическим методом мелкодисперсные покрытия (табл. 3). Каталитические испытания образцов нанокompозитов показали (рис. 19), что для образца нанокompозита  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , содержащего 1% Pt и 99%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  от активной массы, полная конверсия достигается при сравнительно низкой температуре, которая еще понижается при введении церия в нанокompозит. Очевидно, что замена дорогостоящей платины в применяемом сейчас катализаторе  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  позволит снизить его стоимость и расширить использование данного катализатора при дожиге выхлопных газов в двигателях внутреннего сгорания.

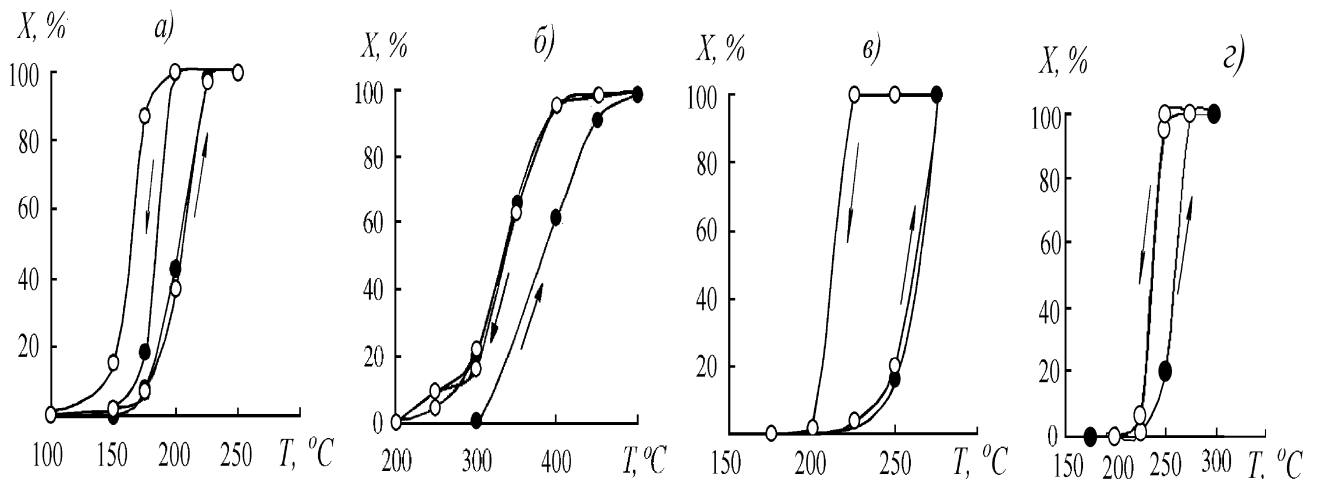


Рис. 19. Зависимости конверсии ( $X$ )  $\text{CO}$  от температуры для образцов  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  (а),  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (б),  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (в)  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (г). Соответствующая удельная поверхность образцов:  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  - 169/265,  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  - 34/50,  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  - 50/55,  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  165/173  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Циклы каталитических испытаний: нагревание – (●), охлаждение – (○)

Преимущества экстракционно-пиролитического метода наиболее полно проявляются при получении наноразмерных пленок и покрытий материалов различного функционального назначения. Показана возможность формирования при температуре 800 °С покрытий из высокотемпературной кубической модификации двуокиси циркония экстракционно-пиролитическим методом на композиционных материалах, основным компонентом которых являются керамические армирующие карбидо-кремниевые волокна Хай-Никалон (рис. 20). Толщина оксидной пленки кубической модификации  $\text{ZrO}_2$  в данном случае не превышает 1 мкм. Таким образом, в результате проведенных исследований впервые показано, что экстракционно-пиролитический метод с использованием экстрактов циркония позволяет успешно формировать тонкие пленки диоксида циркония кубической модификации на волокнах типа Хай-Никалон. Высокая технологичность метода может сделать его более предпочтительным, чем наиболее распространенный сейчас метод химического газофазного осаждения, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна.

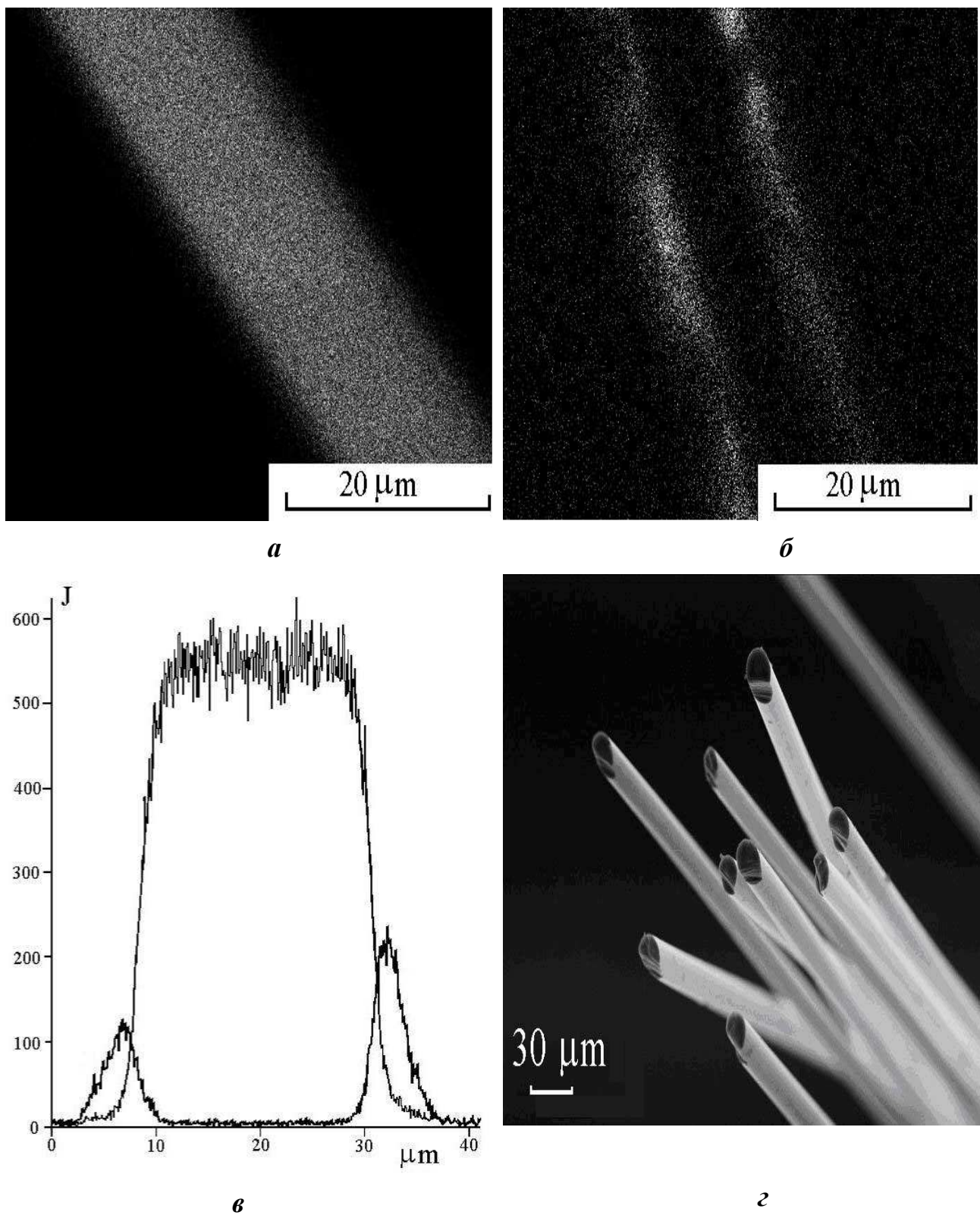


Рис. 20. Изображение нити исходного волокна Хай-Никалон (а), с пленкой диоксида циркония (б), кривые интенсивностей рентгеновского излучения  $\text{SiKa}_1$  (1) и  $\text{ZrLa}_1$  (2) (в), полученные при сканировании пучка электронов поперек волокна и волокно с покрытием диоксида циркония (г)

Показана возможность синтеза низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом различных форм наноразмерных оксидов РЗЭ и смешанных оксидов на их основе – нанодисперсных порошков и покрытий на различных подложках, а также установлена зависимость состава и морфологии продуктов пиролиза экстрактов от соотношения компонентов в органической фазе, природы лигандов, образующих экстрагирующиеся комплексные соединения с металлами, температуры и времени пиролиза. Обнаруженные зависимости состава продуктов термического разложения, температурных условий процесса и размеров частиц от состава экстрактов позволяют надеяться на возможность управления процессами получения наноразмерных оксидов или металлов и материалов на их основе.

## ВЫВОДЫ

1. В развитие теории и практики экстракционной химии координационных соединений РЗЭ определены закономерности экстракции разнолигандных комплексных соединений европия и тербия и обосновано использование анионообменных, нейтральных и хелатообразующих экстрагентов в экстракционно-пиролитическом методе получения оксидных наноконпозитов различного функционального назначения.

2. Получены и систематизированы данные химии экстракции смешанно-лигандных координационных соединений европия и тербия в экстракционных системах с солями триалкилбензиламмония в присутствии  $\beta$ -дикетонных и модификаторов и ацетилацетоном в присутствии нейтральных лигандов. Выявлены экстракционные системы, характеризующиеся синергическим эффектом, установлены составы экстрагирующихся соединений. Определена последовательность увеличения коэффициентов распределения РЗЭ в ряду нейтральных лигандов в экстракционных системах с ацетилацетоном, что позволяет целенаправленно оптимизировать условия получения экстрактов для последующего пиролиза.

3. Установлено увеличение коэффициентов распределения РЗЭ при экстракции бензолом, хелатообразующими или катионообменными экстрагентами при введении в водную фазу трис-(гидроксиметил)-аминометана, участвующе-



го в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и одновременно поддерживающего эффективное значение рН водной фазы. На основании анализа влияния трис-(гидроксиметил)-аминометана на экстракцию РЗЭ, данных спектроскопии и квантовохимического моделирования определены составы экстрагирующихся разнолигандных комплексов и способы координации иона  $\text{Ln}^{3+}$  молекулами полидентатного трис-(гидроксиметил)-аминометана.

4. Показано, что рост коэффициентов распределения европия при экстракции ацетилацетоном из растворов трифторацетата и дибензоилметаном из растворов ацетата европия обусловлен образованием экстрагирующихся разнолигандных карбоксилато- $\beta$ -дикетонатов европия. Установлено, что кристаллические карбоксилатодибензоилметанаты РЗЭ имеют полимерное строение, при котором в роли мостиковых выступают карбоксилатные группы с тридентатной мостиково-циклической координацией. Синтезированы новые полихелаты европия с полифункциональной 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой и нейтральными лигандами и показана возможность их использования для получения насыщенных европием экстрактов.

5. Изучена экстракция и установлен состав координационных соединений европия с  $\beta$ -дикетонами и аминокислотами. Из насыщенных экстрактов синтезированы новые кристаллические аддукты трис-гексафторацетилацетонатов РЗЭ с аминокислотами  $\text{Ln}(\text{ГФАА})_3(\text{Ам})_2$ . Методами квантовохимического моделирования, ИК и люминесцентной спектроскопии определены способы координации  $\beta$ -дикетона и аминокислоты в разнолигандном комплексе. Установлено, что молекулы аминокислоты координируют ион  $\text{Eu}^{3+}$  атомом кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры, при этом  $\text{NH}^{3+}$  - группа аминокислоты посредством водородной связи взаимодействует с одним из кислородов  $\beta$ -дикетона. Показана возможность эффективного использования трис-дибензоилметаната европия в качестве рецептора глицина.

6. Показана перспективность использования экстрактов разнолигандных комплексных соединений РЗЭ в экстракционно-пиролитическом методе получения сложнооксидных наноконкомпозитов, в том числе и с другими металлами, обладающих важными в практическом отношении функциональными свойствами: магнитными, оптическими, каталитическими. Установлена зависимость

состава и морфологии продуктов пиролиза и температуры процесса от состава экстрагирующихся разнолигандных комплексных соединений РЗЭ.

7. Низкотемпературным пиролизом экстрактов синтезированы нанодисперсные катодолюминофоры красного свечения на основе оксидов и оксисульфидов редкоземельных металлов: иттрия, активатора европия и соактиваторов празеодима и тербия - и оценены их люминесцентные характеристики; получен нанокомпозит на основе оксидов европия и церия и светозащитное покрытие из этого нанокомпозита на кварцевом стекле.

8. Получены наноразмерные сложнооксидные композиты: ферриты европия и висмута, манганиты тербия, обладающие магнитными свойствами; установлено влияние размерного фактора на магнитные характеристики феррита  $\text{EuFeO}_3$ .

9. Показана перспективность формирования экстракционно-пиролитическим методом покрытий оксидных и сложнооксидных нанокомпозитов металлов на аморфной двуокиси кремния, оксидах титана и алюминия, кварце, керамзите; получены каталитически-активные в реакции конверсии CO нанокомпозиты  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; экстракционно-пиролитическим методом сформированы тонкие защитные покрытия диоксида циркония кубической модификации на карбидокремниевых волокнах Hi-Nicalon.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов // Российские нанотехнологии. – 2010. – № 1 - 2. – С. 33–38.
2. Стеблевская Н.И. Композиты на основе оксидов РЗЭ: экстракционно-пиролитический синтез // Хим. технология. – 2009. – Т. 10, № 11. – С. 680–685.
3. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Тырина Л.М., Курявый В.Г., Эпов Д.Г. Нанокомпозиты  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , полученные экстракционно-пиролитическим методом // Хим. технология. – 2009. – Т.

- 10, № 9. – С. 528–531.
4. Руднев В.С., Медков М.А., Стеблевская Н.И., Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Белобелецкая М.В. Композиции Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti и их каталитические свойства // Хим. технология. – 2009. – Т. 10, № 12. – С. 722–725.
  5. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Получение наноразмерных смешанных оксидов тербия и марганца методом пиролиза экстрактов // Хим. технология. – 2009. – Т. 10, № 6. – С.350–354.
  6. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В., Добридень С.П. Наноразмерные композиты на основе оксидов металлов // Вестн. ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С. 18–19.
  7. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Добридень С.П. Экстракция комплексных соединений европия с β-дикетонами и глицином // Хим. технология. – 2008. – Т.9, № 12. – С. 635–638.
  8. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Соппа И.В. Экстракция европия из нитратных растворов в присутствии трис(гидроксиметил)аминометана и исследование продуктов пиролиза экстрактов // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 701–704.
  9. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Батырбаева Н.В., Куриленко Л.Н. Экстракция европия из нитратных растворов в присутствии полифункциональных органических соединений // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 696–700.
  10. Медков М.А., Стороженко П.А., Цирлин А.М., Стеблевская Н.И., Панин Е.С., Грищенко Д.Н., Кубахова Г.С. Покрытия из ZrO<sub>2</sub> на волокнах SiC // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 203–208.
  11. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В., Смольков А.А. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии и технологии получения неорганических материалов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 38–46.
  12. Стеблевская Н.И., Базрова В.А., Медков М.А., Грищенко Д.Н. Экстракция тербия смесями экстрагентов и исследование составов продуктов пиролиза экстрактов // Хим. технология. – 2004. – № 4. – С. 32–35.
  13. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Кайдалова Т.А. Исследование экстракции висмута из тиоционатных растворов и состава продуктов

- пиролиза экстрактов // Хим. технология. – 2003. – № 7. – С. 19–22.
14. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Карасев В.Е. Экстракция европия из хлоридных растворов хлоридом триалкилбензиламмония в присутствии  $\beta$ -дикетонов // Хим. технология. – 2002. – № 4. – С. 23–28.
  15. Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция серебра из тиомочевинных и роданидных растворов // Вестник ДВО РАН. – 2002. – № 4. – С. 36–41.
  16. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Карасев В.Е. Экстракция европия смесями роданида триалкилбензиламмония и нейтральных экстрагентов из роданидных растворов // Хим. технология. – 2001. – № 3. – С. 17–21.
  17. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Смольков А.А. Экстракция висмута хлоридом триалкилбензиламмония из хлоридных растворов в присутствии дибензоилметана, ацетилацетона, метилгексилкетона и октанола // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1756–1758.
  18. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А. Влияние модификаторов на экстракцию металлов хлоридом триалкилбензиламмония // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 3. – С. 552–555.
  19. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция роданидных комплексов серебра трибутилфосфатом // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 1. – С. 148–150.
  20. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Шумилина Е.В., Железнов В.В. Экстракция висмута диаминами из хлоридных растворов // Журн. неорган. химии. – 1997. – Т. 42, № 8. – С. 1405–1408.
  21. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция серебра из хлоридно-тиокарбамидных растворов // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 8. – С. 1595–1397.
  22. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Железнов В.В., Земскова Л.А. Экстракция фторокомплексов циркония, гафния и железа из сульфатных и фторидных растворов // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 2115–2118.
  23. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Славутская Е.В. Экстракция комплексов серебра с тиомочевинной из сульфатохлоридных растворов // Журн. неор-

- ган. химии. – 1993. – Т. 38, № 3. – С. 548–549.
24. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Железнов В.В., Павлова Г.С. Экстракция металлов алифатическими аминами и трибутилфосфатом в присутствии октилового спирта // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 382–384.
  25. Панин Е.С., Стеблевская Н.И., Садиков Г.П., Бутман Л.А. Кристаллическая структура  $\beta$ -дикетоната европия // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37, № 2. – С. 356–359.
  26. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Железнов В.В. Экстракция цинка (II) и железа (III) тетраоктилалкилендиаминами из сульфатохлоридных растворов // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 11. – С. 2987–2990.
  27. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Железнов В.В., Смольков А.А. О механизме подавления экстракции металлов с увеличением их концентрации // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 11. – С. 2965–2970.
  28. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Железнов В.В. Экстракция металлов алифатическими аминами в присутствии октилового спирта // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 9. – С. 2416–2420.
  29. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Шумилина Е.В. Экстракция индия (III) алифатическими аминами из сульфатохлоридных растворов // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1813–1816.
  30. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Шумилина Е.В., Каштаева В.Н. Экстракция индия (III) алифатическими аминами в присутствии метилгексилкетона // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 9. – С. 2280–2283.
  31. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И. Спектроскопическое исследование гидроксоантранилатов европия и тербия // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 10. – С. 2252–2256.
  32. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Петроченкова Н.В. Полихелаты европия на основе 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты // Коорд. химия. – 1988. – Т. 14, № 10. – С. 1377–1384.
  33. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Петроченкова Н.В., Лифар Л.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства полихелатов европия с пиромеллитовой кислотой и о-фенантролином // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т.

- 33, № 8. – С. 1957–1960.
34. Кавун В.Я., Калиновская И.В., Карасев В.Е., Чернышев Б.Н., Стеблевская Н.И. Изучение образования смешанных  $\beta$ -дикетонатных комплексов европия методами ЯМР и люминесцентной спектроскопии // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 3. – С. 591-595.
35. Панин Е.С., Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Буквецкий Б.В. Кристаллическая и молекулярная структура бис-трифенилфосфиноксид [1,3-дифенил-1,3-пронандионо)] нитрата европия (III) // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11, № 8. – С. 1127–1131.
36. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Костин В.И., Чернышев Б.Н., Стеблевская Н.И. Строение кристаллогидратов трифторацетатов самария, европия, эрбия и иттербия по данным ИК и ЯМР спектроскопии // Журн. неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 2. – С. 341–346.
37. Стеблевская Н.И., Карасев В.Е., Щелоков Р.Н. Координационные соединения редкоземельных элементов с  $\beta$ -дикетонами, нитратогруппой и фосфиноксидами // Журн. неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 9. – С. 2230–2235.
38. Карасев В.Е., Карасева Э.Т., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н. Зависимость спектрально-люминесцентных свойств смешанных соединений Eu (III) и Tb (III) от донорной активности нейтральных лигандов // Коорд. химия. – 1983. – Т. 9, № 10. – С. 1353–1357.
39. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Карасева Э.Т., Щелоков Р.Н. Соединения тетра- $\beta$ -дикетонатов РЗЭ с дифенилгуанидином // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28, № 4. – С. 867–870.
40. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н. Аддукты гексафторацетил-ацетонатов РЗЭ с аминокислотами // Коорд. химия. – 1983. – Т. 9, № 2. – С. 199–204.
41. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н. Периодичность изменения температур плавления смешаннолигандных  $\beta$ -дикетонатов редкоземельных элементов // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 1. – С. 71–76 .
42. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Вовна И.В., Щелоков Р.Н. Спектроскопическое исследование карбоксилатодибензоилметанатов редкоземельных

- элементов // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27, № 4. – С. 900 – 906.
43. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н., Щукина И.В. Соединения тербия с антрапиловой кислотой и нейтральными лигандами // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 2. – С. 350–356.
44. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н. Гексафторацетилацетонаты РЗЭ с аминокислотами // Коорд. химия. – 1981. – Т.7, № 1. – С.147–148.
45. Карасев В.Е., Сигула Н.И., Карасева Э.Т., Стеблевская Н.И. Тетраацетилацетонаты европия (III) // Коорд. химия. – 1979. – Т. 5, № 9. – С. 1314–1318.
46. Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Карасева Э.Е. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства тетраакис-ацетилацетонатов европиев щелочных элементов и аммония // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3, № 12. – С. 1792–1796.

#### Патенты:

1. Патент № 2368705 РФ, МПК 6 С 25 С 1/20. Способ извлечения золота или серебра из тиокарбамидных растворов / Медков М.А., Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Молчанов В.П., Вовна А.И. – Заявл. 09.01.2008. Оpubл. 27.09.2009. – Бюлл. № 27.
2. Патент № 2237092 РФ, МПК 7 С 22 В 11/00. Способ извлечения серебра из флотационных сульфидных концентратов / Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Харламова Л.Г., Вовна А.И. – Заявл. 19.02.2003. Оpubл. 27.09.2004. – Бюлл. № 27.
3. Патент № 2050324 РФ, МПК 6 С 01 G 1/00. Способ извлечения металлов из водных растворов / Смольков А.А., Стеблевская Н.И., Медков М.А., Славутская Е.В., Железнов В.В. – Заявл. 04.12.1991. Оpubл. 30.12.1995. – Бюлл. № 35 .
4. А. с. № 835122 СССР, МКИ 3 С 07 F 5/00. Ацетатодибензоилметанаты европия, проявляющие люминесцентные свойства / Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н. – Заявл. 14.05.1979. Оpubл. 02. 10. 1981г. – Бюлл. № 20.
5. А. с. № 801511 СССР, МКИ 3 С 07 F 5/00, С 09 К 11/00. Координацион-

ные соединения тербия с антраниловой кислотой и нейтральными лигандами, проявляющие люминесцентные свойства / Карасев В.Е., Щелоков Р.Н., Стеблевская Н.И., Желонкина Н.Ф., Щукина И.В. – Заявл. 11.07.1979. Оpubл. 23.02. 1981. – Бюлл. № 4.

### Основные публикации в материалах конференций:

1. Steblevskaya N.I., Rudnev V.S., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  and  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  nanocomposites and their catalytic properties // Modern materials and technologies 2009: Intern. X<sup>th</sup> Russian-Chinese Symp. 5 - 8 oct. 2009, Khabarovsk, Russia: – Khabarovsk, 2009. – P. 499–504.
2. Стеблевская Н.И., Волкова Л.М., Медков М.А. Синтез  $\text{TbMnO}_3$  и  $\text{EuFeO}_3$  из экстракционных систем и исследование связи магнитных взаимодействий в них с кристаллической структурой // Харьковская нанотехнологическая ассамблея, 25-28 мая 2008 г., Харьков : сб. докл. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008. – Т. 2. – С. 133–139.
3. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Добридень С.П., Белобелецкая М.В. Применение экстракции для получения функциональных наноматериалов на основе оксидов металлов // I-ая научно-практическая конф. «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции», 12-15 мая 2009, Санкт-Петербург. – Апатиты: Кольский науч. центр РАН, 2009. - С. 166-169.
4. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Экстракция европия и тербия из нитратных и хлоридных растворов в присутствии полифункциональных лигандов и исследование продуктов термолиза экстрактов // Междунар. симпозиум по сорбции и экстракции, 29 сент. – 4 окт., Владивосток. – Владивосток: Дальнаука, 2008. - С. 37-41.
5. Н.И. Стеблевская, М.А.Медков, Добридень С.П. Экстракция европия из водных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты // Междунар. симпозиум по сорбции и экстракции, 29 сент. – 4 окт., Владивосток. – Владивосток: Дальнаука, 2008. - С. 164-168.
6. Steblevskaya N.I., Medkov M.A. Synthesis of oxide materials on the basis of europium, bismuth, iron, and zirconium from extracts // 2008 Joint China-



- Russia Symp. on Advanced Mat. and Process. Technology, 15-18 June, 2008, Harbin, China – Harbin, 2008. – P. 142–147.
7. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Соппа И.В. Получение нанокристаллических ферритов европия методом пиролиза экстрактов // Харьковская нанотехнологическая ассамблея, 28-30 апреля 2007 г., Харьков: сб. докл. – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2007. – Т. I. – С. 107-109.
  8. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Цирлин А.М., Соппа И.В. Получение оксидных материалов на основе европия, тербия, висмута, железа и циркония методом пиролиза экстрактов // Междунар. конф. по химической технологии ХТ07, 17-23 июня 2007 г., Москва: сб. тезисов. – М: ЛЕНАНД, 2007. – Т. 4. – С. 99–100.
  9. Medkov M.A., Steblevskaya N.I., Smolkov A.A., Gheleznov V.V., Belobeletskaya M.V., Grishchenko D.G. Influence of modifiers on extraction of metals with trialkylbenzylammonium chloride // Intern. Symp. «Extraction processes in XXI century», July 23–27, 1999, Moscow. – Moscow, 1999. – P. 228–337.
  10. Medkov M.A., Steblevskaya N.I., Gheleznov V.V., Shumilina E.V., Kustov V.N. Extraction of metals with tetraoctylalkylendiamines // Intern. solvent extraction Conference, ISEC- 96, 21-25 oct. 1996, Melbourn, Australia. – Melbourn, 1996. – P. 328–332.
  11. Medkov M.A., Steblevskaya N.I., Smolkov A.A., Gheleznov V.V. The influence of modifiers on extraction of metals with tertiaryamines, trialkylbenzylamine and tributylphosphate // Intern. solvent extraction Conference, ISEC-95, 11-15 July, 1995, Iork, Great Britain. – Iork, 1995. – P. 622–628.