

УДК 542.06+546.05+546.72+546.74+546.76+546.82+546.881

Н.Н. Костюк¹, Т.А. Дик¹, А.Р. Цыганов²

¹Белорусский государственный университет

²Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА β-ДИКЕТОНАТОВ РЗЭ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Аннотация. Для синтеза современных люминесцентных материалов редкоземельных элементов необходимы во все возрастающих количествах их ультрачистые хелатные соединения. Рассмотрены методы получения β-дикетонатов лантаноидов. Выделены наиболее перспективные из них для решения поставленной задачи

N.N. Kostyuk¹, T.A. Dick¹, A.R. Tsyganov²

¹Belarusian State University

²Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

ADVANCED RESEARCH FOR SYNTHESSES OF THE ULTRA- PURE LANTHANIDE β -DIKETONATES

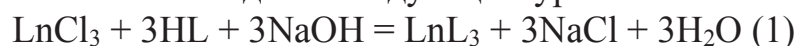
Abstract. The syntheses of the new rare earth element luminescence materials make demand in a growing number their ultra-pure chelates. It has been reviewed the available methods of lanthanide β-diketonate syntheses. The most effective methods for syntheses of this β-diketonates are extracted

В настоящее время хелатные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются предметом интенсивных исследований [1]. Особое место среди изучаемых хелатов РЗЭ занимают их β-дикетонаты. Данные соединения способны люминесцировать в различных областях видимого спектра. Так, например, самарий рассматривается в качестве перспективного источника монохроматического излучения в оранжевой области [2]. β-Дикетонаты самария обладают интенсивной люминесценцией [3] и являются перспективными исходными материалами для получения слоев органических светоизлучающих диодов, активных сред лазеров и флуоресцентных меток. Вместе с тем, эффективность люминесценции β-дикетонатов самария, как, впрочем, и любых других люминесцирующих соединений, во многом зависит от их чистоты. Тушение люминесценции возможно как за счет лигандного окружения, так и сопутствующих примесей. Проблема наличия примесей в целевом

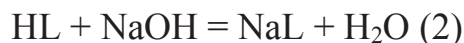
продукте синтеза в качестве отдельного направления научных исследований, как правило, не рассматривается. Вместе с тем, она имеет широкое распространение. Авторы научных статей, в своем большинстве, не упоминают экспериментальные результаты, которые в той или иной степени можно интерпретировать с учетом наличия примесей. Одним из редких исключений является работа [4], в которой отмечается, что полученное вынужденное комбинационное рассеивание на электронных переходах в атомарных парах самария с длиной волны 589 нм оказалась достаточно близким к длине волны D_1 – линии натрия. Далее авторы отмечают, что используемый способ получения паров самария не позволяет исключить получение некоторого количества паров натрия в кювете.

В качестве примеси натрий может появляться не только за счет тепловых эффектов, происходящих на стенках кюветы или на других поверхностях экспериментального оборудования, но и как соединение, оставшееся после синтеза прекурсора.

В большинстве случаев синтез прекурсоров оптических материалов на базе координационных соединений осуществляют путем реакции обмена лиганда по следующим уравнениям:



или



где Ln - редкоземельный элемент, HL - β -дикетон.

В случае проведения реакции получения хелата РЗЭ по уравнению (1) синтез протекает по одностадийной схеме в едином реакционном объеме. Одновременно генерируются примеси NaCl и H_2O . Даже при проведении реакции в неводных средах в итоге получается целевой продукт, значительно загрязненный хлоридом натрия и включающий воду во внутреннюю координационную сферу иона РЗЭ. Если от примеси NaCl в определенной мере можно избавляться путем многократной перекристаллизации хелата, то вода не может быть никоим образом извлечена из состава комплексного соединения. Чтобы избежать гидратации целевого продукта, получение хелатов РЗЭ проводят в две стадии в соответствии с реакциями (2) и (3). Однако, как следует из приведенных уравнений, проблема очистки от NaCl по-прежнему остается актуальной. Для того, чтобы избавиться от него целевой продукт, необходимо проводить либо ряд последовательных перекристаллизаций, либо использовать дополнительные трудоемкие методы такие как зонная плавка, фракционная сублимация или препаративная жидкостная

хроматография. В любом случае резко уменьшается выход целевого продукта и возникает необходимость в использовании дорогостоящей аппаратуры. Данный путь гарантирует получение ультрачистых прекурсоров для люминесцирующих сред, но по определению, является затратным и трудноисполнимым при масштабировании процесса синтеза.

Необходимо отметить, что существенной стороной проблемы «остаточных примесей» в составе целевого продукта для f-элементов является относительно малый вес примеси. Так, фтор- и фенилсодержащие β -дикетоны образуют с РЗЭ хелаты с молекулярной массой от 750 а.е.м. и выше. Молекулярная масса NaCl составляет 58,5 а.е.м. Примесь, например, NaCl 5% по весу в целевом хелате будет составлять в мольном отношении к нему пропорцию $\approx 1,2: 2$. С точки зрения молекулярного состава мы имеем не хелат с примесью, а смесь двух веществ, более чем на треть, состоящую из NaCl. Такой смеси нельзя присвоить даже низшую квалификацию чистоты «ч», используемую для реактивов. Проблема усугубляется тем фактом, что элементный анализ в данном случае не является действенным методом контроля наличия примесей из-за их относительно малой весовой составляющей.

Между тем, потребности в ультрачистых β -дикетонатах переходных металлов давно выходят за рамки объемов лабораторного препаративного синтеза. Так, франко-швейцарская фирма IonBond уже несколько десятилетий использует β -дикетонаты переходных металлов для массового производства металлических деталей с фасонной поверхностью [5].

Выходом из сложившейся ситуации может стать разработка новых подходов к синтезу β -дикетонатов РЗЭ, которые гарантировали бы высокую степень чистоты целевого продукта, были доступны и не требовали сложного аппаратного обеспечения. В литературных источниках отсутствуют работы химико-синтетического плана, в которых бы разрабатывались подходы и схемы синтеза ультрачистых хелатных соединений переходных металлов.

Анализ большого массива литературных данных показывает, что для синтеза β -дикетонатов лантаноидов используются пять основных типов химических реакций [6]. К ним относятся методы на основе обмена лигандов, кислотно-основные превращения, электрохимический метод синтеза, метод доокисления металла-комплексообразователя и темплатный синтез. Методы прямого взаимодействия металла и лиганда, доокисления металла-комплексообразователя и электрохимический метод синтеза можно

выделить в отдельную подгруппу методов окисления металла. К доокислению металла-комплексообразователя можно отнести и метод на основе взаимодействия карбониллов металлов с лигандом.

Недостатки методов обмена лигандов в растворе мы обсудили выше. Характерной особенностью методов на основе кислотно-основных реакций, является выделение в качестве побочного продукта воды. В связи с этим, даже при использовании органических растворителей, остается опасность гидратации и гидролиза целевого продукта. При прямом взаимодействии лантаноида и β -дикетона ограничения связаны с пассивацией реагирующих поверхностей металлов и слабой химической активностью их оксидов, а также недостаточной кислотностью большинства хелатообразующих лигандов.

Электрохимический метод синтеза является по своей сути универсальным методом получения любых типов хелатов металлов с высокой степенью чистоты. Эффективность метода обусловлена как отсутствием загрязняющих побочных веществ, так и чистотой используемого окислителя – электрического тока. Процесс электрохимического синтеза имеет ряд специфических черт – использование электрического тока в окислительно-восстановительных процессах получения хелатов металлов, совмещение в одновременном акте синтеза процессов окисления-восстановления и формирования координационного соединения, необходимость в специальном оборудовании и потенциальные темплатные возможности метода.

Методы доокисления металла-комплексообразователя занимают отдельное место в систематике процессов получения хелатов металлов. Вместе с тем, они носят ограниченный характер и в настоящий момент не могут рассматриваться как перспективные.

Темплатный синтез хелатных соединений металлов применим для формирования соединений макромолекулярного характера. В области развития химии макромолекулярных соединений данное направление имеет весьма обширную перспективу. Однако, для получения хелатных соединений с относительно небольшими лигандами (β -дикетоны, комплексоны, карбоновые кислоты и др.) применение темплатного синтеза затруднительно и крайне трудоемко.

Таким образом, на основании систематизации литературных данных и собственного опыта по синтезу хелатных соединений лантаноидов можно констатировать, что при их получении используют реакции пяти типов: обмена лигандов, кислотно-основные превращения, электрохимический метод синтеза, метод доокисления

металла-комплексобразователя и темплатный синтез. Последние два метода имеют крайне ограниченное применение в настоящее время и не могут рассматриваться в ближней перспективе в качестве основы промышленного производства β -дикетонатов лантаноидов. Методы на основе обменных реакций имеют распространенную лабораторную практику. Однако, получаемые на их основе вещества нуждаются в контроле чистоты, а их глубокая очистка приводит к значительному снижению выхода. Это позволяет определить методы на основе реакций обмена лигандов как ограничено годные для масштабирования процесса синтеза. При получении β -дикетонатов лантаноидов весьма перспективен электрохимический метод синтеза в неводных средах. Необходимо отметить его методическую универсальность и возможность использования как в лабораторной практике, так и для промышленного производства.

Список использованных источников

1. K. Binnemans. Rare-earth Beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 35 (2005), 107-272.
2. P. Meejitpaisan, S. Insiripong, C. Kedkaew, H.J. Kim, J. Kaewkhao. Radioluminescence and optical studies of gadolinium calcium phosphate oxyfluoride glasses doped with Sm^{3+} Radiation Physics and Chemistry. 137 (2017), 62-67.
3. С.Б. Мешкова, А.В. Кирияк, З.М. Топилова, С.М. Левшов. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений. Вісник Харківського національного університету. №820 (2008). Хімія. Вип. 16 (39).
4. В.Г. Соковиков, А.В. Климкин. Вынужденное комбинационное рассеяние излучения XeF^* – и KrF - лазеров в парах самария и европия. Оптика атмосферы и океана. 27. №4, (2014), 295-301.
5. AG. IonBond. Die Bernex CVD-Schichten - robuster Schutz für Hartmetall und Stahl. Dunnschicht Service Zentrum. CH-4601 Olten, 2005.
6. Костюк Н.Н., Дик Т.А. // Материалы международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», Минск, 26-28 ноября 2014 г., ч. 2, с. 191-195.