На правах рукописи

Тимакова

ТИМАКОВА Евгения Владимировна

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ САЛИЦИЛАТОВ И БЕНЗОАТОВ ВИСМУТА (III)

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
РАН

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор Юхин Юрий Михайлович
Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Аввакумов Евгений Григорьевич
Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

кандидат химических наук Бушуев Марк Борисович
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Ведущая организация:
Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической
технологии Сибирского отделения РАН (г. Красноярск)

Защита состоится 30 июня 2010 г. в 10-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.044.01
в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу:
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 (факс 383-332-2847).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
РАН

Автореферат разослан 26 мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современном материаловедении все больший интерес вызывают соединения ви то определяется многофункциональностью их свойств. Основнои салицилат висмута является одним из трех наиболее востребованных лекарственных субстанций солей висмута с органическими кислотами, используемых в терапевтических целях для лечения пептических язв. Бензоат висмута (III), также как и другие соли висмута, проявляет противоинфекционное, анальгезирующее действие на лимфатическую ткань и слизистые оболочки. Кроме того, эти соединения также перспективны в качестве прекурсоров для получения мелкодисперсных порошков металлического висмута и его оксидов. В зависимости от областей применения к качеству висмутовых соединений предъявляются весьма жесткие требования по чистоте, физико-химическим параметрам, реакционной способности, которые в свою очередь определяются методами получения.

Известные способы получения солей висмута с органическими кислотами являются энергоёмкими и требуют дополнительных затрат на получение промежуточного висмутсодержащего соединения для обработки карбоновой кислотой. Литературные данные о составах рассматриваемых нами карбоксилатов висмута противоречивы, также недостаточна информация о термических превращениях этих веществ.

Возрастающее значение приобретает разработка простых и надёжных способов синтеза соединений висмута особой чистоты с анионами органических кислот, как непосредственным осаждением из висмутсодержащих растворов, так и с использованием реакций твердое – раствор. Актуальной задачей является также исследование состава соединений висмута. Изучение процессов термического превращения карбоксилатов висмута расширяет возможности получения мелкокристаллических порошков металлического висмута, его оксидов, а также оксидных материалов на основе соединений висмута высокой чистоты.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИХТТМ СО РАН по теме: «Разработка новых процессов синтеза керамических и функциональных материалов», № государственной регистрации 01.2.00.104560 и «Научные основы получения наноструктурных материалов методами химии твердого тела», № государственной регистрации 01.2.00.0409289.

Цель работы. Исследование и разработка способов получения салицилатов и бензоатов висмута (III) высокой чистоты с использованием процессов их осаждения из растворов минеральных кислот и реакций твердое – раствор, установление состава получаемых соединений и изучение процессов их термического превращения.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- исследование процесса осаждения салицилатов и бензоатов висмута из хлорно-, азотно- или солянокислых растворов и определение состава полученных соединений;
- выбор оптимальных условий для получения оксид-салицилата и трибензоата висмута осаждением из азотнокислых растворов производства соединений висмута;
- исследование взаимодействия твердого тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) с растворами салициловой и бензойной кислот, а также их натриевых солей;
- изучение процессов термического превращения салицилатов и бензоатов висмута в инертной атмосфере, на воздухе и при обработке бензиловым спиртом.

Научная новизна работы:

- показана возможность осаждения из хлорно- и азотнокислых растворов добавлением к ним растворов салициловой и бензойной кислот, а также их натриевых солей, салицилатов висмута составов $BiOC_7H_5O_3$ и $Bi_2O(C_7H_5O_3)_4$, а бензоатов – составов $BiOC_7H_5O_2$ и $Bi(C_7H_5O_2)_3$. Из солянокислых растворов висмут осаждается только в виде оксидхлорида состава BiOCl;
- установлено влияние концентрации анионов, температуры процесса и pH среды на степень осаждения висмута в виде салицилатов и бензоатов из азотнокислых растворов, определены оптимальные условия синтеза используемых в медицине оксид-салицилата состава $BiOC_7H_5O_3$ и трибензоата висмута состава $Bi(C_7H_5O_2)_3$;
- определена структура трибензоата висмута состава $Bi(C_7H_5O_2)_3$, полученного осаждением из хлорно- и азотнокислых растворов;
- показана целесообразность синтеза оксид-салицилата и трибензоата висмута высокой чистоты по реакции твердый тригидрат пентанитрат тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) – раствор соответствующей кислоты, определены условия их получения;
- предложены схемы начальных стадий процессов обменного разложения тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) с водными растворами салициловой и бензойной кислот;
- установлена химическая стадийность реакций термических превращений салицилатов и бензоатов висмута в инертной атмосфере, на воздухе, а также при их обработке бензиловым спиртом.

Практическая значимость работы.

На основании исследования процессов осаждения оксид-салицилата висмута из висмутсодержащих нитратных растворов, а также взаимодействия твердого тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) с раствором салициловой кислоты, разработаны спосо-

бы получения оксид-салицилата висмута, защищенные двумя патентами. Разработанные способы получения оксид-салицилата висмута прошли опытно-промышленную проверку на ЗАО «Завод редких металлов» (Новосибирск) и рекомендованы к внедрению в производство. Показано, что термическое разложение салицилатов и бензоатов висмута позволяет получать мелкокристаллические порошки металлического висмута, а также оксида висмута различной модификации.

На защиту выносятся:

- результаты исследования процессов осаждения салицилатов и бензоатов висмута (III) из растворов минеральных кислот, данные по составу полученных соединений и условия получения оксид-салицилата и трибензоата висмута (III) осаждением из азотнокислых растворов;
- результаты рентгеноструктурного анализа новой тригональной модификации трибензоата висмута состава $Bi(C_7H_5O_2)_3$, полученного осаждением из растворов;
- результаты исследований взаимодействия твердого тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) с растворами салициловой и бензойной кислот, а также их натриевых солей, идентификация полученных соединений;
- способы получения оксид-салицилата и трибензоата висмута (III) высокой чистоты;
- схема процесса обменного разложения твердого тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) при взаимодействии с растворами салициловой и бензойной кислот;
- результаты химической стадийности реакций термического разложения салицилатов и бензоатов висмута.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на конференциях: Научно-практическая конференция «Серебро и висмут в медицине» (Новосибирск, 2005); International Conference “Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology” (Tomsk, Russia, 2006); Научно-практическая конференция с международным участием “Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины» (Новосибирск, 2007); Международная конференция по химии и химической технологии (Ереван, 2007); VIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007); IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», (Томск, 2008); The Third International Forum on Strategic Technologies (Novosibirsk-Tomsk, Russia, 2008); Региональный молодежный научно-технический форум «Сибирь – Химия, Инновации, Технологии» (Новосибирск, 2008); VI Международная конференция по высоким технологиям и фундаментальным исследованиям (Санкт-Петербург, 2008); Седьмая Международная науч-

но-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2009); Молодежный научно-технический форум «Сибирь – Химия, Инновации, Технологии» (Новосибирск, 2009); Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов «Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых учёных» (Рязань, 2009).

Личный вклад автора. Синтезы и химический анализ полученных продуктов проведены автором лично. Эксперименты планировались и их результаты обсуждались совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Отдельные эксперименты проведены д.х.н. Бохоновым Б.Б. (электронная микроскопия), к.х.н. Ворсиной И.А. и д.ф.-м.н. Просановым И.Ю. (ИК- и КР-спектроскопия). Рентгеноструктурные исследования выполнены Н.А. Тумановым (НГУ). Масс-спектры высокого разрешения и газовые хроматограммы записывались в ЦКП СО РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах («Химия в интересах устойчивого развития» и «Журнал неорганической химии»), тезисы 15 докладов, получены 2 патента.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложений. Материал работы изложен на 140 страницах, включая 9 таблиц, 39 рисунков, списка литературы из 211 наименований, 1 страницы приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование актуальности работы, мотивируется выбор объектов исследования, формулируются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературных данных по применению и синтезу солей висмута с анионами органических кислот. Приведены данные о физико-химических свойствах салициловой и бензойной кислот, их солей. Особое внимание уделено спектроскопическим характеристикам кислот и солей, а также процессам термического превращения салицилатов и бензоатов металлов. Проведён анализ литературных данных об известных методах получения и применения соединений висмута с салициловой и бензойной кислотами.

Анализ литературных данных показывает, что общепринятые способы получения карбоксилатов висмута сложны и энергоемки. Кроме того, известные способы получения оксид-салицилата и трибензоата многостадийны и не позволяют получать соединения высокой чистоты. Следует также отметить, что имеющиеся в литературе сведения о составе соединений висмута с салицилат- и бензоат-лигандами носят противоречивый характер, а данные о процессах термического превращения этих соединений практически отсутствуют.

В заключительной части главы на основании анализа литературных данных определена цель исследования и намечены основные этапы выполнения работы.

Во второй главе приведены характеристики используемых реагентов, описаны условия гидролитического осаждения висмута и его соединений из растворов минеральных кислот, а также взаимодействия твердого тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) с растворами органических кислот и их солей. Описаны используемые режимы термического отжига образцов.

Для идентификации продуктов реакций и выявления фазовых и структурных превращений применяли комплекс физико-химических методов исследований. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли методом порошка на дифрактометре ДРОН – 3 с использованием $Cu_{K\alpha}$- излучения. Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы проводили в интервале температур 25–1000 °С на дериватографе МОМ (Венгрия) на воздухе при скорости нагревания 5–10 град/мин. Инфракрасные спектры поглощения записывали на ИК-Фурье спектрофотометре IFS-66 (Bruker AG) в средней (400–4000 $см^{-1}$) и дальней (80–400 $см^{-1}$) ИК области. КР-спектры снимали на FT–Raman спектрометре фирмы «Bruker» марки RFS 100/S с Nd:YAG лазером (максимальная мощность 5W, длина волны лазера 1.064 мкм). Электронно-микроскопические снимки получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000FXII при ускоряющем напряжении 200 кВт. Измерение величины pH растворов осуществляли на pH-метре OP-264/1 (Венгрия) с помощью стеклянного электрода. Удельную поверхность определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона. Концентрацию свободной азотной кислоты в растворах определяли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута и примесных металлов комплексоном III. Химический анализ синтезируемых соединений и продуктов их превращений проводили с использованием атомно-абсорбционного, фотоколориметрического, титриметрического и других методов. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R Ultra (MoK_{α}-излучение, графитовый монохроматор, Ruby CCD детектор).

В третьей главе исследован процесс осаждения салицилатов и бензоатов висмута из растворов минеральных кислот, определены условия и составы осаждаемых соединений. Представлены данные ИК- и КР-спектроскопических исследований полученных соединений, а также рентгеноструктурные исследования трибензоата висмута.

Исследования состава образующихся соединений висмута с салицилат- и бензоат-ионами проведены при осаждении висмута из хлорнокислых растворов, при использовании которых не происходит образование осадков основных солей висмута. Это позволяет избежать загрязнения

продуктов осаждения соединениями висмута с анионами минеральных кислот. Поскольку соединения висмута (III) обычно получают осаждением висмута из азотнокислых растворов, то в работе исследован процесс осаждения оксид-салицилата и трибензоата висмута непосредственно из азотнокислых, а также солянокислых растворов, используемых в гидрометаллургии висмута.

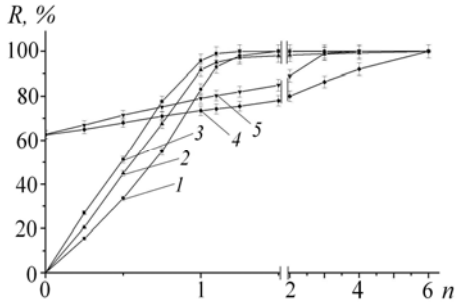

Рис. 1. Зависимость степени осаждения Bi (III) *R* (%) от молярного отношения салицилат-ионов к висмуту *n* в растворах $HClO_4$ (*1–3*), HCl (*4*) и HNO_3 (*5*) при добавлении салицилата натрия (*1, 3–5*) и салициловой кислоты (*2*).

T, (°C): *1* – 25; *2–5* – 70.

Проведенные исследования по осаждению салицилатов висмута из хлорнокислых растворов (рис. 1, кривые *1–3*), показали, что с ростом концентрации салицилат-ионов и температуры процесса увеличивается степень осаждения висмута (*R*). При молярном соотношении салицилат-ионов к висмуту в растворе (*n*), равном 1.0 степень осаждения висмута составляет (в %): 83.1 (*1*), 91.7 (*2*), 95.8 (*3*). С увеличением *n* до 1.1 степень осаждения висмута возрастает до 94.5, 96.5 и 99.9 % соответственно. Химический анализ показал, что при добавлении в хлорнокислые растворы висмута салицилата натрия при различных значениях *n* и температуры осаждается оксид-салицилат состава $BiOC_7H_5O_3$. Содержание в осадках (в %): висмута – 57.6 (вычислено – 57.7), салицилат-ионов – 37.6 (вычислено – 37.9) *n* в осадках составляет 1.0. По данным РФА соединение имеет характеристические дифракционные максимумы со значениями *d/n*: 16.4, 11.0, 10.2, 8.30, 7.42, 5.43, 4.60, 4.16, 3.77, 3.68, 3.46, 3.33, 2.83, 2.78, 2.38 Å. При добавлении салициловой кислоты при *n* от 0.25 до 1.5, согласно данным химического анализа и РФА, осаждается также оксид-салицилат висмута. Осадки, полученные при *n* равном 3 и 4, содержат 41.9 % висмута (вычислено – 42.5 %) и 55.9 % салицилат-ионов (вычислено – 55.8 %), стехиометрическое отношение салицилат-ионов к висмуту 2.0, что соответствует образованию оксид-тетрасалицилата дивисмута состава $Bi_2O(C_7H_5O_3)_4$. По данным РФА соединение имеет характеристические дифракционные максимумы со значениями *d/n*: 14.9, 7.48, 6.77, 6.14, 4.99, 4.54, 4.44, 4.31, 3.99, 3.26, 3.15, 2.73, 2.31, 2.26, 2.06, 1.88 Å. При *n* равном 2 продуктом является смесь данных салицилатов висмута. При увеличении молярного отношения салицилат-ионов к висмуту в системе до 5–20 продукты осаждения представляют смесь оксид-

тетрасалицилата дивисмута и салициловой кислоты. Это подтверждено данными РФА, ИК- и КР- спектроскопии, химического анализа.

Исследование процесса осаждения оксид-салицилата висмута из азотнокислых растворов салициловой кислотой ввиду ее низкой растворимости в воде при обычных условиях проводили при 70 °С и молярном отношении салицилат-ионов к висмуту равном 1.1. При данных условиях степень осаждения висмута составляет 61.2 %, pH раствора 0.4. Полученные осадки, согласно данным РФА, представляют собой оксид-салицилат висмута, но, по-видимому, из-за частичного нитрования салициловой кислоты и образования ее нитропроизводных осадки имеют розовую окраску, содержание нитрат-ионов в них составляет 0.074 %.

При добавлении салицилата натрия при *n* равном 1.1, согласно рентгенографическим исследованиям, при 20 °С осаждается смесь тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ и свободной салициловой кислоты, при 40 и 50 °С – оксид-салицилат висмута с примесью $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$. При 70 °С получен осадок оксид-салицилата висмута с содержанием: висмута – 57.6 %, салицилат-ионов – 37.6, нитрат-ионов – 0.032, а степень осаждения висмута составляет 80.2 % (рис. 1, кривая *5*), pH раствора 0.9. Добавление в систему едкого натра до pH растворов 1.8 и 2.2 увеличивает степень осаждения висмута в виде $BiOC_7H_5O_3$ до 98.5 и 99.7 %, соответственно. При увеличении *n* до 2–6 закономерно возрастает и степень осаждения висмута, однако, согласно данным РФА и химического анализа, продуктами осаждения является $Bi_2O(C_7H_5O_3)_4$. При добавлении салицилата натрия в солянокислые растворы висмута при различных значениях *n*, согласно данным РФА, осаждается оксид-хлорид состава BiOCl.

Об особенностях строения оксид-салицилата и оксид-тетрасалицилата дивисмута судили на основании анализа спектров поглощения ИК и КР. Изменения в ИК-спектрах (*1*, рис. 2) салицилатов висмута по сравнению со спектром салициловой кислоты свидетельствуют о

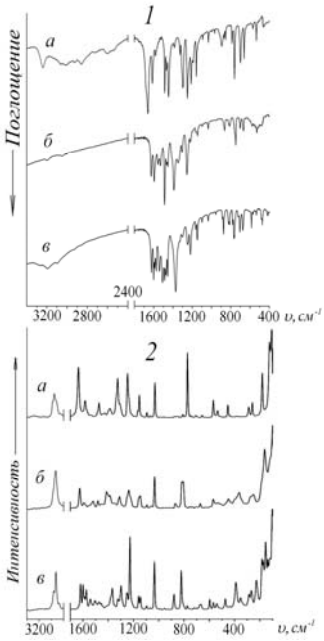

Рис. 2. ИК- (*1*) и КР- (*2*) спектры салициловой кислоты (*а*), оксид-салицилата висмута (III) (*б*) и оксид-тетрасалицилата дивисмута (III) (*в*).

замещении протонов в карбоксильной группе карбоновой кислоты на Bi-содержащий катион: вместо полосы валентных колебаний карбонильной группы ν(C = O) при 1660 см$^{-1}$ (*а*) появляются полосы валентных колебаний карбоксилатных группировок: асимметричных $\nu_{as}(COO^-)$ при 1525, 1545 (*б*) и 1510, 1540 см$^{-1}$ (*в*) и симметричных $\nu_s(COO^-)$ при 1390 (*б*) и 1365 см$^{-1}$ (*в*); также исчезают полосы валентных колебаний $\nu(OH)_{COOH}$ в области 2500–3000 см$^{-1}$, неплоских деформационных колебаний $\delta_\gamma(OH)_{COOH}$ при 892 см$^{-1}$, ножничных колебаний $\delta(OH)_{COOH}$ при 1445см$^{-1}$ (*а*), появляются полосы ножничного $\delta_s(COO^-)$ колебания при 860 (*б*) и 875 см$^{-1}$ (*в*), валентных колебаний ν(Bi–O) при 485 см$^{-1}$ (*б*), (*в*). В КР-спектрах образцов (*2*, рис. 2) наблюдаются аналогичные изменения, а также проявляются полосы валентных ν(Bi–O) при 365 и 391 см$^{-1}$ (*б*), 353 и 389 см$^{-1}$ (*в*) и деформационных колебаний δ(Bi–O) при 163 (*б*) и 154 см$^{-1}$ (*в*). Наличие полос валентных ν(C–O) при 1250 см$^{-1}$ и плоских деформационных колебаний фенольной группы $\delta(OH)_{ф.гр}$ при 1345 см$^{-1}$ в ИК-спектрах салицилатов висмута свидетельствуют о наличии недиссоциированных фенольных групп в координированных салицилатных анионах.

Полученные результаты подтверждают состав $BiOC_7H_5O_3$ для оксид-салицилата висмута и $Bi_2O(C_7H_5O_3)_4$ для оксид-тетрасалицилата дивисмута.

Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют, что образцы оксид-салицилата висмута, осажденного из хлорно- и азотнокислых растворов (70 °C, pH = 0.9), представляют собой игольчатые кристаллы толщиной порядка 0.2 мкм и длиной 10–20 мкм и 1–5 мкм, соответственно. Образцы оксид-тетрасалицилата дивисмута, полученные осаждением висмута из хлорно- и азотнокислых растворов (70 °C, pH = 0.9) в обоих случаях представляют собой удлиненные призматические кристаллы с размером базисной плоскости 10–50 мкм и толщиной 3–5 мкм.

Проведенные исследования свидетельствуют также, что удельная поверхность оксид-салицилата висмута зависит от pH и температуры процесса. Так, при осаждении из хлорнокислых растворов получены образцы с удельной поверхностью 6.2 м^2/г (70 °C, pH = 0.9), 12.8 м^2/г (25 °C, pH = 0.9) и 20.7 м^2/г (70 °C, pH = 1.6), а из азотнокислых растворов при pH 2.0 и температуре 50, 70 и 90 °C удельная поверхность образцов равна соответственно 9.9, 9.3 и 6.3 м^2/г. При осаждении оксид-тетрасалицилата дивисмута из хлорно- и азотнокислых растворов при 70 °C удельная поверхность продукта составляет соответственно 0.25 и 0.20 м^2/г.

Проведенные исследования по осаждению бензоатов висмута из растворов минеральных кислот показали, что степень осаждения висмута зависит от введенного количества бензоат-ионов и температуры процесса (рис. 3). С ростом концентрации бензоат-ионов и температуры процесса увеличивается степень осаждения висмута (*R*). При молярном со-

отношении бензоат-ионов к висмуту в растворах (*n*), равном 1.0 степень осаждения висмута в хлорнокислых растворах составляет (в %): 24.5 (*1*), 68.7 (*2*), 90.5 (*3*). С увеличением *n* до 3.0 степень осаждения висмута возрастает до 82.7, 99.9 и 99.9 %, соответственно. Химические анализы продуктов осаждения висмута из хлорнокислых растворов бензоатом натрия при 25 и 70 °С и варьировании *n* от 0.25 до 6.0 свидетельствуют о том, что получаемые осадки являются оксид-бензоатом висмута состава $BiOC_7H_5O_2$. Состав осадков (в %): висмута – 61.0 (вычислено – 60.4), бензоат-ионов – 35.6 (вычислено – 35.0), *n* составляет 1.0. Согласно данным РФА соединение является рентгеноаморфным. В случае осаждения висмута из хлорнокислых растворов бензойной кислотой при 70 °С полученные осадки при варьировании *n* от 0.25 до 6.0 являются трибензоатом висмута состава $Bi(C_7H_5O_2)_3$. Содержание висмута в осадке, синтезированном при *n* равном 3.0, составляет 37.1 % (вычислено – 36.5), бензоат-ионов – 64.0 % (вычислено – 63.5), *n* в осадках составляет 3.0, pH растворов 1.1.

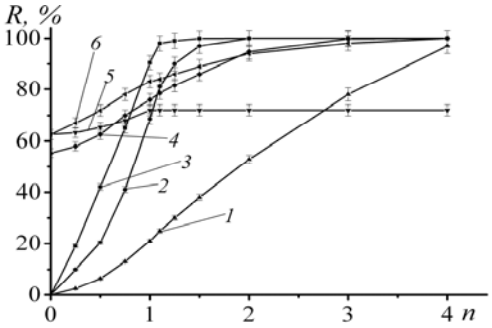

Рис. 3. Зависимость степени осаждения *R* (%) висмута (III) от молярного отношения бензоат-ионов к висмуту *n* в растворах $HClO_4$ (*1–3*), HNO_3 (*4–6*) при добавлении бензоата натрия (*2–4, 6*) и бензойной кислоты (*1, 5*).
T, (°C): *2, 4* – 25; *1, 3, 5, 6* – 70.

Из литературных данных (Acta Cryst. 1998. Vol. B54. P. 438–442) следует, что трибензоат висмута, полученный по реакции обмена в результате взаимодействия триацетата висмута с расплавом избытка бензойной кислоты, представляет собой беспорядочную структуру, которая относится к моноклинной сингонии, $P2_1/m$, a = 7.858(3), b = 14.442(2), c = 16.807(3) Å, β = 92.26(2)º, V = 1906(1) Å^3, Z = 4. На дифрактограмме полученного нами осаждением из растворов трибензоата висмута присутствуют дифракционные максимумы со значениями *d/n*: 9.71, 5.63, 4.87, 3.96, 3.67, 3.45, 3.25, 3.08, 2.81, 2.71 Å. Рентгеноструктурные исследования показали, что структура данного трибензоата висмута (III) относится к тригональной сингонии. Параметры элементарной ячейки трибензоата висмута: $a = b$ = 19.5608(19), c = 4.0967(5) Å, V = 1357.49 Å^3, Z = 3, пр. гр. *R3*. Молекулы трибензоата висмута упакованы параллельно 001 (рис. 4). Каждый атом висмута связан с тремя бензоатными лигандами, проявляющими хелатные функции, а также координирован тремя лигандами соседнего атома висмута, являющимися мостиковыми, в результате чего, координа-

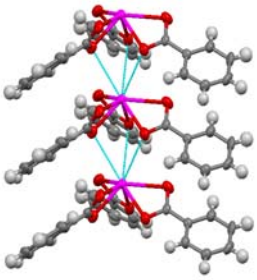

Рис. 4. Расположение молекул трибензоата висмута вдоль 001.

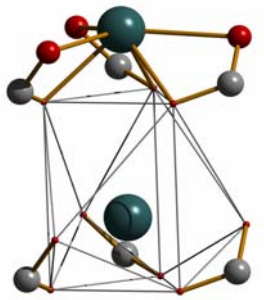

Рис. 5. Координационный полиэдр атома висмута в трибензоате висмута.

ционным полиэдром атома висмута является трехшапочная тригональная призма (рис. 5). Об особенностях строения трибензоата висмута (III) также судили на основании анализа спектров поглощения ИК и КР. В ИК-спектре исследуемого соединения вместо полосы валентных колебаний карбонильной группы, имеющейся в спектре бензойной кислоты, – ν(C = O) при 1690 $см^{-1}$ появляются полосы валентных колебаний карбоксилатных группировок: асимметричных $\nu_{as}(COO^-)$ при 1550, 1538, 1525 $см^{-1}$ и симметричных $\nu_s(COO^-)$ при 1385, 1356 $см^{-1}$, что свидетельствует о замещении протонов в карбоксильной группе карбоновой кислоты на Bi-содержащий катион. Расщепление полос валентных колебаний COO-группы связано с проявлением различных структурных функций бензоатных лигандов, которые нашли подтверждение в результатах рентгеноструктурных исследований. Также появляется полоса 452 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям ν(Bi–O), характерная для карбоксилатов висмута.

В случае добавления азотнокислого раствора висмута к раствору бензойной кислоты при температуре 70 °C (рис. 3, кривая *5*) начиная с *n* равного 1.0, степень осаждения висмута не превышает 72.0 %. Продуктами осаждения при *n* равном 1.0, согласно данным РФА, является смесь $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ и бензойной кислоты, а при *n* равном 3.0 – смесь трибензоата висмута состава $Bi(C_7H_5O_2)_3$, $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ и бензойной кислоты.

При добавлении азотнокислого раствора висмута к раствору бензоата натрия при 25 °C и *n* равном от 1.0 до 3.0 (рис. 3, кривая *4*) продукт осаждения представляет собой смесь $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ и бензойной кислоты. Повышение температуры процесса до 70 ºC (рис. 3, кривая *6*) увеличивает степень осаждения висмута: так при *n* равном 1,0 она составляет 83.1 %, а продуктом осаждения является смесь $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ и бензойной кислоты. При *n* равном 3.0 степень осаждения висмута составляет 98.1 %, продуктом осаждения в данном случае является трибензоат висмута состава $Bi(C_7H_5O_2)_3$, однако содержание нитрат-ионов в осадке составляет 4.70 %. Промывка полученного осадка 0.1 моль/л раствором бензойной кислоты при 70 °C, а затем дис-

тиллированной водой, позволяет снизить содержание нитрат-ионов до 0.067 %. Пятикратная промывка осадка водой при температуре 70 °С приводит к образованию оксид-бензоата висмута состава $BiOC_7H_5O_2$, что подтверждают данные химического и рентгенофазового анализов. Проведенные исследования также показали, что оксид-бензоат состава $BiOC_7H_5O_2$ может быть получен при промывке трибензоата висмута $Bi(C_7H_5O_2)_3$ этиловым спиртом при температуре (25 ± 5) °С.

Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о том, что образцы трибензоата висмута, полученного осаждением из хлорнокислых растворов при 70 °С при добавлении бензойной кислоты, представляют собой плоские удлиненные кристаллы шириной 2–10 и длиной 10–20 мкм. Из азотнокислых растворов при 70 °С при добавлении бензоата натрия, трибензоат висмута также осаждается в виде удлиненных плоских кристаллов длиной порядка 30 мкм и шириной 5–7 мкм. Образцы оксид-бензоата висмута, полученные осаждением из хлорнокислых растворов при 25 ºС при добавлении бензоата натрия, представляют собой агрегаты от 2 до 10 мкм, состоящие из тонкопластинчатых кристаллов. Удельная поверхность образцов трибензоата висмута, осажденных из хлорно- и азотнокислых растворов, составляет 0.75 и 2.44 $м^2/г$, соответственно.

В четвертой главе исследовано взаимодействие тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ (ОГНВ) с растворами салициловой и бензойной кислот, а также их натриевых солей.

Химический анализ образцов оксид-салицилата и трибензоата висмута, полученных осаждением висмута из нитратных растворов производства его соединений, показал, что не удается достичь эффективной очистки висмута от таких основных сопутствующих металлов как свинец и серебро. Вследствие этого при синтезе соединений повышенной чистоты необходимо использовать металл высокой чистоты, либо проводить предварительную очистку висмута путем его осаждения в виде ОГНВ.

Исследование взаимодействия $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ при 70 °С с растворами салициловой кислоты (рис. 6, кривая *1*, *4*) и салицилата натрия (рис. 6, кривые *2* и *3*) при молярном отношении салицилат-ионов к висмуту равном 1.1 показали, что при взаимодействии с салициловой кислотой уже через 15 мин, согласно данным РФА, образуется оксид-салицилат висмута, pH раствора 1.2, концентрация висмута в растворе 1.02 г/л. При времени взаимодействия 1 ч после двукратной промывки водой при 70 ºС получены осадки с содержанием нитрат-ионов не превышающем 0.02 %. Молярное отношение салицилат-ионов к висмуту в них составляет 1.0 – осадки являются оксид-салицилатом висмута, что также подтверждают данные рентгенофазового анализа. При увеличении молярного отношения салицилат-ионов к висмуту более 1.5 осадок содержит в виде примеси

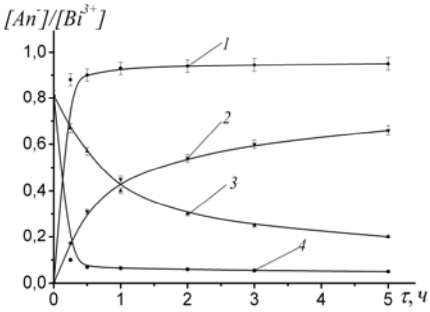

Рис. 6. Зависимость молярного отношения салицилат- (*1, 2*) и нитрат-ионов (*3, 4*) к висмуту в осадках от времени взаимодействия $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ с раствором салициловой кислоты (*1, 4*) и салицилата натрия (*2, 3*) при 70 ºС.

оксид-тетрасалицилат дивисмута, который образуется в виде индивидуального соединения при данном отношении 2.0 и выше. Продукт, полученный при взаимодействии ОГНВ с салициловой кислотой при температуре 25 °С и времени перемешивания 1 ч, согласно данным РФА, является смесью соединений: оксид-салицилата висмута, оксид-тетрасалицилата дивисмута, ОГНВ и салициловой кислоты, содержание нитрат-ионов в осадке 11.0 %.

С салицилатом натрия при температуре 25 ºС ОГНВ практически не реагирует, так, при взаимодействии в течение 1 ч, согласно данным РФА, продукт соответствует исходному соединению. Увеличение температуры процесса до 70 °С и времени взаимодействия до 6 ч также не позволяет получить чистый продукт. Он представляет собой смесь оксид-салицилата висмута и ОГНВ.

Таким образом, оксид-салицилат висмута целесообразно получать по реакции взаимодействия ОГНВ с раствором салициловой кислоты:

$$[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O_{тв.} + 6\ C_6H_4(OH)COOH_{\ р\text{-}р} \rightarrow$$
$$\rightarrow 6\ C_6H_4(OH)COOBiO_{тв.} + 5\ HNO_{3\ р\text{-}р} + 5\ H_2O.$$

На начальной стадии процесса при подкислении среды схему реакции обменного разложения с получением оксид-салицилата висмута можно представить последовательностью следующих стадий:

(1) $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O_{тв.} + 13\ H^+ \rightarrow 6\ Bi^{3+} + 5\ NO_3^- + 11\ H_2O$
(2) $Bi^{3+} + H_2O + C_6H_4(OH)COO^- \rightarrow C_6H_4(OH)COOBiO\downarrow + 2\ H^+$.

Сдвиг равновесия в системе в сторону образования оксид-салицилата висмута определяется существенно более низкой растворимостью этой соли по сравнению с ОГНВ. Так, при обработке ОГНВ водой при температуре 25 °С концентрация висмута в растворе составляет 1.09 г/л, а при обработке оксид-салицилата висмута – $1.25{\cdot}10^{-4}$ г/л.

Проведенные исследования взаимодействия $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ с раствором бензойной кислотой при молярном отношении бензоат-ионов к висмуту равному 3.2 показали, что при 25 °С и времени взаимодействия 5 ч степень превращения ОГНВ в $Bi(C_7H_5O_2)_3$ составляет 28 %. При увеличении температуры до 40 °С и выше, согласно рентгенографическим данным, продуктом реакции является трибензоат висмута (рис. 7, кривые

3 и *6*). При 70 °С содержание нитрат-ионов в продукте составляет 0.93 %, концентрация свободной кислоты и висмута в растворе составляют 0.17 моль/л и 0.77 г/л, соответственно. Трехкратная промывка осадка 0.1 моль/л раствором бензойной кислоты при 70 °С позволяет снизить содержание нитрат-ионов в продукте с 0.93 до 0.049 %. С бензоатом натрия при температуре 25 и 70 °С ОГНВ практически не реагирует. Так, при времени взаимодействия 5 ч, согласно данным РФА, осадки в обоих случаях представляют собой исходное соединение.

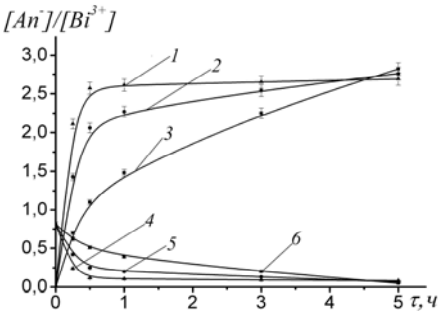

Рис. 7. Зависимость молярного отношения бензоат-ионов (*1-3*) и нитрат-ионов (*4-6*) к висмуту в осадках от времени взаимодействия $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ с раствором бензойной кислоты при 40 (*3, 6*), 50 (*2, 5*) и 70 °С (*1, 4*).

Таким образом, трибензоат висмута целесообразно получать по реакции взаимодействия ОГНВ с раствором бензойной кислоты:

$$[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O_{тв.} + 18\ C_6H_5COOH_{р\text{-}р} \rightarrow$$
$$\rightarrow 6\ Bi(C_6H_5COO)_{3\ тв.} + 5\ HNO_{3\ р\text{-}р} + 11\ H_2O.$$

На начальной стадии при подкислении среды схему реакции можно представить последовательностью стадий:

(1) $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5{\cdot}3H_2O_{тв.} + 13\ H^+ \rightarrow 6\ Bi^{3+} + 5\ NO_3^- + 11\ H_2O$

(2) $Bi^{3+} + 3\ C_6H_5COO^- \rightarrow Bi(C_6H_5COO)_{3\ тв.}\downarrow$.

Следует отметить, что трибензоат висмута имеет по сравнению с ОГНВ существенно более низкую растворимость, и при его обработке водой при температуре 25 ºС концентрация висмута в растворе составляет $3{\cdot}10^{-4}$ г/л.

В пятой главе исследованы процессы термических превращений салицилатов и бензоатов висмута в инертной атмосфере, на воздухе и при обработке бензиловым спиртом.

Процесс термического разложения оксид-салицилата висмута на воздухе (рис. 8, *а*) начинается с частичного удаления салицилат-ионов (эндотермический эффект при 280 °С) с последующим их разложением (экзотермический эффект при 400 °С) и образованием оксида висмута. Термограмма оксид-тетрасалицилата дивисмута (рис. 8, *б*) имеет более сложный характер (эндотермические эффекты при 180, 250, 340 °С и экзотермический эффект 400 °С). Имеющиеся в обоих случаях эндотермические эффекты при 720 °С связаны с полиморфными превращениями моно-

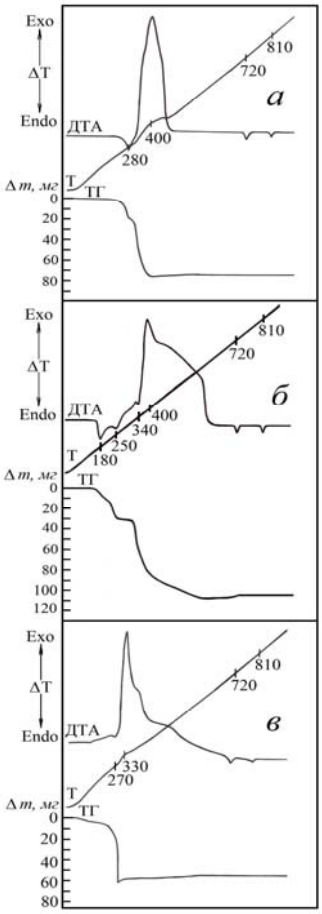

Рис. 8. Кривые термического анализа образцов оксид-салицилата висмута (III) (*а*), оксид-тетрасалицилата дивисмута (III) (*б*) и смеси состава: 50 % $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ и 50 % $BiOC_7H_5O_3$ (*в*) на воздухе.

Навески образцов 200 мг.

клинной α-модификации Bi_2O_3 в кубическую гранецентрированную высокотемпературную модификацию δ-Bi_2O_3, устойчивую до температуры плавления оксида 824 °С (эндоэффект в области 810–850 °С).

При отжиге оксид-салицилата висмута при 200 °С в течение 2, 6 и 10 ч согласно рентгенографическим данным образуются рентгеноаморфные продукты, молярное отношение висмута к салицилат-ионам в которых составляет 1.80, 4.36 и 10.1 соответственно. Продуктами отжига оксид-салицилата висмута при 250, 300, 350 °С в течение 2 ч, согласно данным РФА, является α-Bi_2O_3. Низкотемпературная тетрагональная модификация β-Bi_2O_3 получена термолизом салицилатов висмута при 300 °С с предварительным выдерживанием образцов 10 ч при 200 °С.

Конечными продуктами термолиза оксид-салицилата и оксид-тетрасалицилата дивисмута при температуре 270 °С в атмосфере гелия и в вакууме является металлический висмут. Основным твердым продуктом возгонки при 270 °С при разложении оксид-салицилата висмута в вакууме является ксантон ($C_{13}H_8O_2$), что подтверждено данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

При термолизе оксид-тетрасалицилата дивисмута в вакууме твердым продуктом возгонки при 200 °С, согласно данным РФА, является салициловая кислота, на дифрактограмме продукта возгонки при 270 °С помимо дифракционных максимумов салициловой кислоты присутствуют дифракционные максимумы ксантона. Таким образом, при разложении оксид-тетрасалицилата дивисмута в вакууме, по-видимому, протекают следующие процессы: (1) разложение соединения с образованием салициловой кислоты и оксид-салицилата висмута, (2) декарбоксилирование салициловой кислоты, имеющее место при более высоких температурах, и разло-

жение оксид-салицилата висмута с разрывом связи металл – лиганд с последующей перегруппировкой образующихся частиц, что подтверждают данные химического анализа, РФА, ИК- и КР-спектроскопии.

Процесс термического разложения трибензоата висмута на воздухе (рис. 9, *б*) начинается с частичной потери бензоатного лиганда (эндотермический эффект при 300 ºС), в результате чего, в качестве промежуточного продукта образуется оксид-бензоат висмута. Так, образец, полученный при выдерживании трибензоата висмута в течение 2 ч при 250 °С, согласно данным РФА, является оксид-бензоатом висмута, что также подтверждают данные ИК-спектроскопии и химического анализа. Дальнейший процесс термического разложения оксид-бензоата висмута также сопровождается частичным удалением бензоат-ионов (эндотермический эффект при 360 °С), их разложением (экзотермический эффект при 500 °С) и образованием оксида висмута. Этим процессам на термограмме исходного оксид-бензоата висмута (рис. 9, *а*) соответствуют эндотермический эффект при 380 °С и экзотермический эффект при 480 °С. Из приведенных термограмм видно, что нагревание образцов в обоих случаях завершается образованием моноклинной α-модификации оксида висмута, которая при дальнейшем нагревании превращается в кубическую гранецентрированную высокотемпературную модификацию δ-Bi_2O_3. Продуктами термолиза образцов оксид-бензоата и трибензоата висмута в течение 2 ч при 300 °С, согласно данным РФА, является смесь β-Bi_2O_3 и α-Bi_2O_3. Предварительное выдерживание образцов оксид-бензоата и трибензоата висмута в течение 2 ч при 250 °С с последующим нагревом в течение 4–6 ч при 300 °С позволяет получить в качестве конечного продукта тетрагональную β-Bi_2O_3.

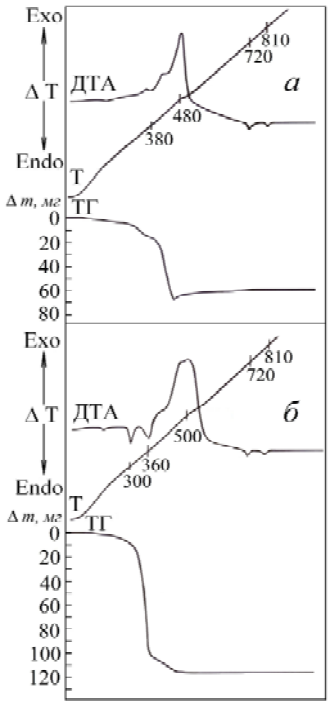

Рис. 9. Кривые термического анализа оксид-бензоата (*а*) и трибензоата (*б*) висмута (III) на воздухе.

Навески образцов 200 мг.

Конечным продуктом термолиза оксид-бензоата и трибензоата висмута в атмосфере гелия и в вакууме при 260 °С является металлический висмут. Процесс термического превращения трибензоата висмута в вакууме начинается с частичной потери бензоатного лиганда с образовани-

ем в качестве промежуточного продукта оксид-бензоата висмута, что подтверждают данные рентгенофазового анализа, ИК- и КР-спектроскопии. Процесс термолиза трибензоата висмута, как и других средних солей бензойной кислоты, можно представить следующим образом:

$$Bi(C_7H_5O_2)_3 \rightarrow BiOC_7H_5O_2 + (C_6H_5)_2CO + CO_2.$$

Следует отметить, что при термолизе оксид-салицилата висмута на воздухе и в вакууме сохраняется исходная морфология кристаллов. Продукты отжига оксид-тетрасалицилата дивисмута и трибензоата висмута не сохраняют форму исходных кристаллов, что связано с изменением морфологии при образовании промежуточных продуктов.

Оксид висмута получают обычно термическим разложением ОГНВ при (670 ± 30) ^{o}C. При этом удельная поверхность продукта составляет 0.15–0.20 м^2/г. При синтезе керамических материалов на основе оксида висмута необходим продукт удельной поверхностью 1.0–2.0 м^2/г. Из рис. 8 *в* видно, что смесь ОГНВ с оксид-салицилатом висмута, полученная в результате его взаимодействия с раствором салициловой кислоты, разлагается при значительно меньшей температуре (эндотермический эффект около 330 °C) с образованием оксида. Это обусловлено локальным увеличением температуры при экзотермическом процессе. Данный эффект также наблюдается при разложении смеси ОГНВ с оксид-тетрасалицилатом дивисмута и бензоатами висмута. В результате термического разложения смеси, содержащей 60 % ОГНВ и 40 % оксид-салицилата висмута, при температуре (400 ± 20) °C получен оксид висмута с удельной поверхностью 2.2 м^2/г.

С целью получения мелкокристаллических порошков металлического висмута проведены исследования восстановления салицилатов и бензоатов висмута в бензиловом спирте при нагревании (200 °C). Показано, что в результате восстановления карбоксилатов образуется металлический висмут, частицы которого имеют сферическую форму с размером 0.1–2.0 мкм. Анализ жидких фаз с использованием газовой хроматографии свидетельствует о наличии в них бензальдегида (C_6H_5COH), дибензилового эфира $(C_6H_5CH_2)_2O$, бензилбензоата $(C_6H_5)_2CH_2COO$, в случае салицилатов висмута также обнаружен бензилсалицилат ($C_6H_4OHCOOCH_2C_6H_5$). Таким образом, на примере восстановления оксид-салицилата ($C_6H_4OHCOOBiO$) в бензиловом спирте ($C_6H_5CH_2OH$) суммарное уравнение данного процесса можно представить следующим образом:

$$2\ C_6H_4OHCOOBiO + 7\ C_6H_5CH_2OH \rightarrow 2\ Bi + C_6H_5COH +$$
$$+ (C_6H_5)_2CH_2COO + (C_6H_5CH_2)_2O + 2\ C_6H_4OHCOOCH_2C_6H_5 + 5\ H_2O.$$

ВЫВОДЫ

1. Показано, что висмут может осаждаться из хлорно- и азотнокислых растворов салицилатом натрия или салициловой кислотой в виде оксид-салицилата состава $BiOC_7H_5O_3$ или оксид-тетрасалицилата дивисмута состава $Bi_2O(C_7H_5O_3)_4$, а из солянокислых растворов – в виде оксид-хлорида состава BiOCl.

2. Установлено, что осаждаемый из хлорно- и азотнокислых растворов трибензоат висмута состава $Bi(C_7H_5O_2)_3$ относится к тригональной сингонии. Водные или спиртовые промывки трибензоата висмута приводят к образованию оксид-бензоата состава $BiOC_7H_5O_2$, который также образуется при осаждении из хлорнокислых растворов бензоатом натрия.

3. Показано, что синтезы оксид-салицилата и трибензоата висмута высокой чистоты целесообразно проводить взаимодействием тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ (ОГНВ) с раствором салициловой или бензойной кислот. Предложены схемы начальных стадий процесса обменного разложения ОГНВ с раствором салициловой или бензойной кислот, которые протекают с образованием в растворе ионов Bi^{3+} с последующим их взаимодействием с анионами органических кислот.

4. Установлено, что продуктами термолиза салицилатов и бензоатов висмута в инертной атмосфере и в вакууме является металлический висмут, а при отжиге на воздухе – тетрагональная β-Bi_2O_3 (300 ºС) и моноклинная α-Bi_2O_3 (350 ºС) модификации.

5. Показана возможность получения мелкокристаллических частиц металлического висмута сферической формы с размером 0.1–2 мкм путем восстановления салицилатов и бензоатов висмута (III) в бензиловом спирте при температуре 200 ºС и весовом отношении жидкое : твердое равным 10.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи

1. Тимакова, Е.В. Осаждение салицилатов висмута (III) из хлорнокислых растворов / Е.В. Тимакова, Т.А. Удалова, Ю.М. Юхин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16, № 4. – С. 485–492.
2. Тимакова, Е.В. Получение оксид-салицилата висмута (III) из его нитратных растворов для медицинских целей / Е.В. Тимакова, Ю.М. Юхин, Т.А. Удалова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, № 3. – С. 313–321.
3. Тимакова, Е.В. Осаждение салицилатов висмута (III) из растворов минеральных кислот / Е.В. Тимакова, Т.А. Удалова, Ю.М. Юхин // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 6. – С. 937–944.

4. Тимакова, Е.В. Экологически чистый способ получения трибензоата висмута (III) / Е.В. Тимакова, Т.А. Удалова, Ю.М. Юхин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, № 1. – С. 79–86.

Патенты

1. Способ получения висмута салициловокислого основного: патент 2367608 Рос. Федерация: МПК C 01 G 29/00, C 07 F 9/94, C 07 C 65/10 / Юхин Ю.М., Тимакова Е.В., Удалова Т.А., Даминова Т.В. – № 2007148934; заявл. 25.12.2007; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 26.
2. Способ получения висмута салициловокислого основного: патент 2377184 Рос. Федерация: МПК C 01 G 29/00, C 07 F 9/94, C 07 C 65/10 / Юхин Ю.М., Тимакова Е.В., Удалова Т.А., Даминова Т.В. – № 2008142590; заявл. 27.10.2008; опубл. 27.12.2009, Бюл. № 36.

Тезисы докладов

1. Удалова, Т.А. Синтез основного салицилата висмута для фармацевтических препаратов / Т.А. Удалова, Е.В. Тимакова, Ю.М. Юхин // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Серебро и висмут в медицине» (Новосибирск, 25–26 февраля, 2005): Новосибирск, 2005. – С. 270–276.
2. Тимакова, Е.В. Осаждение основного салицилата висмута из хлорнокислых и азотнокислых растворов // VIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 14–15 мая, 2007): тез. докл. – Томск, 2007. – С. 86–87.
3. Тимакова, Е.В. Синтез основного салицилата висмута. / Е.В. Тимакова, Т.А. Удалова, Ю.М. Юхин // Сборник трудов научно-практической конференции с международным участием «Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины» (Новосибирск, 11–12 октября, 2007): Новосибирск, 2007. – Ч. 1. – С. 138–143.
4. Тимакова, Е.В. Синтез салицилатов висмута для медицины // IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 14–16 мая, 2008): тез. докл. – Томск, 2008. – С. 64–65.
5. Химия и технология соединений висмута высокой чистоты и наноматериалов на их основе / Ю.М. Юхин, Б.Б. Бохонов, Т.В. Даминова, Е.В. Тимакова [и др.] // International Conference “Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology” (Tomsk, Russia, September 11–16, 2006): book of abstracts. – Tomsk, Russia, 2006. – Vol. 1. – P. 13–15.
6. Тимакова, Е.В. Синтез и термическая устойчивость основного каприлата и субсалицилата висмута (III). / Е.В. Тимакова, Т.А. Удалова, Ю.М. Юхин // International Conference “Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology” (Tomsk, Russia, September 11–16, 2006): book of abstracts. – Tomsk, Russia, 2006. – Vol. 1. – P. 144–145.

7. Удалова, Т.А. Соединения висмута для медицины / Т.А. Удалова, О.А. Логутенко, Е.В. Тимакова, Л.И. Афонина [и др.] // Международная конференция по химической технологии (Москва, 18–22 июня, 2007): тез. докл. – Москва, 2007. – С. 251–252.
8. Получение соединений висмута высокой чистоты и материалов на их основе / О.А. Логутенко, В.И. Евсеенко, М.Н. Новокрещенова, Е.В. Тимакова [и др.] // Международная конференция по химии и химической технологии (Ереван, 22–25 октября, 2007): тез. докл. – Ереван, 2007. – С. 189–191.
9. Bismuth Compounds in Medicine / T.A. Udalova, O.A. Logutenko, E.V. Timakova [et al.] // The Third International Forum on Strategic Technologies: book of abstracts (Novosibirsk–Tomsk, Russia, June 23–29, 2008). – Novosibirsk, Russia, 2008. – P. 137–140.
10. Timakova, E.V. Synthesis of Bismuth (III) Salicylates in the Precipitation Reactions From Solutions / E.V. Timakova, T.A. Udalova, Y.M. Yukhin // The Third International Forum on Strategic Technologies: book of abstracts (Novosibirsk–Tomsk, Russia, June 23–29, 2008). – Novosibirsk, Russia, 2008. – P. 127–130.
11. Тимакова, Е.В. Осаждение бензоатов и салицилатов висмута из растворов минеральных кислот // Материалы регионального молодежного научно-технического форума «Сибирь – Химия, Инновации, Технологии» (Новосибирск, 11–12 сентября, 2008): Новосибирск, 2008. – С. 15–16.
12. Новые технологии висмута и его соединений для медицины / Ю.М. Юхин, Т.В. Даминова, Б.Б. Бохонов…Е.В. Тимакова [и др.] // VI Международная конференция по высоким технологиям и фундаментальным исследованиям (Санкт-Петербург, 16–18 октября, 2008): тез. докл.– Санкт-Петербург, 2008. – С. 309–310.
13. Тимакова, Е.В. Осаждение бензоатов висмута (III) из растворов / Е.В. Тимакова, Т.А. Удалова, Ю.М. Юхин // VII Международная конференция по высоким технологиям, фундаментальным исследованиям, образованию (Санкт-Петербург, 28–30 апреля, 2009): тез. докл. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 149–150.
14. Тимакова, Е.В. Термические превращения салицилатов и бензоатов висмута // Материалы регионального молодежного научно-технического форума «Сибирь – Химия, Инновации, Технологии» (Новосибирск, 14–18 сентября, 2009): Новосибирск, 2009. – С. 37–38.
15. Тимакова, Е.В. Получение салицилатов и бензоатов висмута (III) и их термические превращения // Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов «Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых учёных» (Рязань, 4–6 ноября, 2009): тез. докл. – Рязань, 2009. – С. 359–363.