Том 67, Номер 11, 2022

Синтез и свойства неорганических соединений	
Фазовые равновесия в системе Sm ₂ O ₃ —Fe ₂ O ₃ —Ta ₂ O ₅ , структурные переходы и магнитные свойства твердого раствора Sm _{2 - x} Fe _{1 + x} TaO ₇	
А. В. Егорышева, О. Г. Эллерт, Е. Ф. Попова, Д. И. Кирдянкин, Е. В. Храмов, Ю. В. Максимов	1515
Синтез наноразмерного WO3, допированного ванадием, при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки	
Ф. Ю. Горобцов, М. К. Григорьева, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов	1527
Получение и исследование пленок на основе оксида графена с солями металлов	1522
Низкотемпературное формирование и идентификация двухфазных	1555
И. Е. Глазов, В. К. Крутько, О. Н. Мусская, А. И. Кулак	1541
Стеклообразование в системе MgC ₆ H ₆ O ₇ -H ₂ O. Синтез аморфного цитрата магния И. А. Кириленко, Л. И. Демина, В. П. Данилов	1554
Координационные соединения	
Нуклеофильное присоединение полифункциональных аминов к ацетонитрильным производным <i>клозо</i> -боратных анионов $[B_n H_{n-1} NCCH_3]^-$, где $n = 10, 12$	
А. В. Нелюбин, М. С. Соколов, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов	1562
Синтез <i>транс-замещенных катионных порфинатов цинка и изучение</i> их фотодинамической антимикробной активности	
К. А. Жданова, И. О. Савельева, А. Ю. Усанев, М. Н. Усачев, Т. А. Шмиголь, М. А. Градова, Н. А. Брагина	1567
Координация азида к полиоксометаллатам: синтез (Bu ₄ N) _{4.3} K _{0.7} [PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III} N ₃] · 2.5H ₂ O <i>В. С. Коренев, П. А. Абрамов, М. Н. Соколов</i>	1575
Первые моноиодацетатные комплексы уранила: синтез и строение	
Л. Б. Сережкина, Д. С. Митина, А. В. Вологжанина, М. С. Григорьев, Д. В. Пушкин, В. Н. Сережкин	1581
Новый метод синтеза N-борилированных аминокислот на основе клозо-дека- и додекаборатного анионов	
А. В. Нелюбин, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, И. Н. Клюкин, А. С. Кубасов, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов	1588

Теоретическая неорганическая химия

Литирование кластера оксида кремния, адсорбированного на оксид графена. Квантово-химическое моделирование	
Т. С. Зюбина, А. С. Зюбин, А. В. Корчун, Е. Ю. Евщик, В. Г. Колмаков, Д. А. Кислов, Ю. А. Добровольский	1597

Физические методы исследования

термохимия фторидов иридия

М. И. Никитин, А. С. Алиханян

Термические, термодинамические и магнитные свойства станната европия Eu ₂ Sn ₂ O ₇ П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, О. Н. Кондратьева, Г. Е. Никифорова, К. И. Печковская, М. А. Рюмин, А. В. Тюрин	
А. В. Хорошилов, Н. Н. Ефимов, К. С. Гавричев	1615
Термодинамические характеристики соединений на основе оксидов висмута, гадолиния, неодима и кобальта	
Н. И. Мацкевич, А. Н. Семерикова, Д. А. Самошкин, С. В. Станкус, В. П. Зайцев, А. А. Федоров	1626
Физико-химический анализ неорганических систем	
Фазовые равновесия и конверсия солей в системе Zn^{2+} , $Na^+//SO_4^{2-}$, $HCOO^H_2O$ при 25°C	1632
Δ Δ	1052
Фазообразование в системе Mg0-B ₂ O ₃ -1 ₂ O ₅ М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова	1638
Физикохимия растворов	
Конформационная динамика и термосенсорные свойства комплексов $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm) в водных растворах по данным ЯМР	
Е. Н. Заполоцкий, С. П. Бабайлов	1646
Неорганические материалы и наноматериалы	
Синтез и хеморезистивные свойства однослойного максена Ti ₂ CT _x	
Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, И. А. Нагорнов, Т. Л. Симоненко,	1670
Ф. Ю. Горобцов, А. С. Мокрушин, Н. Т. Кузнецов	1653
Микроплоттерная печать иерархически организованных планарных наноструктур состава NiCo ₂ O ₄	
Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, И. С. Власов, И. А. Волков, Н. Т. Кузнецов	1664
Синтез, оптические свойства и ЭПР фторцирконатных стекол, легированных ионами марганца	
М. Н. Бреховских, С. Х. Батыгов, Л. В. Моисеева, П. Н. Васильев, В. В. Глушкова, Н. Н. Ефимов	1672
Сцинтилляционный материал на основе SiO ₂ -аэрогеля, содержащего высокодисперсный Bi₄Ge ₃ O ₁₂	
В. О. Веселова, О. М. Гайтко, Н. А. Сипягина, В. Д. Володин, С. А. Лермонтов, А. В. Егорышева	1678

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Sm₂O₃-Fe₂O₃-Ta₂O₅, СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Sm_{2 - x}Fe_{1 + x}TaO₇

© 2022 г. А. В. Егорышева^{*a*, *, О. Г. Эллерт^{*a*}, Е. Ф. Попова^{*a*}, Д. И. Кирдянкин^{*a*}, Е. В. Храмов^{*b*}, Ю. В. Максимов^{*c*}}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bНациональный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия ^cФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия *e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru Поступила в редакцию 04.04.2022 г. После доработки 19.04.2022 г. Принята к публикации 20.04.2022 г.

Построено изотермическое сечение системы Sm₂O₃-Fe₂O₃-Ta₂O₅ в субсолидусной области при 1200°С. Установлено существование области твердого раствора $\tilde{Sm}_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ со структурой кубического пирохлора (пр. гр. $Fd\overline{3}m$). Изучение политермического разреза системы вдоль сечения $Sm_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ показало, что известное ранее соединение Sm_2FeTaO_7 (R) со структурой ромбоэдрически искаженного пирохлора (пр. гр. $R\overline{3}$) является стабильным в области температур <1200°С. При повышении температуры \hat{Sm}_2 FeTaO₇ (R) становится промежуточной фазой, и наблюдается обратимый переход в фазу кубического пирохлора (C). Кинетические затруднения перехода $R\overline{3} \rightarrow Fd\overline{3}m$ определяют кратковременную устойчивость R-фазы при температурах, превышающих температуру фазового перехода на 200°С. Установлено, что кубический пирохлор существует в виде твердого раствора $Sm_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ в интервале x = 0-0.4 при $t \ge 1200^{\circ}C$ и x = 0.15-0.4 при меньших температурах. Двумя независимыми методами мессбауэровской спектроскопии и XANES установлено, что в ромбоэдрической фазе наряду с Fe^{3+} присутствуют ионы железа Fe^{4+} . Изучены магнитные свойства и показано, что и в R-, и в C-фазе при T < 10 K существуют два магнитных перехода различного типа: антиферромагнитный, наблюдаемый в сильном магнитном поле при 7.2 и 5.5 К соответственно, и переход в состояние спинового стекла при 8.4 и 4.8 К, фиксируемый в поле 100 Э. Установлено, что состояние спинового стекла сосуществует с антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка вплоть до 2.3 К. Несмотря на то, что фазы R и C формально обладают геометрически фрустрированными магнитными подрешетками, по экспериментальным данным фрустрация проявляется лишь в R-фазе.

Ключевые слова: Sm₂FeTaO₇, полиморфизм, XANES, мессбауэровская спектроскопия, магнитные свойства, спиновые стекла

DOI: 10.31857/S0044457X22100452

введение

Разупорядоченные магнитные системы занимают особое место среди магнитных материалов. Тройные пирохлоры A'A''B₂O₇ или A₂B'B''O₇, характеризующиеся высокой степенью структурного разупорядочения, являются типичными представителями геометрически фрустрированных магнетиков [1–9]. Хорошо известно, что в пирохлорах и соединениях, содержащих пирохлороподобную фрустрированную магнитную подрешетку, основные состояния многократно вырождены и весьма чувствительны даже к малым возмущениям [10, 11]. Любые структурные искажения могут существенным образом изменить тип взаимодействия в магнитных подрешетках, привести к появлению конкурирующих обменных взаимодействий и, как следствие, к возникновению важных и необычных свойств. Таким образом, пирохлоры и пирохлороподобные соединения являются прекрасными модельными объектами для изучения магнитного поведения разупорядоченных систем.

Интерес исследователей к пирохлороподобным соединениям RE₂FeTaO₇ связан прежде всего с возможностью их использования в качестве термобарьерных покрытий. Термические и механические свойства RE_2FeTaO_7 (RE = Sm, Y) подробно описаны в [12-14]. В остальном эти соединения можно отнести к недостаточно изученным. Информация о них ограничена несколькими статьями [14-17]. Ранее [14] нами показано, что пирохлороподобные соединения RE₂FeTaO₇ реализуются в широком ряду соединений RE = Pr - Yb, включая Ү. При этом структуры всех соединений ряда относятся к пр. гр. $R\overline{3}$, в том числе фаза Sm_2FeTaO_7 , приписываемая ранее к пр. гр. C2/c[12, 15, 16]. Ромбоэдрическая фаза, в дальнейшем будем обозначать ее как RE_2 FeTaO₇ (R), обладает сложной и сильно искаженной по сравнению с кубическим пирохлором слоистой кристаллической решеткой [14, 17]. Она может быть интересна с точки зрения появления необычных магнитных свойств у этих соединений [17]. Тем не менее, по данным [17], измерения магнитных свойств RE_2 FeTaO₇ (R), где RE = Gd, Eu, Dy и Y, не выявили никаких особенностей. По мнению авторов [17], соединения RE_2 FeTaO₇ (R) можно отнести к парамагнетикам со слабыми антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка. Низкотемпературные переходы в состояние спинового стекла авторы [17] также не обнаружили. Кроме того, в работе [17] высказано предположение о возможном присутствии в RE_2FeTaO_7 (R) ионов Fe⁴⁺ наряду с Fe³⁺. В отличие от авторов [17], проведенные нами измерения АС- и DC-намагниченности в диапазоне температур 300-2.3 К в магнитных полях до 5 кЭ выявили переходы в состояние спинового стекла для Y₂FeTaO₇ (R) и Sm₂FeTaO₇ (R) при 4 и 9 К соответственно [18].

Известно, что благодаря гибкости структуры многие пирохлороподобные соединения могут реализовываться в виде широких областей твердых растворов. Часто в таких областях можно наблюдать морфотропные переходы между близкими пирохлороподобными структурами. В этой связи следует обратить внимание на результаты работы [19], в которой сообщалось о возможности синтеза при высоких температурах RE₂FeTaO₇ со структурой кубического пирохлора (пр. гр. Fd3m). Обозначим его как RE₂FeTaO₇ (C). Дальнейшего развития эта работа не получила. Фазовые равновесия в системе RE_2O_3 - Fe_2O_5 - Ta_2O_5 не изучались. Тем не менее данные об областях существования и возможных полиморфных и морфотропных переходах этих пирохлороподобных соединений позволят установить взаимосвязь их структурных трансформаций с особенностями магнитного поведения и развить знания о разупорядоченных системах.

В настоящей работе впервые рассмотрены вопросы о фазовых равновесиях в системе Sm_2O_3-

 $Fe_2O_3-Ta_2O_5$, полиморфизме Sm_2FeTaO_7 , возможности существования твердых растворов на его основе, о морфотропных переходах при изменении соотношения катионов, влиянии структурных переходов $Fd\overline{3}m \rightarrow R\overline{3}$ на магнитное поведение этих сильно разупорядоченных систем, а также о возможности существования в них железа в редкой степени окисления 4+.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все образцы из системы Sm₂O₃-Fe₂O₃-Ta₂O₅ синтезировали методом соосаждения с последующим отжигом. Детальное описание методики приведено в [14, 20]. В качестве исходных реагентов применяли гексагидрат нитрата самария(III) $[Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, Sigma-Aldrich, 99.99\%],$ Hohaгидрат нитрата железа(III) [Fe(NO₃)₃ \cdot 9H₂O, Sigma-Aldrich, 99.95%], пентахлорид тантала [TaCl₅, Sigma-Aldrich, 99.99%]. Использовали также высокочистые водный раствор аммиака (25% NH₄OH, Sigma Tec) и этиловый спирт (99.9% C_2H_5OH , Merck). Предварительно все твердые реагенты тестировали на соответствие заявленному составу. Навески всех твердых компонентов брали в стехиометрическом соотношении. Смесь нитратов самария и железа растворяли в этаноле, после чего к ним добавляли предварительно приготовленный спиртовой раствор TaCl₅. Полученный раствор медленно прикапывали в раствор аммиака и перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч. Аммиак брали из расчета 2-кратного превышения количества, необходимого для полного осаждения растворенных в спирте компонентов. Полученный осадок после отмывки дистиллированной водой и сушки при 50°С отжигали в Pt-тиглях при температурах 950–1350°C.

Фазовый состав образцов уточняли методом РФА, опираясь на базу данных JCPDS, с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, оснащенного детектором Lynxeye (СиК_α-излучение, Ni-фильтр). Уточнение параметров элементарной ячейки метолом Ле Беля выполняли на основе данных рентгеновского синхротронного излучения ($\lambda = 0.8$ Å) в диапазоне углов 20 от 2° до 56° с использованием детектора Rayonix SX 165. В качестве стандарта использовали порошок LaB₆ (NIST SRM 660a). Уточнение выполняли с помощью программного обеспечения Jana2006. Измерения проводили на станции РСА синхротронного центра НИЦ "Курчатовский институт". Спектры XANES на К-крае Fe регистрировали на станции СТМ того же центра.

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe регистрировали на электродинамическом спектрометре Wesel (Германия). В качестве источника излучения использовали ⁵⁷Co (Rh) с активностью 1.1 ГБк. Изомерный сдвиг определяли относительно спектра металлического железа. Магнитные свойства изучали с помощью автоматизированной системы определения физических характеристик Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 2.3— 300 К в магнитных полях 100 и 5000 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые равновесия в системе $Sm_2O_3 - Fe_2O_3 - Ta_2O_5$ ранее не изучали. Известно о двух тройных оксидах, реализующихся в этой системе: пирохлороподобном соединении Sm_2FeTaO_7 и недавно полученном и структурно охарактеризованном $SmFe_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ со структурой эшинита [21]. Остальная имеющаяся в настоящее время информация относится к граничным системам $Sm_2O_3 - Fe_2O_3$ [22–33], $Sm_2O_3 - Ta_2O_5$ [34–41] и $Fe_2O_3 - Ta_2O_5$ [42,43].

В системе Sm-Fe-O образуются сложные оксиды SmFeO_{3-δ} и Sm₃Fe₅O₁₂ [22, 26], синтез которых проводили методом твердофазной реакции [22, 24, 25], цитратным методом [23, 27, 28], разложением цианидных комплексов [30, 31], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом при микроволновом воздействии [32] и зольгель методом [33]. Термодинамические свойства этих соединений показаны в работах [1, 2, 11] и построено *P*-*x*-сечение диаграммы системы Sm-Fe-O при 1250 К [23]. Известно, что SmFeO_{3 – 8} плавится конгруэнтно при температуре ~1740°С [44, 45] и имеет орторомбически искаженную структуру перовскита (пр. гр. Pbnm) с параметрами элементарной ячейки a = 5.398 Å, b = 5.597 Å, c = 7.707 Å [28]. Бинарный оксид Sm₃Fe₅O₁₂ обладает кубической структурой граната (пр. гр. Ia3d) с параметром элементарной ячейки a = 12.530 Å [29].

В системе Sm₂O₃-Ta₂O₅ реализуется пять соединений: Sm₃TaO₇, SmTaO₄, SmTa₃O₉, Sm₃Ta₁₇O₄₇ и SmTa₇O₁₉ [24-28, 41]. Фазовая диаграмма системы Sm₂O₃-Ta₂O₅ в области 50-100 мол. % Sm₂O₃ для температурного диапазона выше 1350°С приведена в [39]. Установлено, что Sm₃TaO₇ имеет две полиморфные модификации [37, 39]. Низкотемпературная фаза кристаллизуется в флюоритоподобном структурном типе веберита (пр. гр. $C222_1$). Выше 1950°С структура Sm₃TaO₇ описывается пр. гр. *Рпта*. При температуре 2050°С соединение плавится конгруэнтно [39, 40]. Ортотанталат самария SmTaO₄ имеет две стабильные модификации: фергюсонитоподобную моноклинную (пр. гр. I2/а) и высокотемпературную тригональную (пр. гр. $I4_1/a$) со структурой шеелита [35, 36]. Соединение SmTa₃O₉ имеет орторомбическую структуру (пр. гр. Сттт). В работе [36] показано, что Sm₃TaO₇, SmTaO₄ и SmTa₃O₉ относятся к тугоплавким соединениям и могут быть синтезированы методом твердофазного синтеза при температуре 1600°С. Температуры плавления SmTaO₄ и SmTa₃O₉ соответствуют 1930 и 1810°С [40]. Соединению Sm₃Ta₁₇O₄₇ посвящена всего одна работа [38]. Кристаллы Sm₃Ta₁₇O₄₇ были получены из расплава. О стабильности этого соединения данных нет. Расчет структуры Sm₃Ta₁₇O₄₇ показал, что она относится к пр. гр. *P2/m*. SmTa₇O₁₉ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. *P*6₃/*mcm*) с параметрами элементарной ячейки a = 6.2166(6) Å, c = 19.914(3) Å [41].

Фазовые равновесия в субсолидусной области системы Fe-Ta-O при 1200°C и давлении 1 атм изучены в работе [42]. Показано существование в системе двойных оксидов Fe₄Ta₂O₉, Fe₃Ta₂O_{8.1}, FeTaO₄ и FeTa₂O₆, вероятность образования которых в процессе синтеза определяется парциальным давлением кислорода. В двойной системе Fe₂O₃-Ta₂O₅ кристаллизуется единственное соединение FeTaO₄, имеющее структуру рутила. При высоком давлении наблюдался фазовый переход FeTaO₄ из структуры рутила в вольфрамит [43].

Методом перекрещивающихся разрезов по данным РФА построено изотермическое сечение системы Sm₂O₃-Fe₂O₃-Ta₂O₅ в субсолидусной области при 1200°С (рис. 1). Установлено, что при 1200°С в системе существует область твердого раствора $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$, где x = 0-0.4 (P), со структурой кубического пирохлора (пр. гр. $Fd\overline{3}m$). Крайней точкой ряда при x = 0 является известное ранее соединение Sm₂FeTaO₇. Подтверждено существование соединения $SmFe_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ (А) со структурой эшинита (орторомбическая сингония, пр. гр. Рпта). В то же время двойной оксид состава Sm₃Ta₁₇O₄₇, кристаллы которого были ранее вырашены метолом спонтанной кристаллизации из расплава [38], синтезировать методом соосаждения с последующим отжигом не удалось. Отжиг образцов (900-1350°С, 14 дней), состав которых соответствовал Sm₃Ta₁₇O₄₇, привел к образованию равновесной смеси двух фаз: SmTa₃O₉ и SmTa₇O₁₉. Это указывает на метастабильность фазы Sm₃Ta₁₇O₄₇, полученной ранее из расплава [38]. Таким образом, изотермическое сечение системы может быть представлено в виде 12 треугольников сосуществующих фаз: $Sm_2O_3-SmFeO_3-Sm_3TaO_7$, $SmFeO_3-Sm_3TaO_7-P$, $SmFeO_3 - P - Sm_3Fe_5O_{12}$, $P-Sm_3Fe_5O_{12}-Fe_2O_3$, Fe₂O₃-P-A, Fe₂O₃-FeTaO₄-A, P-A-SmTaO₄, $P-SmTaO_4-Sm_3TaO_7$, $A-SmTaO_4-SmTa_3O_9$, A-FeTaO₄-SmTa₃O₉, FeTaO₄-SmTa₃O₉-SmTa₇O₁₉, $FeTaO_4 - Ta_2O_5 - SmTa_7O_{19}$.

Исследование фазовых равновесий вдоль политермического сечения $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ (рис. 2) подтвердило, что при 1200°С стабильной фазой при x = 0 является именно кубическая модифика-



Рис. 1. Изотермическое сечение системы Sm₂O₃-Fe₂O₃-Ta₂O₅ при 1200°C.

ция Sm_2FeTaO_7 (C), а не ромбоздрическая, как можно было ожидать исходя из предыдущих исследований [18]. Модификация Sm₂FeTaO₇ (R) со структурой искаженного пирохлора (R-фаза) является стабильной до 1200°С. При температурах синтеза, превышающих 1200°С, Sm₂FeTaO₇ (R) является промежуточной фазой. Увеличение продолжительности изотермического отжига приводит к обратимому переходу в фазу кубического пирохлора. Этот переход является кинетически затрудненным. Как видно из рис. 3, для завершения фазового перехода ($R\overline{3} \rightarrow Fd\overline{3}m$) при 1200°С требуется отжиг длительностью более 2 мес. Кинетические затруднения перехода определяют кратковременную устойчивость R-фазы при температурах, до 200°С превышающих температуру фазового перехода, и объясняют отсутствие эффектов на температурной зависимости теплоемкости [18].

Образование твердого раствора с ромбоэдрической структурой не наблюдается. При увеличении доли железа до x = 0.15 при низких температурах в равновесии находится смесь двух фаз: R и C. Кубический пирохлор существует в виде твердого раствора Sm_{2-x}Fe_{1+x}TaO₇ в интервале x = 0-0.4 при $t \ge 1200^{\circ}$ C и x = 0.15-0.4 при меньших температурах. Границы существования твердого раствора Sm_{2-x}Fe_{1+x}TaO₇ (C) со структурой пирохлора при 1200°C подтверждены с помощью зависимости параметра решетки образцов от концентрации железа x (рис. 4).

В пирохлорах $A_2B_2O_7$ (пр. гр. Fd3m) магнитные ионы A и B образуют две подрешетки из соединенных вершинами тетраэдров OA_4 и OB_4 соответственно, являющихся трехмерными аналогами решетки кагоме [10, 11]. Sm₂FeTaO₇ (R) обладает более сложной и сильно искаженной слоистой кристаллической решеткой [14, 17]. Она



Рис. 2. Схема политермического разреза вдоль сечения $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7(a)$; дифрактограммы высокотемпературной (пр. гр. $Fd\overline{3}m$) и низкотемпературной (пр. гр. $R\overline{3}$) фаз $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7(6)$.



Рис. 3. Дифрактограммы Sm₂FeTaO₇ (R) после отжига при 1200°С в течение различного времени.

сформирована чередующимися слоями, образованными Sm–O- и Fe/Ta–O-полиэдрами. В структуре существуют две неэквивалентные позиции ионов Sm³⁺: 3b и 9d. Ионы железа и тантала, статистически распределенные по позициям 3a и 9e, находятся в окружении восьми и шести атомов кислорода. Ионы в позиции 9e образуют двумерную решетку типа кагоме, пустоты которой заполняются треугольной решеткой, составленной из ионов в позиции 3a, образуя меньшую



Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ от *x*.

треугольную решетку. Редкоземельные ионы формируют аналогичную решетку, которая сдвинута относительно железо-танталовой на 00½.

Paнee [17] при изучении RE_2 FeTaO₇ (R), RE = = Gd, Eu, Dy и Y, высказано предположение, что часть позиций За занята ионами Fe⁴⁺. Поэтому с помощью мессбауэровской спектроскопии были уточнены степени окисления ионов железа в ромбоэдрически искаженном и кубическом пирохлоре на примере образцов Sm₂FeTaO₇ (R) и $Sm_{1,7}Fe_{1,3}TaO_7$ (C) соответственно. Спектр Sm₁₇Fe₁₃TaO₇ (С) хорошо описывается квадрупольным дублетом (рис. 5), что соответствует присутствию Fe³⁺ в октаэдрической позиции Вподрешетки. Также в спектре Sm₁₇Fe₁₃TaO₇ (C) наблюдается секстет, который из-за отсутствия магнитных примесных фаз следует отнести к магнитной сверхструктуре, обусловленной вхождением Fe³⁺ в позицию самария. Подобное явление наблюдалось ранее в пирохлорах на основе железосодержащих ниобатов РЗЭ [46]. В спектре Sm_2FeTaO_7 (R) можно выделить две компоненты, соответствующие двум различным позициям (9е и За), занимаемым катионами железа. Параметры дублетов – изомерный сдвиг б и квадрупольное расщепление Δ – для катионов железа в кубическом пирохлоре и в позиции 9е ромбоэдрически искаженной модификации практически равны (табл. 1). Их значения типичны для октаэдрически координированных ионов Fe³⁺ в высокоспиновом состоянии. Существенно меньшее значение δ для позиции За (0.22 мм/с) является промежуточным между значениями для Fe^{4+} ($\delta = 0.04$ мм/с) и Fe³⁺ [47]. Это означает, что средняя степень окисления железа в позиции За превышает 3+ и, таким образом, указывает на возможное смешаннозарядовое состояние Fe³⁺ и Fe⁴⁺. Дополнитель-



Рис. 5. Мессбауэровские спектры ромбоэдрического Sm_2FeTaO_7 (пр. гр. $R\overline{3}$)_и кубического пирохлора $Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO_7$ (пр. гр. $Fd\overline{3}m$) при T = 300 К.

ный электронный вклад в градиент электрического поля в области ядра объясняет высокие значения квадрупольного расщепления Δ для позиции 3*a*. Полученные данные для Sm₂FeTaO₇ (R) полностью соответствуют результатам исследования мессбауэровских спектров соединений Ln₂FeTaO₇, где Ln = Y, Dy, Gd, Eu [17].

 Fe^{4+} — редко встречающийся ион, поэтому для подтверждения этого результата были зарегистрированы спектры XANES на K-крае Fe для образца Sm₂FeTaO₇ (R). В качестве образцов сравнения были выбраны FeO и Fe₂O₃ (рис. 6).

ХАNES-спектры на К-крае для оксидов 3*d*-переходных металлов хорошо изучены [48, 49]. Небольшой пик перед краем обусловлен квадрупольным переходом $1s \rightarrow 3d$. Основной пик относится к переходу $1s \rightarrow 4p$. Положение этих переходов, особенно низкоэнергетического, чувствительно к степени окисления иона железа [50]. Из рис. 6а видно, что при переходе от FeO к Fe₂O₃ и Sm₂FeTaO₇ (**R**) в спектре наблюдается выраженный сдвиг максимума полосы перехода $1s \rightarrow 3d$ в

Образец	Форма Бе	δ	Δ	Г	H _{in} ,	A
Образец	Форматс		±0.03 мм/с	±0.5 Тл	± 0.05	
Sm ₂ FeTaO ₇ , пр. гр. <i>R</i> 3	Fe ³⁺ -парамагнитная	0.37	0.96	0.41	—	0.60
	Fe ^{3+δ} -парамагнитная	0.22	2.30	0.40	_	0.40
Sm _{1.7} Fe _{1.3} TaO ₇ , пр. гр. <i>Fd</i> 3 <i>m</i>	Fe ³⁺ -парамагнитная Fe ³⁺ -магнитная	0.38 0.38	0.85 0.19	0.38 0.35	_ 51.6	0.67 0.33

Таблица 1. Параметры ионов железа, полученные для Sm_2FeTaO_7 (R) и $Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO_7$ (C) из мессбауэровских спектров при комнатной температуре

Примечание. δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe; Δ – квадрупольное расщепление; Γ – ширина линии; H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ⁵⁷Fe; A – относительное содержание.

высокоэнергетическую область, что соответствует увеличению степени окисления железа в этих оксидах. Положение основного пика К-края в спектре Sm_2FeTaO_7 (R) совпадает с Fe_2O_3 (рис. 6б), что означает присутствие Fe³⁺. Однако кроме полосы, соответствующей Fe³⁺, в спектре $Sm_{2}FeTaO_{7}$ (R) наблюдается еще одна, сдвинутая в сторону больших энергий. Это указывает на присутствие в этом соединении ионов железа с более высокой степенью окисления (Fe⁴⁺). Действительно, положение этой полосы совпадает с полосой в спектре SrFeO₃, степень окисления железа в котором равна 4+ [51]. Полный спектр Sm₂FeTaO₇ (R) идентичен спектрам твердых растворов La_{1 – x}Sr_xFeO₃ (x = 1/3 - 2/3) [52, 53], особенностью которых является присутствие железа в смешанном состоянии Fe³⁺ и Fe⁴⁺. Электронейтральность структуры ромбоэдрически искаженной модификации пирохлора может обеспечиваться существованием катионных вакансий или частичным заполнением кислородных вакансий.

Различия в структурах ромбоэдрической и кубической фаз могут сказываться на их магнитных свойствах. Особенности магнитного поведения фаз с различной структурой изучены нами на примере R-Sm₂FeTaO₇ (R), образца того же химического состава Sm₂FeTaO₇ (R + C), в котором, однако, структурный переход не завершился и присутствуют ромбоэдрическая и кубическая модификации, а также кубического пирохлора Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO₇ (C).

На температурных зависимостях намагниченности M(T) в магнитном поле H = 5000 Э для всех образцов видны особенности при T < 10 К (рис. 7а). При этом переход при T = 7.2 К отчетливо виден на кривой для Sm₂FeTaO₇ (R). Для образцов R + C и C положение переходов при 7.6 и 5.5 К соответственно определяется только из дифференциальных кривых (рис. 76). Ранее было показано [18], что плавный пик на кривой M(T)Sm₂FeTaO₇ (R) и заметный отрицательный вклад в намагниченность (рис. 7) указывают на анти-



Рис. 6. Нормализованный XANES спектр Sm₂FeTaO₇ (R) на K-крае Fe: а – область $1s \rightarrow 3d$ -перехода; б – основной пик. Для сравнения приведены спектры Fe₂O₃ и FeO.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022



Рис. 7. Температурная зависимость намагниченности M(T) в поле 5000 Э для Sm₂FeTaO₇ (R), Sm₂FeTaO₇ (R + C) и Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO₇ (C) при низких температурах (а); дифференциальные кривые для M(T) (б).

ферромагнитный (**АФМ**) переход, который происходит при температуре $T \sim 7.6$ К в результате АФМ-упорядочения в подрешетке Sm. На кривой M(T) для Sm₂FeTaO₇ (R + C) также присутствует АФМ-переход (рис. 76) примерно при той же температуре. В пирохлоре Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO₇ (C) часть позиций Sm замещается ионами Fe³⁺, поэтому АФМ-переход в магнитной подрешетке Sm смещен к более низким температурам ($T \sim 5.5$ K).

Для иона Sm³⁺ характерны высокие значения температурно-независимого парамагнетизма (**THII**) [18]. Поэтому для описания высокотемпературной области обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ мы использовали модифицированный закон Кюри–Вейсса с учетом THП: $\chi = \mu_{eff}^2 / 8(T - \Theta) +$



Рис. 8. Температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, где $\chi = M/H$, для Sm₂FeTaO₇ (R), Sm₂FeTaO₇ (R + C) и Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO₇ (C) (красные линии указывают границы интервала аппроксимации).

+ χ_0 , где Θ – температура Вейсса, $8 = N_A \mu_B^2/3k_B$, μ_{eff} – эффективный магнитный момент, χ_0 – ТНП (рис. 8). Как видно из табл. 2, эффективные моменты μ_{eff} = 3.61 и 4.15 μ_B для Sm₂FeTaO₇ (R + C) и Sm₂FeTaO₇ (R) соответственно, ниже значения теоретического момента μ_{teor} = 6.03 μ_B для состава Sm₂FeTaO₇. Для образца Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO₇ (C) значение μ_{eff} = 2.42 μ_B также ниже теоретического μ_{teor} = 6.84 μ_B .

Температуры Вейсса малы и отрицательны у ромбоэдрической фазы и Sm_2FeTaO_7 (R + C) (табл. 2). Наименьшее значение Θ , близкое к нулю, получено для кубического пирохлора. Данный результат указывает на парамагнитное поведение всех образцов, что подтверждается исследованием полевых зависимостей намагниченности M(H) при 2.3 и 300 K (рис. 9).

Описанное выше магнитное поведение в высокотемпературной области в целом характерно для сложных оксидов с геометрически фрустрированной магнитной решеткой пирохлоров. В то же время в изученном ранее искаженном пирохлоре Sm_2FeTaO_7 (R) магнитные ионы Fe^{3+} располагаются в позициях 9е и образуют фрустрированную решетку типа кагоме, которая является двумерным аналогом трехмерной решетки пирохлора [17, 18]. В такой магнитной подсистеме, как и в других пирохлорах, осуществляются АФМобменные взаимодействия ближнего порядка между ионами Fe³⁺, что может приводить к некоторому понижению экспериментальных значений магнитных моментов по сравнению с чисто спиновыми значениями. При низких температурах в пирохлорах или соединениях, содержащих пирохлороподобные магнитные подрешетки, может происходить переход в состояние спинового

Таблица 2. Теоретический (μ_{teor}) и расчетный (μ_{eff}) магнитные моменты, температура Вейсса (Θ), величина температурно-независимого парамагнетизма (χ_0), коэрцитивная сила (H_c), температура АФМ-перехода (T_N), температура перехода в состояние спинового стекла (T_g) и фактор фрустрации $f = |\Theta|/T_g$ для Sm₂FeTaO₇ (R), Sm₂FeTaO₇ (R + + C) и Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO₇ (C)

Образец	μ_{teor}, μ_B	μ_{eff}, μ_B	Θ, Κ	χ ₀ , см ³ /моль	<i>H</i> _c (2.3 K), Э	<i>T</i> _N , K	T _g , K	f
Sm ₂ FeTaO ₇ (R)	6.03	4.21(2)	-22.8(8)	0.00490(6)	1742(2)	7.2	8.4	2.7
$Sm_2FeTaO_7 (R + C)$	6.03	3.61(1)	-18.6(7)	0.00514(4)	1015(2)	7.6	8.0 5.0	2.3 3.7
Sm _{1.7} Fe _{1.3} TaO ₇ (C)	6.84	2.42(2)	3.6(9)	0.007000(4)	283(2)	5.5	4.8	0.75

стекла. Такой переход обычно можно зарегистрировать в слабых магнитных полях по результатам M(T)-измерений в режиме ZFC–FC, а также в AC-измерениях.

На рис. 10 приведены кривые M(T), измеренные в режиме ZFC-FC, в магнитном поле H == 100 Э. Характерное для перехода в состояние спинового стекла (СС) поведение намагниченности (расхождение кривых ZFC-FC) обнаружено для всех трех изученных соединений. Показана также зависимость положения максимумов действительной (χ') части восприимчивости от частоты приложенного поля, что подтвердило переход магнитной решетки в состояние СС (рис. 11). Отличие температур перехода в СС (T_{g}) для образцов Sm₂FeTaO₇ (R) и Sm₁₇Fe₁₃TaO₇ (C) при 8.4 и 4.8 К (табл. 2) объясняется структурными особенностями их магнитных подрешеток. В образце, содержащем и ромбоэдрическую, и кубическую фазы, наблюдаются две особенности (при 8.0 и 5.0 К), соответствующие переходу в СС каждой из фаз.

Таким образом, во всех исследуемых в работе образцах наблюдаются два магнитных перехода: АФМ в подрешетке Sm и переход в CC. Поэтому сравнительно большие значения коэрцитивной силы указывают на то, что, возможно, АФМ-порядок в подрешетке Sm при T = 2.3 K не полностью разрушен и локальное АФМ-упорядочение все еще существует наряду с состоянием спинового стекла, обусловленного фрустрацией магнитных подрешеток в пирохлоре или квазидвумерной решетке кагоме.

Все три образца содержат или квази-2D-кагоме, или 3D-магнитные подрешетки пирохлора, т.е. *а priori* геометрически фрустрированные магнитные подрешетки [54]. Для определения реальной степени фрустрации использовали величины фактора фрустрации (*f*). Эмпирически фрустрация измеряется величиной фактора фрустрации $f = |\Theta|/T_c$, где T_c является температурой перехода к любому кооперативному упорядочению. Для нефрустрированных антиферромагнитных систем температура Вейсса приблизительно равна температуре упорядочения $|\Theta| \approx T_N$. Если $T_N \ll |\Theta|$ или *f*>1, то исследуемый магнетик фрустрирован [54]. Обнаруженные АФМ- и СС-магнитные пе-



Рис. 9. Полевые зависимости намагниченности M(H) при T = 2.3 K (а). На вставке -M(H) в малых полях. M(H) при 300 K (б).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022



Рис. 10. Кривые ZFC-FC при $H = 100 \ \exists$ и низких температурах.

реходы в исследуемых соединениях происходят при очень низких температурах (T < 10 K) и отличаются менее чем на 1 К. Значения температур переходов и фактора фрустрации $f = |\Theta|/T_c$ приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования впервые показано существование полиморфных превращений Sm₂FeTaO₇, а также влияние структурных переходов $Fd\overline{3}m \rightarrow R\overline{3}$ на магнитное повеление этих сильноразупорядоченных систем. В обеих фазах при температурах $T \le 10$ K фиксируются два типа магнитных переходов (АФМ и СС), происходящих в разных магнитных подрешетках Sm и Fe соответственно. Различное поведение этих переходов в больших и малых магнитных полях дало возможность разделить их несмотря на близкие значения температуры. Сравнение свойств образцов разного фазового и химического состава (Sm₂FeTaO₇ (R), Sm₂FeTaO₇ (R + C) и $Sm_{17}Fe_{13}TaO_7$ (C)) позволило установить, что положение АФМ-перехода с наибольшей вероятностью определяется содержанием Sm. В то же время для СС-перехода определяющим фактором является строение подрешетки железа. Искажение решетки пирохлора в ромбоэдрическом Sm₂FeTaO₇ (R) приводит к возникновению неэквивалентных позиций За и 9е, по которым произвольно распределены ионы железа и тантала. В результате ионы Fe³⁺ в позициях 9е формируют магнитно-фрустрированную квази-2D- решетку кагоме. Позиции За частично занимают ионы железа Fe⁴⁺. Действительно, температуры магнитных переходов в CC для Sm_2FeTaO_7 (R + C) соответствуют обнаруженным в однофазных образцах



Рис. 11. Действительная часть магнитной восприимчивости Sm_2FeTaO_7 (R) (a), Sm_2FeTaO_7 (R + C) (б) и $Sm_1_7Fe_1_3TaO_7$ (C) (в).

ромбоэдрического Sm_2FeTaO_7 (R) и кубического пирохлора $Sm_{1.7}Fe_{1.3}TaO_7$ (C). Это также свидетельствует об объемном характере однофазных областей в Sm_2FeTaO_7 (R + C) и отсутствии магнитного взаимодействия между ними в данном образце.

В заключение следует отметить еще один результат приведенного исследования. Ранее показано [12–14], что по термическим и механическим свойствам Sm_2FeTaO_7 (R) не уступает известному термобарьерному материалу ZrO_2 , стабилизированному оксидом иттрия. Отсутствие фазовых переходов является одним из главных требований к материалам для термобарьерных покрытий. Обнаруженная нестабильность Sm_2FeTaO_7 (R) выше 1200°C существенно ограничивает область его возможного применения. В то же время из полученных результатов видно, что интерес для дальнейших исследований представляет кубическая модификация $Sm_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ (C), особенно составы из области x = 0.15 - 0.4, для которых отсутствуют полиморфные превращения до 1350°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Р.Д. Светогорова (НИЦ "Курчатовский институт") за помощь в проведении структурных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00365) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Valant M., Babu G.S., Vrcon M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 644. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04801.x
- Egorysheva A.V., Ellert O.G., Maksimov Yu.V. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 579. P. 311. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.096
- Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3900. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.036
- Babu G.S., Bedanta S., Valant M. // Solid State Commun. 2013. V. 158. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.11.025
- Whitaker J., Marco J.F., Berry F.J. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 198. P. 316. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.10.021
- Babu G.S., Valant M., Page K. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 2619. https://doi.org/10.1021/cm200281z
- Egorysheva A.V., Ellert O.G., Kirdyankin D.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 513. P. 167226. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167226
- Pavlov R.S., Castello J.B.C., Marza V.B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 1197. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00245.x
- Whitaker M.J., Greaves C. // J. Solid State Chem. 2014. V. 215. P. 171. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.039
- Ramirez A.P., Espinosa G.P., Cooper A.S. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 2070. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.2070

- Moessner R., Chalker J.T. // Phys. Rev. Lett. 1998.
 V. 80. № 13. P. 2929. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2929
- Yang J., Han Y.I., Shahid M. et al. // Scripta Mater. 2018. V. 149. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.005
- Zheng Q., Chen L., Song P. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 855. P. 157408.
- https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157408
 14. *Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1342. https://doi.org/10.1134/S0036023619110056
- Torres-Martíneza L.M., Ruíz-Gómez M.A., Moctezuma E. // Ceram. Inter. 2017. V. 43. P. 3981. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.098
- Torres-Martíneza L.M., Ruiz-Gómez M.A., Figueroa-Torres M.Z. et al. // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 133. P. 839.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.104

- Matsuda K.C., Ivashita F.F., Paesano Jr.A. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 014417. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014417
- Egorysheva A.V., Ellert O.G., Popova E.F. et al. // J. Chem. Therm. 2021. V. 161. P. 106565. https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106565
- 19. *Berndt G*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de PósGraduação em Física, 2012.
- Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1649. https://doi.org/10.1134/S003602362111005X
- 21. Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Попова Е.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. Р. 1367. https://doi.org/10.31857/S0044457X22100373
- Kitayama K., Katsura T. // Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. P. 998. https://doi.org/10.1246/bcsj.49.998
- 23. *Parida S.C., Jacob K.T., Venugopal V.* // J. Phase Equil. 2003. V. 24. P. 431. https://doi.org/10.1361/105497103770330082
- 24. *Katsura T., Kitayama K., Sugihara T. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 1809. https://doi.org/10.1246/bcsj.48.1809
- 25. *Katsura T., Sekine T., Kitayama K. et al.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 23. P. 43. https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90052-X
- 26. *Kimizuka N., Yamamoto A., Ohashi H. et al.* // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. P. 65. https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90217-7
- Prasad B.V., Rao G.N., Chen J.W. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 1670. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.06.001
- Berenov A., Angeles E., Rossiny J. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1090. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.025
- Mccarthy G.J., Botdorf R., Johnson R.G. // J. Appl. Crystallogr. 1972. V. 5. P. 377. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.025
- Hosoya Y., Itagaki Y., Aono H. et al. // Sens. Actuators B: Chem. 2005. V. 108. P. 198. https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.059

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

- Mori M., Iwamoto Y., Asamoto M. et al. // Catal. Today. 2008. V. 139. P. 125. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.014
- Din J., Lu X., Shu H. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2010.
 V. 171. P. 31. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.050
- Giang H., Duy H., Ngan P. et al. // Sens. Actuators B: Chem. 2011. V. 158. P. 246. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.013
- 34. *Hinatsu Y., Doi Y. //* J. Ceram. Soc. Jpn. 2019. V. 127. P. 273. https://doi.org/10.2109/jcersj2.18219
- Mather S.A., Davies P.K. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 2737. https://doi.org/10.1111/i.1151-2916.1995.tb08049.x
- 36. Zhou Y., Gan G., Ge Z. et al. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015204. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab669f
- Wakeshima M., Hinatsu Y. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2681. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.09.005
- Yamnova N.A., Pushcharovskii D.Y., Leonyuk L.I. et al. // Sov. Phys. Crystallogr. 1988. V. 33. P. 358.
- Yokogawa Y, Yoshimura M. // J. Am. Ceram. Soc. 1997.
 V. 80. P. 1965. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03079.x
- 40. Портной К.И., Тимофеева М.И., Салибеков С.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 289.
- 41. Putilin S.N., Krylov E.A., Men'shenina N.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1985. V. 30. P. 367.
- 42. *Turnock A.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. P. 258. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14732.x

- 43. *Tamura S.* // Solid State Commun. 1973. V. 12. P. 597. https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90293-7
- 44. *Nielsen J.W., Blank S.L.* // J. Cryst. Growth. 1972. V. 13/14. P. 702. https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90545-3
- 45. Nagashio K., Yamaguchi O., Hibiya T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 1504. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00923.x
- 46. *Matsuda C.K., Barco R., Sharma P. et al.* // Hyperfine Interact. 2007. V. 175. P. 55. https://doi.org/10.1007/s10751-008-9588-x
- 47. Berry F.J., Ren X., Heap R. et al. // Solid State Comm. 2005. V. 134. P. 621. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.005
- 48. Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 6297. https://doi.org/10.1021/ja964352a
- 49. *de Groot F.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1779. https://doi.org/10.1021/cr9900681
- 50. Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al. // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 714. https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612
- Akhtar M.J., Ali Khan R.T. // Mater. Character. 2011. V. 62. P. 1016. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.014
- Deb A., Ralph J.M., Cairns E.J. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 115114. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115114
- 53. Blasco J., Aznar B., García J. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 054107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054107
- 54. Ramirez A.P. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1994. V. 24 P. 453. https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО WO₃, ДОПИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ, ПРИ КОМБИНАЦИИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

© 2022 г. Ф. Ю. Горобцов^{а,} *, М. К. Григорьева^{а, b}, Т. Л. Симоненко^а, Н. П. Симоненко^a, Е. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bНациональный исследовательский университет "Высшая школа экономики", ул. Мясницкая, 21, Москва, 101000 Россия *e-mail: phigoros@gmail.com Поступила в редакцию 29.05.2022 г. После доработки 16.06.2022 г. Принята к публикации 20.06.2022 г.

Изучен процесс синтеза наноразмерного оксида состава WO_3-25 ат. % VO_2 при комбинации зольгель технологии и гидротермальной обработки с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров, в результате которого образуется оксидный порошок, изоморфный гексагональному оксиду вольфрама(VI). Методом синхронного термического анализа изучено термическое поведение порошка в токе воздуха в интервале температур 25–600°С. Установлено, что образовавшиеся частицы имеют вид наностержней. С помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии оценено значение работы выхода электронов с поверхности материала.

Ключевые слова: триоксид вольфрама, оксид вольфрама(VI), оксид ванадия, ацетилацетонат, алкоксацетилацетонат, золь-гель синтез, работа выхода, гидротермальный синтез **DOI:** 10.31857/S0044457X22600906

введение

Оксид вольфрама(VI) является перспективным для различных областей применения, особенно как оптический и полупроводниковый материал. Так, он активно используется в фотокатализе для расщепления воды [1], в качестве фотохромного материала [2], широко применяется в роли электрохромного материала, способного изменять окраску с бледно-желтой на темносинюю [3–5]. Кроме того, он может применяться в качестве катода в литий-ионных аккумуляторах [6], компонента устройств памяти [7], фотодетекторов [7], в газовой сенсорике [8]. Во многих случаях перечисленного практического применения важны электрофизические характеристики, зависящие в том числе от дефектности оксида вольфрама. Среди дефектов в оксиде вольфрама выделяются три типа кислородных ваканский: дважды заряженная $W^{4+}/V_O(0\bar{e})/W^{6+}$, однозаряженная $W^{5+}/V_0(1\bar{e})/W^{6+}$ и незаряженная $W^{6+}/V_0(2\bar{e})/W^{6+}$, причем если уровни для однозаряженной и незаряженной вакансий находятся в запрещенной зоне, то уровень дважды заряженной вакансии расположен в зоне проводимости [9, 10]. Таким образом, дважды заряженные вакансии должны вносить больший вклад в изменение свойств, чем остальные типы вакансий. Увеличить дефектность можно различными способами, например, допируя оксид вольфрама различными химическими элементами. Модификация диоксидом ванадия, на наш взгляд, должна привести к формированию дополнительных дважды заряженных кислородных вакансий за счет встраивания в кристаллическую решетку оксида вольфрама(VI) ионов V⁴⁺.

Помимо элементного состава, на свойства, в том числе через содержание дефектов, влияет и метод синтеза оксида вольфрама(VI). Для получения WO_3 применяются различные методы, такие как золь-гель технология [11–14], гидротермальный метод [15–18], химическое осаждение [19, 20], магнетронное напыление [21, 22], химическое осаждение из газовой фазы [23, 24] и т.д. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества, однако, на наш взгляд, подход, сочетающий золь-гель технологию и гидротермальную обработку и основанный на использовании в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов, является одним из наиболее перспективных, по-

скольку обеспечивает равномерное распределение элементов в целевом продукте на этапе гидролиза и поликонденсации прекурсоров [25, 26] и позволяет модифицировать морфологию и кристаллическую структуру частиц дисперсной фазы в ходе гидротермальной обработки [27, 28]. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса синтеза WO_3 —25 ат. % VO_2 при сочетании золь-гель технологии и гидротермальной обработки с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксида состава WO_3 -25 ат. % VO_2 в качестве прекурсоров использовали бутоксиацетилацетонаты ванадила и вольфрама(VI) $[VO(C_5H_7O_2)_2 (C_4H_9O)_r]$ M $[W(C_5H_7O_2)_6 (C_4H_9O)_r]$ соответственно. Содержание бутоксильных групп в составе бутоксиацетилацетоната ванадила, по данным ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии, составляло 85%, а в комплексе вольфрама(VI) – 90%. Растворы комплексов ванадила и вольфрама в *н*-бутаноле смешивали в стехиометрическом соотношении и к полученному раствору добавляли гидролизующий агент (смесь H₂O и C₂H₅OH, объемная доля воды – 30%). Образовавшуюся в результате гидролиза и поликонденсации коллоидную систему переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и осуществляли ее гидротермальную обработку при выдержке при 200°С в течение 30 мин. Выделившийся в результате темно-серый осадок отделяли от маточного раствора и очищали путем циклического центрифугирования, после чего производили его сушку при 100°С в течение 3 ч.

Термическое поведение полученного порошка изучали с помощью синхронного термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур 25–600°С в токе воздуха 250 мл/мин (скорость нагрева 10 град./мин).

Кристаллическую структуру порошка исследовали методами рентгенофазового анализа (**РФА**) и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, I = 40 мА, время накопления сигнала 0.3 с/точка, шаг 0.02°), ИК-спектры пропускания в диапазоне 450–1050 см⁻¹ записывали на ИК-Фурье-спектрометре Инфра-ЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение – 1 см⁻¹). Для этого готовили суспензии в вазелиновом масле, которые помещали в виде пленки между стеклами KBr.

Микроструктуру порошка изучали с помощью растровой электронной микроскопии (**P9M**) на двухлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss, Inc.), а химический состав определяли с использованием приставки рентгеноспектрального

элементного микроанализа Oxford Instruments X MAX 80.

Для изучения морфологии и электрофизических свойств полученного вещества применяли атомно-силовую микроскопию (ACM), Кельвинзондовую силовую микроскопию (CEM) и сканирующую емкостную микроскопию (CEM). Для этого порошок диспергировали в дистиллированной воде, а полученную суспензию использовали для нанесения тонкой оксидной пленки на алюминиевую подложку. Анализ поверхности материала проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT) с использованием зондов с проводящим покрытием HA-HR/W2C+ серии ETALON (резонансная частота ~230 кГц, радиус скругления <35 нм). Все измерения проводили в полуконтактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено термическое поведение полученного оксидного порошка. Как видно из термограмм (рис. 1), при нагревании порошка до 600°С наблюдается ступенчатое изменение массы. От 25 до 150°С имеет место уменьшение массы ($\Delta m = 3.5\%$), сопровождаемое слабыми эндотермическими эффектами, что связано с испарением остаточного растворителя и сорбированных на поверхности порошка атмосферных газов. При дальнейшем нагревании от 150 до 400°С продолжается снижение массы ($\Delta m =$ = 5.5%), которому сопутствуют экзотермические эффекты с максимумами при 264 и 288°С. Данная стадия, вероятно, связана с окислением остаточных органических фрагментов, а также с фазовым переходом. Так, для гексагональной модификации WO₃ при температурах выше 200°С может наблюдаться переход в моноклинную кристаллическую структуру. Необходимо отметить, что дальнейшее повышение температуры в интервале 400-470°С приводит к медленному увеличению массы исследуемого порошка на 0.1%, что можно объяснить началом процесса окисления ванадия(IV) до ванадия(V) [29]. При температуре 468°С наблюдается более резкий прирост массы на такую же величину с характерным выделением энергии. Данный эффект имеет сложную природу и относится к нескольким процессам: обратимому переходу моноклинной кристаллической решетки в орторомбическую (что характерно для индивидуального WO₃ при данных температурах) и продолжающемуся окислению V⁴⁺ до V⁵⁺. Дальнейшее повышение температуры до 600°С сопровождается продолжающимся медленным приростом массы. Таким образом, в интервале температур 400–600°C суммарный прирост массы составил ~0.3%.



Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа полученного оксидного порошка состава WO_3 -25 ат. % VO_2 .

Фазовый состав полученного порошка был изучен методами РФА и колебательной спектроскопии. На дифрактограмме порошка (рис. 2а) наблюдаются рефлексы, которые можно отнести к структуре, близкой к гексагональной модификации WO₃ (пр. гр. *Р6mm*). Сигналы, относящиеся к каким-либо другим кристаллическим компонентам, не обнаружены. Низкая интенсивность и уширенный характер рефлексов свидетельствуют о высокой дисперсности материала. Расчеты по методу Ритвельда показали, что размер областей когерентного рассеяния (**ОКР**) составляет 5.6 ± ± 0.5 нм, параметры кристаллической структуры имеют следующие значения: a = 7.237(23) Å, b == 7.237(23) Å, c = 3.672(12) Å, объем ячейки

166.568 Å³, что значительно отличается от параметров ячейки для индивидуального гексагонального WO₃ (a = 7.298 Å, b = 7.298 Å, c = 3.899 Å, объем 179.842 Å³, карточка ICSD 32001). Уменьшение объема кристаллической ячейки связано с включением в нее ионов V⁴⁺, обладающих меньшим радиусом, чем W^{6+} , и имеющих меньше атомов кислорода в окружении. Результаты ИК-спектроскопии (рис. 26) подтверждают образование оксида со структурой изоморфной гексагональной модификации WO₃. Так, полосы поглощения с максимумами около 666 и 850 см⁻¹ относятся к колебаниям О–W–О, набор полос поглощения и их форма подтверждают именно гексагональную структуру, а не моноклинную [30]. При 522 см⁻¹ нахолится максимум малоинтенсивной полосы поглощения, относящейся к колебаниям связи V=O, характеристичным для оксида ванадия(IV). Данная полоса не отмечается для пентаоксида ваналия и, таким образом, служит свидетельством присутствия именно ванадия(IV) [31]. Помимо указанных полос присутствует полоса с максимумом около 591 см $^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям V-O-V [32].

Микроструктура полученного оксидного порошка была изучена с помощью РЭМ. Из соответствующих микрофотографий (рис. 3) видно, что порошок обладает однородной морфологией и состоит из наностержней со средней длиной 49 \pm 5 нм и шириной 16 \pm 2 нм. Данная форма частиц является характерной для гексагональной модификации WO₃. Также в ходе РЭМ был проведен элементный микроанализ порошка, результаты которого подтвердили целевое содержание ванадия.



Рис. 2. Рентгенограмма (а) и ИК-спектр пропускания (б) полученного оксидного порошка.



Рис. 3. Микроструктура полученного нанопорошка (по данным РЭМ).



Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленки, полученной с использованием оксидного нанопорошка: а – топография, б – распределение поверхностного заряда, в – емкостной контраст.

Поверхность пленки из частиц WO₃-25 ат. % VO₂, нанесенной на алюминиевую подложку, была исследована с использованием комплекса методик атомно-силовой микроскопии для дополнительной характеризации особенностей микроструктуры и электрофизических свойств полученного материала. Так, результаты АСМ (рис. 4а) подтверждают, что материал состоит из вытянутых частиц, хотя их размер почти в два раза превышает значения, определенные методом РЭМ. Завышение размера частиц объясняется сравнимым с размером частиц радиусом скругления кончика используемого зонда (<35 нм). Данные КЗСМ и СЕМ (рис. 46, 4в) демонстрируют, что материал гомогенен по фазовому составу (поверхностный потенциал и амплитуда колебаний зонда изменяются незначительно в ходе сканирования), т.е. отсутствуют области, заметно различающиеся по своим характеристикам (работа выхода, количество дефектов и т.д.). Из карты распределения градиента емкости конденсатора "кончик зондаобразец" (рис. 4в) видно, что на границах между

частицами наблюдается несколько большее значение данного параметра, чем на открытой поверхности частиц, что говорит о смещении заряженных частиц на межзеренные границы. На основании результатов КЗСМ была оценена работа выхода электрона с поверхности оксидной пленки, значение которой составило 4.83 эВ. Величина данного параметра является достаточно низкой по сравнению с характерными для индивидуального WO₃ [33] и VO₂, что свидетельствует об увеличении концентрации дефектов в составе полученного материала в результате модификации оксида вольфрама(VI) ванадием. Предполагается, что введение катионов V^{4+} (замещающих $W^{6+})$ должно приводить к формированию дважды заряженных вакансий, энергетические уровни которых лежат в зоне проводимости [9] и ощутимо снижают значение работы выхода. В нашем случае для оксидного порошка состава WO₃-25 ат. % VO₂, однако, наблюдается более высокое значение работы выхода (4.83 эВ), чем, например, для

WO₃, синтезированного методом химического осаждения (4.66 эВ) [34]. В связи с этим необходимо отметить, что функциональные свойства материала зависят не только от его химического состава, но и от метода получения, дисперсности, кристаллической структуры и формы частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс синтеза наноразмерного оксида состава WO₃-25 ат. % VO₂ при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров. В результате гидролиза и поликонденсации указанных гетеролигандных комплексов в среде н-бутанола формируется коллоидная система, гидротермальная обработка которой позволяет сформировать однофазный оксидный порошок, который является изоморфным гексагональному оксиду вольфрама(VI), что подтверждено методами РФА и ИК-спектроскопии. Таким образом, установлено, что ванадий(IV) встраивается в кристаллическую решетку оксида вольфрама(VI) без выделения кристаллических примесей. Результаты РЭМ и АСМ позволили определить, что порошок состоит из наностержней длиной 49 ± 5 нм и толшиной 16 ± 2 нм (средний размер OKP 5.6 ± 0.5 нм). С помощью КЗСМ оценено значение работы выхода электрона с поверхности материала, составившее 4.83 эВ и свидетельствующее о повышенном содержании дефектов в материале.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90136, в части синтеза наноразмерного оксида состава WO₃-25 ат. % VO₂) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения локальных электрофизических свойств полученного материала). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shabdan Y., Markhabayeva A., Bakranov N. // Nanomater. 2020. V. 10. № 9. https://doi.org/10.3390/nano10091871
- Ataalla M., Afify A.S., Hassan M. et al. // J. Non. Cryst. Solids. 2018. V. 491. P. 43. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.050
- 3. *Granqvist C.G.* // Thin Solid Films. 2014. V. 564. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002

- Chithambararaj A., Nandigana P., Kaleesh Kumar M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 582. № January. P. 152424. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152424
- Yang L., Ge D., Zhao J. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. V. 100. P. 251. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.028
- *Zheng M., Tang H., Hu Q. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 20. P. 1. https://doi.org/10.1002/adfm.201707500
- Yao Y., Sang D., Zou L. et al. // Nanomater. 2021. V. 11. № 8. P. 2136. https://doi.org/10.3390/nano11082136
- Buzanovskii V.A. // Rev. J. Chem. 2015. V. 5. № 3. P. 215. https://doi.org/10.1134/s2079978015030012
- Hai Z., Wei Z., Xue C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 42. P. 12968. https://doi.org/10.1039/c9tc04489b
- 10. *Niklasson G.A., Berggren L., Larsson A.L.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2004. V. 84. № 1–4. P. 315. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.045
- Alsawafta M., Golestani Y.M., Phonemac T. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 5. P. H276. https://doi.org/10.1149/2.012405jes
- 12. *Wu W.T., Liao W.P., Chen L.Y. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 42. P. 9751. https://doi.org/10.1039/b912202h
- Wang W.Q., Yao Z.J., Wang X.L. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 535. P. 300. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.006
- Isari A.A., Mehregan M., Mehregan S. et al. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 390. P. 122050. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122050
- 15. *Jiao Z., Wang X., Wang J. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 3. P. 365. https://doi.org/10.1039/c1cc15629b
- Siddiqui T.A.J., Shaikh S.F., Totawar B.B. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 6. P. 2032. https://doi.org/10.1039/d0dt04238b
- Guan X.H., Zhang Z.W., Yang L. et al. // ChemPlus-Chem. 2017. V. 82. № 9. P. 1174. https://doi.org/10.1002/cplu.201700288
- Jiao Z., Wang J., Ke L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 2. P. 229. https://doi.org/10.1021/am100875z
- 19. Luévano-Hipólito E., Martínez-De La Cruz A., Yu Q.L. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 8. Part A. P. 12123. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.052
- Sánchez Martínez D., Martínez-De La Cruz A., López Cuéllar E. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 398. № 1–2. P. 179. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.034
- Verma M., Chandra R., Gupta V.K. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 453. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.039
- 22. Horprathum M., Srichaiyaperk T., Samransuksamer B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 24. P. 22051. https://doi.org/10.1021/am505127g

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

- 23. *Naik A.J.T., Warwick M.E.A., Moniz S.J.A. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 5. P. 1827. https://doi.org/10.1039/c2ta01126c
- 24. Bonsu R.O., Kim H., O'Donohue C. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 24. P. 9226. https://doi.org/10.1039/c4dt00407h
- Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 415. https://doi.org/10.1007/s10971-019-04979-4
- 26. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 691. https://doi.org/10.1134/S0036023618060232
- 27. *Krumeich F., Muhr H., Niederberger M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 11. P. 8324.
- Polleux J., Pinna N., Antonietti M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 44. P. 15595. https://doi.org/10.1021/ja0544915

- 29. Горобцов Ф.Ю., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1007. https://doi.org/10.31857/S0044457X22070108
- 30. *Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 2. P. 235. https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8
- 31. Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J. et al. // Mater. Chem. Phys. 1997. V. 50. P. 267.
- Wu X., Wu Z., Ji C. et al. // Opt. Mater. Express. 2016.
 V. 6. № 11. P. 3500. https://doi.org/10.1364/ome.6.003500
- 33. Han S., Shin W.S., Seo M. et al. // Org. Electron. 2009.
 V. 10. № 5. P. 791. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.03.016
- 34. Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1811. https://doi.org/10.1134/S0036023621120032

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.77.022.823+546.26+546.07

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Ю. В. Иони^{а, *}, С. И. Ченцов^b, И. В. Сапков^c, Е. Г. Рустамова^{а, d}, С. П. Губин^a

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bФизический институт им. Лебедева, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,

Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^dООО НПО "Графеника", Пермская ул., 1, стр. 7–8, Москва, 107150 Россия

*e-mail: Acidladj@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г. После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 31.05.2022 г.

Исследованы образцы пленок, полученные в процессе совместного осаждения солей Na(form), Ni(form)₂, Co(Acac)₃ и Pb(Ac)₂ из дисперсии оксида графена. Полученные материалы исследованы при помощи спектральных и рентгеновских методов анализа. Структура оксида графена, содержащего кристаллиты солей, исследована при помощи сканирующей электронной микроскопии. По-казано, что кристаллизация солей проходит как на поверхности, так и в межслоевом пространстве оксида графена. В процессе кристаллизации не происходит никаких побочных процессов, сохраняется фазовый состав исходных солей, за исключением ацетата свинца, который в водном растворе подвергается частичному гидролизу. Введение кристаллов соли увеличивает дефектность пленки и приводит к возрастанию удельного сопротивления материала в несколько раз. Результаты исследования могут быть использованы при разработке мембран на основе оксида графена.

Ключевые слова: пленки оксида графена, удельное поверхностное сопротивление, кристаллизация **DOI:** 10.31857/S0044457X22600797

введение

Изменение свойств материалов, в том числе оксида графена, графена, наноразмерных порошков оксидов металлов, оксигидроксидов и т.д., возможно за счет наличия на поверхности и в объеме их структуры дефектов, обусловленных как способами синтеза, так и наличием примесей [1–5]. Для углеродсодержащих соединений к таким примесным структурам относятся наночастицы [6], поверхностно-активные вещества [7], полимеры [8], ионные [9] и молекулярные соединения [10] и др. Например, введение наночастиц Pd, Ag и Au в структуру восстановленного оксида графена приводит к изменению его каталитических, антибактериальных и проводящих свойств [11–13].

Оксид графена за счет своей структуры, представляющей собой монослои углерода в *sp*²- и *sp*³гибридизованном состоянии и покрытой большим количеством кислородсодержащих групп, является диэлектриком [14]. Материал на основе оксида графена, представляющий собой псевдополимерную пленку или бумагу [15, 16], проявляет удельное объемное сопротивление 3.7 (МОм м)/мм² [17]. Образование такой плотной структуры, а также добавление полимерного компонента в систему открывают возможности для получения мембран на основе оксида графена и частично окисленных и уложенных друг на друга листов графена [18]. Так, в работах [19, 20] мембраны на основе оксида графена продемонстрировали эффективное отделение солей от солевого раствора. Пленки на основе оксида графена могут стать ультратонкими, высокопроницаемыми и энергоэффективными мембранами для точного ионного и молекулярного просеивания в водном растворе [21].

Изучение взаимодействия оксида графена с различными катионами важно для применения в таких областях, как электрокатализ, а также для создания новых сорбционных материалов [16, 22, 23]. Исследование взаимодействия оксида графена как полиэлектролита с катионами Al(III) и Mg(II) методом динамического рассеивания света описано в работе [24]. В работе [25] использован метод ЯМР-релаксации для наблюдения за реакциями между оксидом графена и катионами переходных металлов Mn²⁺, Gd³⁺ и Fe³⁺ в растворенной фазе. Показано, что взаимодействие оксида графена с катионами металлов носит химический характер, в котором функциональные группы служат лигандами, замещающими молекулы воды из первой координационной сферы катионов металлов. В работе [21] методом DFT исследовано сильное нековалентное взаимодействие между гидратированными катионами и ароматическим кольцом. Расчеты, основанные на теории функционала плотности, показывают, что катионы Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Cr²⁺ и Pb²⁺ имеют гораздо более сильное взаимодействие катион $-\pi$ -система графенового листа, чем другие ионы, которые, предположительно, могут быть использованы для получения более широкого диапазона межслойных расстояний с целью создания молекулярных сит и опреснения воды. При этом достаточно мало работ, посвященных исследованию материалов на основе оксида графена в твердом состоянии, а также работ по описанию кристаллизации и распределения солей внутри или на поверхности графеновых пленок. Например, наблюдение за сушкой капель физиологического раствора на изготовленных мембранах оксида графена и восстановленного оксида графена привело авторов [26] к выводу, что комбинированное влияние шероховатости мембраны, расстояния между слоями и связности наноканалов определяет динамику сушки и окончательные модели отложения соли. Понимание механизма взаимодействия модифицированной поверхности оксидов и активного вещества [27-31], в частности процесса кристаллизации солей на поверхности оксида графена, является важной задачей в прикладном материаловедении.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании процесса кристаллизации солей Pb²⁺, Ni²⁺, Na⁺, Co³⁺ в пленке оксида графена и их влияния на свойства полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дисперсии оксида графена проводили путем окисления коммерческого графита (фракция 200 мкм) производства Sigma Aldrich по модифицированному методу Хаммерса с дальнейшей обработкой мощным ультразвуком (22 кГц, 1 Вт/см³) в течение 30 мин [15]. В результате получена водная дисперсия оксида графена с концентрацией 5 мг/мл.

Получение тонких пленок на основе оксида графена с введенными солями различных металлов. Для получения пленок к 20 мл дисперсии оксида графена при непрерывной обработке ультразвуком (**УЗ**) медленно добавляли 20 мл 0.005 M раствора следующих солей: $Pb(Ac)_2$, Co(Acac)₃, Na(form), Ni(form)₂. Полученную смесь на ледяной бане вновь обрабатывали УЗ в течение 30 мин и оставляли для последующего испарения воды при комнатной температуре. После полного высыхания смеси пленку на основе оксида графена с солями различных металлов извлекали пинцетом из формы.

Идентификацию фазового состава полученных образцов проводили на установке Bruker D8 Advance, работающей в режиме отражения (Cu K_{α} излучение, 40 кB, 40 мA, $\lambda = 1.54056$ Å), с шагом сканирования 4 град/мин.

Морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 (Германия). Образцы размещали на держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом ~ 10^{-6} мбар. Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных рассеянных электронах составляло 1–10 кВ, апертура 30 мкм. Качественное определение металла в полученных образцах проводили на анализаторе Olympus Vanta M в режиме GeoChem с 3-лучевым режимом (время сканирования – 30 с на каждом режиме).

Для измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) света использовали портативный раман-спектрометр Инспектр R532 (Россия) в составе микроскопа Olympus CX-41 (Япония). Лазерный пучок ($\lambda = 532$ нм) фокусировали с помощью объектива на образец, помещенный на регулируемый столик. Спектрограф обеспечивал запись спектров КР в диапазоне 150-4000 см⁻¹ при спектральном разрешении 4 см⁻¹. Снимки были получены с помощью цифровой камеры ToupCam 5.1 MP (Китай), встроенной в установку. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне 400-4000 см⁻¹, шаг сканирования 4 см⁻¹. Анализ полученных КР- и ИК-спектров проводили на основании литературных и справочных данных.

Удельное поверхностное сопротивление образцов измеряли при помощи потенциостатагальваностата P-30J Elins четырехзондовым методом в ячейке с точечными контактами, покрытыми платиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При медленном удалении растворителя из дисперсии оксида графена при комнатной температуре происходит образование ровных гладких пленок толщиной от 0.1 мкм. Пленки на основе оксида графена легко удаляются с поверхности подложки, при этом основным компонентом в них являются прочно связанные слои оксида графена. При проведении исследований не было выявлено отличий в скорости испарения растворителя в процессах образования пленок из чистого оксида графена и из его дисперсий, содержащих



Рис. 1. Фотографии синтезированных пленок на основе оксида графена, содержащих соли металлов: $a - Na(form), 6 - Ni(form)_2, B - Co(Acac)_3, \Gamma - Pb(Ac)_2.$



Рис. 2. РФЛ-спектры пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли металлов: $a - Ni(form)_2$, $6 - Co(Acac)_3$, $B - Pb(Ac)_2$.

соли металлов. Катионы, выбранные для введения в пленки оксида графена, имели различную валентность и размер, их анионы были близки по составу к строению поверхности оксида графена.

Экспериментально подобранное оптимальное массовое соотношение при осаждении металл : оксид графена = 0.5 : 1. При таком соотношении кристаллизация солей из водного раствора происходит равномерно в толще пленки. Образование кристаллитов соли осуществляется как на поверхности слоев оксида графена, так и в межслоевом пространстве с формированием структуры по типу "сэндвич". На рис. 1 представлены фотографии синтезированных пленок на основе оксида графена, содержащих соли металлов Na(form), Ni(form)₂, Co(Acac)₃, Pb(Ac)₂.

Для качественного подтверждения наличия катиона металла в структуре синтезированной пленки, полученной на основе оксида графена, использовали рентгенофлюоресцентный анализ (рис. 2). Na является легким элементом, поэтому радиофотолюминесцентный (**РФЛ**) метод не подходит для его идентификации. В пленке, полученной на основе оксида графена и Ni(form)₂, зарегистрированы спектральные линии при 7.5 и 8.3 кэВ, относящиеся к Ni. Пленка, полученная на основе Со(Acac)₃, содержит спектральные линии при 6.93 и 7.65 кэВ, принадлежащие Co; в



Рис. 3. Дифрактограммы пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли: Ni(form)₂ (a), Na(form) (б), Co(Acac)₃ (в) и Pb(Ac)₂ (Γ).

спектре пленки на основе $Pb(Ac)_2$ фиксируются сигналы при 10.2 и 12.2 кэВ, принадлежащие Pb. Таким образом, РФЛ-спектры позволяют определить присутствие катионов металлов в структуре синтезированных пленок.

На рис. 3 представлены дифрактограммы синтезированных пленок, полученных на основе оксила графена. содержашего соли металлов. Рефлекс, присутствующий во всех образцах в области $2\theta = 9^{\circ} - 12^{\circ}$, соответствует фазе оксида графена и является уширенным, что свидетельствует о сильной дефектности структуры оксида графена после экспериментов по синтезу пленки. В образце пленки, содержащей формиат никеля, присутствует ряд рефлексов, которые совпадают с рефлексами Ni(form)₂ · 2H₂O, однако из-за сильной дефектности пленки и малой интенсивности рефлексов Ni(form)₂ · $2H_2O$ использование PФA неинформативно для данного образца (рис. 3а). Образцы пленок на основе оксида графена и Na(form) или Co(Acac)₃ содержат рефлексы, совпалающие с рефлексами исходных солей (рис. 36, 3в) согласно базе PDF-2. При добавлении $Pb(Ac)_2$ к оксиду графена в водном растворе происходит частичный гидролиз соли, о чем свидетельствует наличие рефлексов, соответствующих как исходному ацетату свинца, так и оксо- и гидроксоацетату свинца (рис. 3г).

ИК-спектры пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли металлов, а также монофазной пленки оксида графена и кристаллогидратов вводимых солей представлены на рис. 4. ИК-спектроскопический метод может с успехом использоваться для идентификации подобных композиционных материалов, так как ИК-спектры синтезированных пленок содержат как функциональные группы, относящиеся к оксиду графена, так и кислородсодержащие группы анионов солей.

При исследовании синтезированных пленок методом КР лазер фокусировали на поверхности пленок, фотографии которых приведены на рис. 5а. Как видно из рисунков, во всех случаях структура полученных пленок достаточно однородная, за исключением пленки, полученной на основе Co(Acac)₃ (образец 3), так как для этого образца наблюдалось явление поверхностной интерференции. Спектр КР оксида графена харак-



Рис. 4. ИК-спектры пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли $Ni(form)_2$ (a), $Co(Acac)_3$ (б), Na(form) (в) и $Pb(Ac)_2$ (г).



Рис. 5. Точка фокусировки лазерного луча на поверхности пленки на конфокальном микроскопе (а); КР-спектры пленок на основе оксида графена (б).

теризуется наличием уширенных D (1351 см⁻¹) и G (1594 см⁻¹) полос, которые присутствуют и совпадают во всех образцах исследованных пленок, содержащих соли (рис. 5а). D-полоса отображает степень разупорядоченности кристаллической структуры и относится к полносимметричным колебаниям атомов углерода, которые становятся активными в спектрах КР из-за ограниченного

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022



Рис. 6. СЭМ-изображение пленок: а, 6 -исходного оксида графена; в, г – Na(form); д, е – Ni(form)₂; ж, з – Co(Acac)₃; и, к – Pb(Ac)₂.

числа графитовых слоев и понижения симметрии при искажении кристаллической решетки. G-полоса наблюдается в спектре КР для всех углеродных структур, содержащих *sp*²-связи и обусловлена тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в плоскости. Наличие D- и Gпиков в КР-спектрах позволяет подтвердить факт кристаллизации солей в межслоевом пространстве оксида графена.

Для детального исследования морфологии пленок использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) (рис. 6). СЭМ-изображение контрольного образца пленки, в котором слои оксида графена равномерно выстроены в однородную плотную структуру, достаточно сильно



Рис. 7. Результаты измерения удельного сопротивления тонких пленок, полученных на основе оксида графена, содержащего соли Ni(form)₂, Co(Acac)₃, Na(form) и Pb(Ac)₂.

отличается от таковых для образцов, в составе которых присутствует соль (рис. 6а, 6б). На микрофотографии видно, что слоистая структура оксида графена образует складки, листы оксида графена наслоены друг на друга. После совместного осаждения соли и оксида графена отчетливо видны кристаллиты, покрытые тонкими слоями оксида графена. Так как испарение воды происходит очень медленно, слои оксида графена в дисперсии выстраиваются параллельно, что позволяет соли интеркалироваться в межслоевое пространство [32, 33] и приводит к наблюдаемой в микроскоп анизотропии пленки. При избытке концентрации соли ее кристаллиты также могут находиться на поверхности оксида графена (рис. 6в–6з).

При введении Pb(Ac)₂ в пленку оксида графена отчетливо видны крупные кристаллиты, которые образовались за счет гидролиза соли свинца при более быстром осаждении. В этом случае листы оксида графена тонким слоем покрывают поверхностные кристаллиты (рис. 6и–6к). Следует отметить, что кристаллиты соли "закреплены" на поверхности и не удаляются при ее механическом повреждении, разрезании или встряхивании. Промывание в спирте или ацетоне также не приводит к удалению соли, это означает, что кристаллизация происходит не только на поверхности, но и в объеме пленки оксида графена и свидетельствует о формировании нового композитного материала.

Известно, что оксид графена является диэлектриком, механические свойства которого позволяют применять его для создания устройств гибкой электроники, при этом он не способен обеспечить абсолютную изолянию. Наличие солей в структуре оксида графена способствует разъединению слоев оксида графена на начальных этапах кристаллизации, что приводит к увеличению диэлектрических свойств композитных материалов. Результаты измерения удельного поверхностного сопротивления пленок на основе оксила графена с солями представлены на рис. 7. Пленка чистого оксида графена показывает удельное поверхностное сопротивление ~8 МОм/см². После кристаллизации солей поверхностное сопротивление пленки существенно возрастает. Пленка, содержащая Ni(form)₂, согласно данным РФА, обладает сильно дефектной структурой, что коррелирует с фактом максимального возрастания поверхностного удельного сопротивления вплоть до 160 МОм/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс соосаждения различных солей в дисперсии оксида графена. Синтезированные пленки были изучены при помощи спектральных и рентгеновских методов анализа, а также СЭМ. Показано, что кристаллизация солей происходит как на поверхности, так и во внутрислоевом пространстве оксида графена. Введение кристаллитов соли в пленку увеличивает дефектность ее структуры, и удельное сопротивление возрастает в несколько раз по сравнению с пленкой монофазного оксида графена. Результаты работы свидетельствуют о формировании нового композитного материала на основе оксида графена и органических солей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00110). Исследования методом рентгеновских анализов проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения сканирующей электронной микроскопии использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 1. P. 7522. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.296

- Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 18. P. 28961. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.067
- Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920. https://doi.org/10.1134/S0020168519090127
- 4. *Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 879. https://doi.org/10.1134/S0040579518050202
- Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Mason et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 41. P. 20681. https://doi.org/10.1039/c5ta04514b
- Ioni Y.V., Kraevsky S.V., Groshkova Y.A. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 718. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.042
- 7. Xu Z., Zhu S., Wang M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 2. P. 1355. https://doi.org/10.1021/am507798d
- 8. *Khan Z.U., Kausar A., Ullah H. et al.* // J. Plast. Film Sheeting. 2016. V. 32. № 4. P. 336. https://doi.org/10.1177/8756087915614612
- Mrózek O., Melounková L., Smržová D. et al. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 398. P. 123114. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123114
- Shahriari S., Sastry M., Panjikar S. et al. // Nanotechnol. Sci. Appl. 2021. V. 14. P. 197. https://doi.org/10.2147/NSA.S334487
- Kaur Matharu R., Tabish T.A., Trakoolwilaiwan T. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 571. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.037
- Ioni Y.V., Lyubimov S.E., Davankov V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 4. P. 392. https://doi.org/10.1134/s0036023613040062
- Fritea L., Bănică F., Costea T.O. et al. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 830–831. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.015
- Riahi K.Z., Sdiri N., Ennigrou D.J. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1216. P. 128304. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128304
- Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Gubin S.P. et al. // Nanotechnol. Russ. 2020. V. 15. № 2. P. 163. https://doi.org/10.1134/S1995078020020111
- Dikin D., Stankovich S., Zimney E. et al. // Nature. 2007. V. 448. P. 457. https://doi.org/10.1038/nature06016
- Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 950. https://doi.org/10.1134/S0036023621060115
- Petukhov D.I., Kapitanova O.O., Eremina E.A. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 137. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.001
- Cha-Umpong W., Hosseini E., Razmjou A. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 598. P. 117687. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117687
- 20. Ang M.B.M.Y., Gallardo M.R., Dizon G.V.C. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 587. P. 117188. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117188

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

- Chen L., Shi G., Shen J. et al. // Nature. 2017. V. 550. P. 380. https://doi.org/10.1038/nature24044
- 22. *Li J.-C., Hou P.-X., Liu C.* // Small. 2017. V. 13 № 45. P. 1702002. https://doi.org/10.1002/smll.201702002
- 23. Kuzenkova A.S., Romanchuk A.Y., Trigub A.L. et al. // Carbon. 2019. V. 158. P. 291. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003
- 24. Wang M., Niu Y., Zhou J. et al. // Nanoscale. 2016. P. 14587.
- https://doi.org/10.1039/c6nr03503e
 25. Amirov R.R., Shayimova J., Nasirova Z. et al. // Carbon. 2017. V. 116. P. 356. https://doi.org/10.1016/i.carbon.2017.01.095
- Osman A., Leaper S., Sreepal V. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 19. № 1. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01597
- 27. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 7. P. 716. https://doi.org/10.1134/S002016852007009

- Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Voroshilov I.L. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 4. P. 592 https://doi.org/10.1134/S0036024415040196
- 29. Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al. // Dokl. Chem. 2018. V. 483. P. 272. https://doi.org/10.1134/S0012500818110022
- Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 747. https://doi.org/10.1134/S0020168510070113
- 31. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1529. https://doi.org/10.1134/S0036023620100149
- 32. *Karzov I.M., Sorokina N.E., Avdeev V.V.* // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 4. P. 374. https://doi.org/10.1134/s0020168509040086
- 33. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Sorokina N.E. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 9. P. 883. https://doi.org/10.1134/s0020168513090161

1540

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.012:[546.264:661.842.455]

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДВУХФАЗНЫХ КАРБОНАТ-ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

© 2022 г. И. Е. Глазов^{а, *}, В. К. Крутько^а, О. Н. Мусская^а, А. И. Кулак^а

^аИнститут общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: che.glazov@mail.ru Поступила в редакцию 23.05.2022 г. После доработки 29.06.2022 г. Принята к публикации 07.07.2022 г.

Жидкофазным синтезом при pH 9, Ca/P 1.67 и концентрации CO_3^{2-} -ионов 0.60–0.90 моль/л в варьируемых условиях выделения осадков получены двухфазные карбонат-фосфаты кальция, состоящие из аморфного карбонат-фосфата кальция и карбонат-гидроксиапатита. Жидкофазное формирование двухфазных карбонат-фосфатов кальция включает частичное превращение аморфной фазы в смесь карбонат-гидроксиапатита и кальцита с последующим вымыванием кальцита и структурных Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов при длительной декантации. Идентификация двухфазных карбонат-фосфатов кальция требует комплексного анализа спектроскопическим методом для выявления механизмов карбонатного замещения, дифрактометрическим методом для установления степени аморфизации апатитной фазы и термическими методами для обнаружения эффектов кристаллизации аморфной фазы. Варьирование условий получения позволяет регулировать содержание аморфного карбонатфосфата кальция и структурных CO_3^{2-} -ионов в двухфазных карбонат-фосфатах кальция, что определяет их резорбируемость и термическую устойчивость.

Ключевые слова: кальцит, аморфный фосфат кальция, карбонат-гидроксиапатит, низкотемпературное формирование фосфатов кальция, двухфазные фосфаты кальция **DOI:** 10.31857/S0044457X22600876

введение

Начиная с 20-х годов прошлого века [1], для замещения поврежденной костной ткани используют биоматериалы на основе фосфатов кальция (ΦK) , таких как гидроксиапатиты (ГА), за счет их биоактивности и отсутствия иммунной реакции организма [2, 3]. Наименее растворимым из ФК является термодинамически устойчивый стехиометрический ГА Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂ [4, 5] с К_{ПР} (25°С) = 117.3 [3]. Минерал костной ткани – костный апатит – является более резорбируемым по сравнению со стехиометрическим ГА, поскольку включает резорбируемые фазы аморфных ФК (**АФК**) $Ca_x H_v (PO_4)_z \cdot nH_2 O$, где n = 3.0-4.5 [6–9], а также дополнительные ионы [10] – 4.8–7.4 мас. % CO₃²⁻, 0.9–1.0 мас. % Na⁺, 0.60–0.72 мас. % Mg²⁺ и др. Баланс между скоростью резорбции неорганического биоматериала и скоростью формирования костного апатита [11] определяет степень биоактивности биоматериала, поэтому значительный интерес вызывают способы управления его резорбируемостью. Одним из таких способов является синтез двухфазных ΦK , у которых биоактивность и растворимость определяется содержанием ГА и более резорбируемых фаз ФК [12].

Большинство известных двухфазных ФК включают высокотемпературные фазы кристаллических ГА и α-/β-трикальцийфосфатов Са₃(PO₄)₂. Вместе с тем известно, что низкотемпературные ФК, включая аморфизированный ГА, характеризуются высокой удельной поверхностью до 158 м²/г [13], которая обусловливает их повышенную степень химической и биологической активности. Перспективными для использования в сочетании с ГА являются вышеупомянутые АФК, из которых наиболее распространенный и термодинамически устойчивый – аморфный трикальцийфосфат, который может быть представлен классическими кластерами Познера $Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$, где n = 3.0-4.5 [6] и характеризуется величиной $K_{\Pi P}$ (25°С) = 25.5 [2]. Полученные данные [4] свидетельствуют о возможности частичной стабилизации аморфного трикальцийфосфата в структуре ГА в неравновесных условиях жидкофазного синтеза. Низкотемпературные двухфазные ФК образуются при незначительных отклонениях от условий синтеза стехиометрического ГА, хотя в литературе мало данных о целенаправленном получении таких систем.

Другим способом управления резорбируемостью ФК является внедрение в структуру дополнительных ионов [10], например, получение карбонатзамещенных ФК (карбонат-ФК) с высокой степенью биоактивности, которая обусловлена присутствием CO_3^{2-} -ионов наподобие костного апатита. Жидкофазное формирование карбонат-ФК сопровождается промежуточным образованием карбонатзамешенных АФК (карбонат-

АФК), которые являются [14] смесью АФК и аморфного карбоната кальция CaCO₃ · 4H₂O [15]. Предположительно, такая смесь является тверлым раствором, поскольку данные ЯМР свидетельствуют о равномерном распределении CO_3^{2-} ионов в структуре карбонат-АФК [16]. Карбонат-АФК характеризуются повышенной устойчивостью к низкотемпературному превращению по сравнению с индивидуальными АФК [17] и аморфным карбонатом кальция [18]. Отношение Са/Р в карбонат-АФК составляет 1.51–1.68 [19] в зависимости от количества вволимых CO₂²⁻ионов. Термическая кристаллизация при 800°С карбонат-АФК с отношением Са/Р 1.51-1.68 сопровождается превращением в однофазный ГА либо его смесь с α-трикальцийфосфатом [16].

В водных растворах карбонат-АФК [20] с течением времени превращается в карбонатзамещенный ГА (карбонат-ГА) общей формулой $Ca_{10-b-c}(PO_4)_{6-b-2c-d}(CO_3)_{a+b+2c+d}(OH)_{2-2a-b+d}$, которая учитывает возможные механизмы карбонатного замещения [21]:

$$2aOH^{-} \leftrightarrow aCO_{3}^{2-} + aV^{OH}, \qquad (1)$$

 $b\mathrm{Ca}^{2+} + b\mathrm{PO}_4^{3-} + b\mathrm{OH}^- \leftrightarrow b\mathrm{V}^{\mathrm{Ca}} + \mathrm{CO}_3^{2-} + b\mathrm{V}^{\mathrm{OH}}, (2)$

$$c\mathrm{Ca}^{2^+} + 2c\mathrm{PO}_4^{3^-} \leftrightarrow c\mathrm{V}^{\mathrm{Ca}} + 2c\mathrm{CO}_3^{2^-},$$
 (3)

$$d\mathrm{PO}_4^{3-} \leftrightarrow d\mathrm{CO}_3^{2-} + d\mathrm{OH}^-,$$
 (4)

где CO_3^{2-} -ионы замещают: (1) — OH⁻-ионы по Атипу [21–23]; (2)–(4) — PO_4^{3-} -ионы по Б-типу [21– 24]; V — вакансии (V^{Ca} — катионные; V^{OH} — анионные).

Внедрение CO_3^{2-} -ионов в Б-положения решетки апатита приводит к увеличению свободной энергии [21] и растворимости карбонат-ГА Б-типа по сравнению со стехиометрическим ГА [25]. Одним из способов получения карбонат-ГА с преимущественным Б-типом замещения является жидкофазное осаждение из Ca²⁺, PO₄³⁻, CO₃²⁻ содержащих растворов. Согласно исследованию [26], осажденный из водных растворов карбонат-ГА Б-типа является более аморфизированным по сравнению со стехиометрическим ГА и по степени кристалличности близок к двухфазным системам на основе АФК и апатитного трикальцийфосфата $Ca_9HPO_4(PO_4)_5OH$ [4]. Некоторые исследователи [27, 28] указывают на существование в структуре низкотемпературных карбонат-ГА областей аморфного окружения CO_3^{2-} -ионов, причины возникновения которых неясны.

Предположительно, аморфное окружение CO_3^{2-} -ионов и повышенная аморфизация апатитной фазы обусловлены особенностями жидкофазного формирования карбонат-ГА.

Цель работы — исследование процесса превращения карбонат-АФК в карбонат-ГА в реакционной среде при рН 9, Са/Р 1.67 и идентификация промежуточных продуктов превращения — двухфазных карбонат-ФК, пригодных для разработки костных имплантатов с повышенной степенью биоактивности и контролируемой резорбируемостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение ФК осуществляли взаимодействием растворимых солей Ca^{2+} ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Sigma Aldrich), HPO_4^{2-} ((NH_4)₂ HPO_4 , Carl Roth) и CO_3^{2-} ((NH_4)₂ CO_3 , база 1 химреактивов, РФ) при комнатной температуре [29]; величину рН регулировали добавлением раствора аммиака (ч. д. а., база 1 химреактивов, РФ).

Серия 1. Аморфные фазы серии 1 осаждали при рН 9 [4] путем быстрого (~0.1 моль/с) смешивания реагентов при отношении Са/Р 1.50. Карбонат-АФК синтезировали в присутствии 0.6 моль/л CO_3^{2-} -ионов, а АФК получали без введения дополнительных CO_3^{2-} -ионов. Осадки аморфных фаз сразу отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой. Низкотемпературное превращение подавляли обезвоживанием этанолом и прогревом при 400°С в течение 2 ч. Для идентификации аморфные фазы прогревали на воздухе при 650–800°С в течение 2–5 ч.

Серия 2. Карбонат-ГА получали выдерживанием геля стехиометрического ГА в 0.06/0.60/6.30 моль/л растворах CO_3^{2-} с рН 9 в течение 5 сут с последующим промыванием дистиллированной водой и декантацией до рН 7.5. Синтез стехиометрического ГА проводили по известной методике [4] медленным взаимодействием реагентов при рН 11 и Ca/P 1.67; осадок после созревания в течение 4 сут промывали дистиллированной водой и декантацией до рН 7.0–7.5. Для идентификации, отмытые осадки высушивали при 60°С до постоянной массы ксерогелей и термообрабатывали на воздухе при 800°С в течение 5 ч.

Серия 3. Двухфазные карбонат-ФК получали согласно методике осаждения карбонат-ГА [26] медленным смешиванием реагентов при скоро-

сти ~ 10^{-5} моль/с, pH 9, Ca/P 1.67 и 0.6—0.9 моль/л CO₃^{2–}-ионов. Осадки после созревания от 30 мин до 4 сут выделяли фильтрованием либо после созревания в течение 4 сут отделяли многократной декантацией дистиллированной водой до pH 7.0—7.5. Для идентификации двухфазные карбонат-ФК высушивали при 60°С до постоянной массы ксерогелей и термообрабатывали на воздухе при 800°С в течение 5 ч.

На ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) получали ИК-спектры образцов в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с использованием таблеток бромида калия (2 мг образца на 800 мг бромида калия). Нормирование ИК-спектров и разложение полос осуществляли с использованием программного обеспечения Origin 2018 (OriginLab). Итерации процедуры разложения проводили до соблюдения критерия согласия $\chi^2 < 10^{-9}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов проводили на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия) при CuK_a 1.5405 Å. Фазовый состав, размер кристаллитов и параметры решетки ФК оценивали с использованием программного обеспечения Profex 5.0.0 [30]. Дифрактограммы ФК сравнивали с литературными данными для АФК [3, 4] и стандартами COD v.210114: ГА #01-074-0565; α-трикальцийфосфат #04-010-4348; β-трикальцийфосфат #04-008-8714; кальцит CaCO₃ #04-008-0788, оксид кальция СаО #04-007-9734. Дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально-термическую гравиметрию (ДТГ) осуществляли на совмещенном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в токе воздуха 50 мл/мин при скорости нагрева 10°С/мин; масса навески образцов составляла 50 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование механизмов карбонатного замещения в структуре Φ К осуществляют методом ИК-спектроскопии по расщеплению характеристических полос колебаний CO_3^{2-} -ионов [22], из которых полосы асимметричных валентных колебаний при 1550—1400 см⁻¹ являются наиболее интенсивными и не перекрываются характеристическими полосами колебаний PO_4^{3-} -ионов при 1040—430 см⁻¹.

Замещение по А-типу на ИК-спектрах проявляется в виде дублетов А¹ [21, 22] и А² [23], различия между которыми обусловлены способом размещения CO₃²⁻-ионов в каналах ОН⁻-ионов апатитной структуры. На ИК-спектрах карбонат-ГА с преимущественным А-типом замещения проявляются полосы А¹ при 1545, 1465 см⁻¹, а дублет А² при 1571, 1506 см⁻¹ – на ИК-спектрах карбонат-

ГА смешанного АБ-типа, полученных гидротермальным синтезом при 2-4 ГПа [23]. В случае Б-типа, полосы при 1470, 1420 см⁻¹ соответствуют внедрению в решетку только CO_3^{2-} -ионов по ме-ханизмам (2), (3), а полосы при 1450, 1420 см⁻¹ – карбонатному замещению по механизму (4) с дополнительным внедрением ОН-ионов [21, 24]. ИК-спектры карбонат-ГА, полученных жидкофазным осаждением, дополнительно содержат полосы при 1495, 1390 см⁻¹ колебаний СО₃²⁻ионов в "лабильном" (аморфном) окружении [27, 28]. Полагаем, что данное лабильное окружение представляет собой включения аморфной фазы в апатитной структуре, поэтому предварительно исследовали окружение CO_3^{2-} -ионов в структуре аморфных фаз серии 1: АФК (образец сравнения) и карбонат-АФК (компонент двухфазных карбонат-ФК).

На ИК-спектре образцов АФК, которые выделяли в условиях дегидратации этанолом и прогревом при 400°С, (рис. 1а, кривая *I*) представлены полосы при 1053, 953, 586 см⁻¹ колебаний О–Р–О ионов PO_4^{3-} в аморфном окружении. Полоса при 723 см⁻¹ валентного колебания Р–О–Р ионов $P_2O_7^{4-}$ указывает на отклонение мольного отношения Са/Р для АФК от 1.50 [4]. Полосы при 1550–1400 см⁻¹ колебаний CO_3^{2-} -ионов в структуре АФК не подвергали разложению, поскольку их малая интенсивность обусловливает высокую погрешность результатов разложения.

На ИК-спектрах карбонат-АФК после 400°С (рис. 1а, кривая 2) представлены полосы при 1053, 953, 723, 586 см⁻¹ колебаний О-Р-О и Р-О-Р в аморфном окружении. Полосы колебаний О-Н на ИК-спектрах карбонат-АФК отсутствуют, что соответствует карбонатному замещению без дополнительного внедрения ОН-ионов при рН 9. Состав карбонат-АФК можно описать формулой $Ca_{9-3y}(PO_4)_{6-6y}(CO_3)_{6y}$, где $0 \le y \le 1$ по аналогии с работой [16]. Полосы при 1600–1350 и 866 см $^{-1}$ обусловлены колебаниями CO_3^{2-} -ионов в карбонат-АФК, а при 3000–2800 см $^{-1}$ представлены их обертоны. В данной работе опробованы различные модели разложения составной карбонатной полосы при 1600–1350 см⁻¹, которые оценивали по воспроизводимости и соответствию литературным данным. Критериями отнесения полос колебаний СО3²⁻-ионов к аморфному окружению являются их высокая интенсивность и корреляция с литературными данными [14, 22]. Расщепление карбонатных полос на ИК-спектрах карбонат-АФК исследовали на примере трех одинаковых синтезов. По результатам разложения составной полосы при 1600–1350 см⁻¹ на пять



Рис. 1. ИК-спектры ФК после 400°С (а) и 60°С (б): $1 - A\Phi K$ (серия 1); $2 - карбонат-A\Phi K$ (серия 1); 3 - стехиометрический ГА (серия 2); <math>4 - карбонат-ГА (серия 2); $<math>5 - двухфазные карбонат-\Phi K$ (серия 3), созревание 30 мин, фильтрование; $6 - двухфазные карбонат-\Phi K$ (серия 3), созревание 4 сут, декантация. $\Pi - колеба$ ния O–C–O в аморфном окружении; A^1 , B^1 , $B^2 - ко$ лебания O–C–O в апатитной решетке; C=O – поло $сы карбонильных колебаний <math>CO_3^{2-}$ -иона.

либо семь составляющих получены наборы полос, у которых положение и интенсивность либо не воспроизводятся, либо не согласуются с литературой. Установлено, что наиболее достоверной является шестиполосная модель разложения (рис. 1а, врезка *I*; табл. 1), согласно которой карбонатная полоса при 1600–1350 см⁻¹ включает следующие составляющие:

1) при 1554—1548, 1502—1493, 1426—1418, 1388— 1377 см⁻¹ колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении с суммарным вкладом S_p не менее 99%; 2) при 1484, 1446–1443 см⁻¹ (малоинтенсивные

полосы) колебаний CO_3^{2-} -ионов в Б-положениях апатитной решетки, свидетельствующие о частичном превращении карбонат-АФК;

3) при 1600—1594 см⁻¹ колебаний карбонильной связи С=О в структуре CO_3^{2-} -иона [31]. Предположительно, данная полоса может быть дополнена вкладом колебаний H–O–H адсорбироваванной воды, что объясняет варьирование ее интенсивности в различных синтезах карбонат-AФK (табл. 1).

Положение наиболее интенсивных полос колебаний CO_3^{2-} -ионов на ИК-спектрах карбонат-АФК в некоторых работах [22] соотносят с карбонатным замещением по А, Б-типам в апатитной структуре. В нашем случае, данные полосы относятся именно к колебаниям CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении, поскольку вид полос PO_4^{3-} ионов на ИК-спектрах свидетельствует о преимущественно аморфной структуре карбонат-АФК (рис. 1а, кривая 2).

Содержание $CO_3^{2^-}$ -ионов в образцах для удобства отождествляли с общей площадью S_0 карбонатных полос на ИК-спектрах (табл. 1), которая пропорциональна количеству $CO_3^{2^-}$ -ионов и степени карбонатного замещения [32]. В условиях жидкофазного синтеза первичное зародышеобразование [33] карбонат-АФК определяет варьирование значений S_0 от 78 до 132 отн. ед. Результаты ИК-спектроскопического анализа свидетельствуют о способности карбонат-АФК вмещать большое количество $CO_3^{2^-}$ -ионов за чет высокой гибкости структуры аморфных кластеров.

Вторым, более устойчивым компонентом двухфазных карбонат-ФК является карбонат-ГА. Изучение механизмов карбонатного замещения в апатитной решетке осуществляли на примере однофазных апатитов серии 2: стехиометрического ГА и карбонат-ГА, который получен выдержива-

нием стехиометрического ГА в растворе $CO_3^{2^-}$ ионов. ИК-спектры апатитов интерпретировали в области 1600–400 см⁻¹, в которой представлены основные полосы колебаний ионов в апатитной структуре. На ИК-спектрах стехиометрического ГА и карбонат-ГА серии 2 после 60°С (рис. 16, кривые *3*, *4*) представлены полосы при 1090, 1040, 956, 603, 566 см⁻¹ колебаний О–Р–О, при 633 см⁻¹ колебаний О–Н, при 1521–1420 и 871 см⁻¹ колебаний $CO_3^{2^-}$ -ионов. Четырехполосная модель разложения обеспечивает достоверное разложение карбонатной полосы на ИК-спектрах апатитов серии 2 (табл. 1). Согласно результатам разложения, механизм замещения Б², соответствующий

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ

Карбонат-АФК (серия 1) после 400°С								
		шест	иполосная м	одель разлож	кения			
Тип полосы	синтез 1		синтез 2		синтез 3			
	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %		
Л	1388	8	1377	4	1379	11		
Л	1426	34	1418	29	1418	27		
\mathbb{B}^2	—	—	1446	<1	1443	<1		
\mathbf{F}_1	1484	1	—	_	—	_		
Л	1502	49	1495	56	1493	64		
Л	1554	9	1553	10	1548	8		
C=O	1599	6*	1594	1*	1600	15*		
<i>S</i> ₀ , отн. ед.	78		98		132			

Таблица 1. Полосы ассиметричных валентных колебаний О-С-О на ИК-спектрах карбонат-ФК

Однофазные апатиты (серия 2) после 60°С

ΦK	четырехполосная модель разложения									
ΨK	стехиометрический ГА		карбонат-ГА							
[CO ₃ ^{2–}], моль/л	_		0.06		0.60		6.3			
Тип полосы	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	$S_{\rm p},\%$		
Б ¹ , Б ²	1420	22	1423	42	1422	42	1410	34		
А ¹ , Б ²	1448	30	1450	5	1445	2	1437	5		
Б1	1489	43	1484	43	1479	37	1476	46		
A ¹	1521	6	1519	10	1512	19	1516	15		
S ₀ , отн. ед.	9		15		23		24			

Двухфазные карбонат-ФК (серия 3) после 60°С

Способ	восьм	иполосная м	юдель разлох	жения	семиполосная модель разложения			
выделения		фильтрование декант:			тация			
Созревание	30 m	иин	4 c	сут		4 c	сут	
[CO ₃ ^{2–}], моль/л	0.60		0.60		0.60		0.90	
Тип полосы	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %	ν, см ⁻¹	<i>S</i> _p , %
K	1369	1	1368	1	—	-	—	_
Л	1390	9	1389	7	1393	2	1385	6
Л, Б ¹ , Б ² , К	1420	29	1417	27	1418	35	1414	25
А ¹ , Б ²	1454	1	1455	1	1453	10	1449	11
\mathbf{D}^1	1473	1	1473	<1	1473	1	1476	<1
Л	1496	57	1493	62	1493	50	1496	54
Л	1547	2	1557	2	1545	2	1552	4
C=O	1587	6*	1592	9*	1576	1*	1580	3*
<i>S</i> ₀ , отн. ед.	94		94		39 76			6

Примечание. Л – в аморфной структуре; A^1 , B^1 , B^2 – в решетке карбонат-ГА; К – в структуре кальцита (при выделении фильтрованием); С=О – полосы карбонильных колебаний CO_3^{2-} -иона (* вклад не учитывали); S_p – вклад полосы в S_o ; S_o – суммарная площадь карбонатных полос при 1600–1350 см⁻¹.

Прогрев при 60°С								
параметр	размер кри направле	сталлитов в сниях, нм	отношение параметров решетки <i>a/c</i>					
Соединение	[CO ₃ ^{2–}], M	[100]	[001]					
Стехиометрический ГА	0.00	12	30	1.369				
	0.06	12	27	1.368				
Карбонат-ГА серии 2	0.60	12	29	1.369				
	6.30	12	26	1.369				
Карбонат-ФК серии 3, созревание 30 мин, фильтрование	0.60	6	8	1.372				
Карбонат-ФК серии 3, созревание 4 сут, фильтрование	0.60	5	12	1.372				
Карбонат-ФК серии 3,								
созревание 4 сут,	0.60	6	10	1.373				
декантация	0.90	4	8	1.378				

Таблица 2	Ланные	РФА апатитов	после термо	οδηγρατικι
$1 a 0.1 n \parallel a 2.$	данныс	$\Gamma \Psi A ana minib$	после термо	0000001K

Кристаллизация при 800°С

параметр	размер криста гране	аллитов вдоль й, нм	содержание фаз, мас. %		
Соединение	[CO ₃ ^{2–}], M	[100]	[001]	CaCO ₃	CaO
Стехиометрический ГА	0.00	41	57	_	_
	0.06	41	49	_	<1
Карбонат-ГА серии 2	0.60	44	55	_	<1
	6.30	41	52	—	1
Карбонат-ФК серии 3, созревание 30 мин, фильтрование	0.60	53	59	6	4
Карбонат-ФК серии 3, созревание 4 сут, фильтрование	0.60	53	53	14	1
Карбонат-ФК серии 3,					
созревание 4 сут,	0.60	53	58	—	2
декантация	0.90	42	48	—	5

полосе при 1450—1437 см⁻¹, выражен незначительно по сравнению с механизмом Б¹, а полоса при 1521—1512 см⁻¹ со вкладом 6—19% соответствует А¹-типу замещения в структуре низкотемпературного карбонат-ГА [34]. В карбонат-ГА серии 2 механизмы A¹, Б¹-типов вносят больший вклад в карбонатное замещение (рис. 16, врезка 2), чем в случае стехиометрического ГА. Соответственно, в структуре апатитов серии 2 преобладает Б-тип карбонатного замещения, у которого суммарный вклад полос при 1489—1476, 1422— 1410 см⁻¹ в составную карбонатную полосу достигает 85%. Стехиометрический ГА содержит около 9 отн. ед.

 CO_3^{2-} -ионов (S_0), которые инкорпорируются в апатитную решетку в сильнощелочной реакционной среде [4]. Выдерживание стехиометрического ГА в CO_3^{2-} -содержащем растворе сопровождается увеличением содержания в нем CO_3^{2-} -ионов до 24 отн. ед. (табл. 1), что значительно меньше по сравнению с карбонат-АФК. Предположительно такие различия обусловлены влиянием следующих факторов: 1) в условиях ионного обмена превращается только поверхностный слой частиц апатитов без изменения фаз в объеме [35]; 2) кристаллическая решетка ГА вмещает небольшое ко-

личество CO_3^{2-} -ионов, поскольку является более жесткой по сравнению с лабильной кластерной структурой АФК.

В отличие от аморфных фаз серии 1, двухфазные карбонат-ФК серии 3 осаждали в условиях созревания от 30 мин до 4 сут без дополнительного обезвоживания, что способствовало частичному превращению карбонат-АФК в карбонат-ГА. На ИК-спектрах двухфазных карбонат-ФК серии 3 после 60°С (рис. 16, кривые 5, 6) представлены полосы колебаний РО₄³⁻-ионов в структуре ГА, а полоса колебаний ОН⁻-ионов не наблюдается за счет присутствия карбонат-АФК в отличие от апатитов серии 2 (рис. 16, кривые 3, 4). Согласно полученным ранее данным [4], формированию двухфазных систем $A\Phi K/\Gamma A$ в отсутствие CO_3^{2-} ионов способствуют неравновесные условия жидкофазного синтеза при быстром взаимодействии реагентов (~0.1 моль/л) и малом времени созревания (30 мин). В присутствии СО₃²⁻-ионов подобные двухфазные системы формируются даже в равновесных условиях медленного взаимодействия реагентов (~10⁻⁴ моль/л) и длительного созревания (4 сут), что может быть связано с повышенной термодинамической устойчивостью карбонат-АФК по отношению к АФК.

Для разложения карбонатной полосы двухфазных карбонат-ФК серии 3, выделенных фильтрованием (рис. 16, кривая 5), использовали восьмиполосную модель разложения (табл. 1), в рамках которой наиболее интенсивными являются полосы при 1557-1547, 1496-1493, 1420-1417, 1390-1389 см⁻¹, которые вносят наибольший вклад в карбонатное замещение до 97% и обусловлены преимущественно колебаниями CO₃²⁻-ионов в структуре карбонат-АФК. Полосы колебаний О-С-О кальцита, образование которого подтверждают данные РФА (рис. 3а, кривая 3), на ИК-спектрах наблюдаются при 1369-1368 см⁻¹ и вносят вклад в составную полосу при 1420-1417 см⁻¹ [36]. Полосы карбонатного замещения в апатитной структуре на ИК-спектрах наблюдаются при 1473, 1455-1454 см⁻¹ и характеризуются незначительным суммарным вкладом до 3%. Дополнительно, ИК-спектры двухфазных карбонат-ФК серии 3 после фильтрования и прогрева при 60°С содержат полосу при 1592-1587 см⁻¹

карбонильных колебаний CO_3^{2-} -ионов. Установлено, что в условиях жидкофазного синтеза без предварительной дегидратации карбонат-АФК превращается в смесь карбонат-ГА и кальцита согласно схеме (5):

$$Ca_{9-3y}(PO_{4})_{6-6y}(CO_{3})_{6y} \cdot nH_{2}O \rightarrow \rightarrow Ca_{10-b-c}(PO_{4})_{6-b-2c-d}(CO_{3})_{a+b+2c+d}(OH)_{2-2a-b+d} + CaCO_{3},$$
(5)

где $0 \le y \le 1$; *a*, *b*, *c*, *d* – вклады механизмов (1)–(4) в карбонатное замещение.

Увеличение времени созревания до 4 сут не способствует изменению окружения CO₃²⁻-ионов в структуре двухфазных карбонат-ФК серии 3, что может указывать на относительно быстрое формирование устойчивой апатитной оболочки, предотвращающей дальнейшее превращение карбонат-АФК в объеме. Для двухфазных карбонат-ФК серии 3, промытых декантатией, семиполосная модель разложения обеспечивает удовлетворительный результат разложения составной карбонатной полосы (рис. 16, врезка 3, табл. 1). После многократной декантации происходит удаление кальцита из двухфазных карбонат-ФК, на ИК-спектрах которых (рис. 16, кривая 6) исчезает малоинтенсивная полоса при 1369-1368 см⁻¹. Декантация приводит к незначительному уменьшению вклада S_p полос колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфной структуре до 89%, что указывает на диффузию CO₃²⁻-ионов из объемной аморфной фазы к поверхностному апатитному слою.

В двухфазных карбонат-ФК серии 3, выделен-

ных фильтрованием, содержание CO_3^{2-} -ионов не меняется в диапазоне времени созревания 30 мин – 4 сут и составляет 94 отн. ед. (табл. 1), что сопоставимо с таковым в индивидуальных карбонат-АФК. Декантация способствует значительному вымыванию CO_3^{2-} -ионов и уменьшению их содержания до 39 отн. ед., что может быть связано с нарушением условий равновесия "поверхность частиц карбонат-ФК – надосадочная жидкость" при многократной замене маточного раствора на дистиллированную воду. Увеличение концентрации CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде от 0.60 до 0.90 моль/л способствует увеличению количества структурных CO_3^{2-} -ионов до 76 отн. ед. По данным ИК-спектроскопии, в условиях

По данным ИК-спектроскопии, в условиях жидкофазного осаждения из Ca²⁺, PO₄³⁻, CO₃²⁻-содержащих растворов образуются двухфазные системы на основе карбонат-АФК и карбонат-ГА, в которых большая часть CO₃²⁻-ионов заключена в аморфном окружении. Многократная деканта-



Рис. 2. Дифрактограммы АФК (а) и карбонат-АФК (б) после прогрева (°С): 1 - 400; 2 - 650; 3 - 800. \bigcirc – аморфизированный апатит; α/β – модификации трикальцийфосфата; \bullet – ГА; × – кальцит; \diamond – СаО.



Рис. 3. Дифрактограммы апатитов после 60°С (а) и 800°С (б): 1 -стехиометрический ГА (серия 2); 2 -карбонат-ГА (серия 2); 3 -двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 30 мин, фильтрование; 4 -двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 4 сут, декантация. \bigcirc – аморфизированный апатит; \times – кальцит; $\bullet -$ ГА; $\diamond -$ СаО.

ция способствует вымыванию структурных CO_3^{2-} -ионов, за счет чего удаляется кальцит и уменьшается вклад карбонат-АФК в карбонатное замеще-

ние. Однако положение полос колебаний CO_3^{2-} ионов в аморфном окружении можно отнести к полосам карбонатного замещения в структуре карбонат-ГА, поэтому результаты ИК-спектроскопии карбонат-ФК необходимо дополнить данными об их фазовом составе.

Дифрактограмма А Φ К после 400°С (рис. 2а, кривая *1*) содержит рентгеноаморфное гало А Φ К при 2 θ 25–35° [7] и уширенные рефлексы апатита
при 20 25.9°, 31.8°, которые указывают на частичное превращение АФК в апатитный трикальцийфосфат [4]. При 650°С АФК кристаллизуется в метастабильный при комнатной температуре α трикальцийфосфат (рис. 2а, кривая 2), что согласуется с правилом ступеней Освальда [6]. Прогрев при 800°С способствует переходу основного количества α -трикальцийфосфата в термодинамически стабильный β -трикальцийфосфат (рис. 2а, кривая 3). Способность АФК превращаться в α трикальцийфосфат обусловливает возможность идентификации методом РФА двухфазных систем на основе стехиометрического ГА и АФК после их кристаллизации при 800°С в смесь ГА/ α трикальцийфосфат.

На дифрактограмме карбонат-АФК после 400°С (рис. 26, кривая *1*) наблюдается рентгеноаморфное гало АФК без признаков апатита, что обусловлено повышенной устойчивостью карбонат-АФК по сравнению с АФК. За счет рав-

номерного распределения СО3²⁻-ионов в структуре карбонат-АФК, его дифрактограмма после 400°С не содержит рефлексы фазы кальцита, которая может формироваться в структуре низкотемпературных карбонат-ГА [26, 38, 39]. После 650°С карбонат-АФК кристаллизуется в апатит, содержащий 2 мас. % кальцита (рис. 26, кривая 2) по аналогии со схемой низкотемпературного превращения (5). Предположительно, данная схема подходит для описания как жидкофазных, так и термических превращений карбонат-АФК, в отличие от АФК. Прогрев карбонат-АФК при 650°С дополнительно сопровождается образованием 1 мас. % СаО за счет протекания конкурирующих реакций разложения кальцита и карбонат-ГА согласно уравнению реакции (6):

$$6Ca_{10-b-c}(PO_{4})_{6-b-2c-d}(CO_{3})_{a+b+2c+d}(OH)_{2-2a-b+d} \rightarrow \rightarrow (6-b-2c-d)Ca_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2} + + (4b+14c+10d)CaO + 6(a+b+2c+d)CO_{2} + + (-6a-2b+2c+4d)H_{2}O_{2}$$
(6)

По-видимому, кристаллизация аморфной фазы и разложение карбонатсодержащих соединений при 650°С протекают не полностью, так как после прогрева при 800°С карбонат-АФК (рис. 26, кривая 3) увеличивается содержание кальцита до 3 мас. % и содержание СаО до 6 мас. %.

На дифрактограммах стехиометрического ГА после 60°С (рис. 3а, кривая *1*) представлены уширенные рефлексы при 20 25.8°, 28.1°, 28.9°, 31.8°, 32.9°, 34.1°, 39.9° фазы ГА с размером кристаллитов 12 нм в направлении [100] и 30 нм в направлении [001] (табл. 2). Карбонат-ГА серии 2, полученный выдерживанием стехиометрического ГА в CO_3^{2-} -содержащем растворе (рис. 3а, кривая *2*), по степени кристалличности и параметрам решетки практически не отличается от исходного стехиометрического ГА (табл. 2), что указывает на отсутствие значительных искажений сформировавшейся апатитной решетки после внедрения

CO_3^{2-} -ионов.

Двухфазные карбонат- Φ К серии 3, осажденные из водных растворов, после 60°С (рис. 3а, кривые 3, 4) представлены фазой апатита, которая характеризуется пониженной кристалличностью и отклонением расчетного отношения параметров решетки a/c (табл. 2) на 0.3–0.8% от стехиометрического ГА. Низкую кристалличность (аморфизацию) и искажение решетки низкотемпературных карбонат-ГА связывают [23, 38–40] исключительно с влиянием CO₃²⁻-ионов, обусловливающим уменьшение размера формирующихся кристаллитов и возникновение напряжений в решетке апатитов. Расчетный размер кристаллитов может уменьшаться за счет присутствия истинно аморфных фаз. Касательно расчетных параметров решетки, на примере однофазных карбонат-ГА серии 2 показано, что введение CO_3^{2-} -ионов в решетку ГА не сопровождается значительным ее искажением. Поэтому полагаем, что присутствие карбонат-АФК вносит существенный вклад в аморфизацию и искажение апатитной решетки. В двухфазных системах серии 3 с малым временем созревания 30 мин после фильтрования 60°С (рис. 3а, кривая 3) дополнительно присутствует 6 мас. % кальцита, который образуется за счет частичного жидкофазного превращения карбонат-АФК согласно схеме (5). Содержание кальцита практически не уменьшается в двухфазных карбонат-ФК после 4 сут созревания при выделении на фильтре, а многократная (15-20 раз) декантация карбонат-ФК (рис. 3а, кривая 4) способствует удалению кальцита за счет вымывания Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов.

По данным РФА после 60°С, присутствие дополнительной фазы карбонат-АФК в составе двухфазных карбонат-ФК обусловливает наблюдаемую на дифрактограммах аморфизацию апатита и искажение его решетки. Данные признаки не могут достоверно указывать на присутствие карбонат-АФК в двухфазных системах, поэтому дополнительно исследовали термические превращения ФК и карбонат-ФК при 800°С [41].

Термообработка стехиометрического ГА и карбонат-ГА серии 2 при 800°С (рис. 36, кривые 1, 2) сопровождается постепенной кристаллизацией до 41–44 нм в направлении [100] и 49–57 нм в направлении [001] (табл. 2). Стехиометрический ГА кристаллизуется без изменения фазового состава, а карбонат-ГА серии 2 разлагается с образованием ГА и 1 мас. % СаО согласно уравнению реакции (6). В случае карбонат-ГА серии 2, с увеличением концентрации CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде возрастает количество СаО, образующегося после 800°С, что соответствует большему содер-

жанию CO_3^{2-} -ионов в Б-положениях решетки карбонат-ГА.

Аморфизированные карбонат-ГА/карбонат-АФК серии 3 после 800°С (рис. 36, кривые 3, 4) кристаллизуются до 42-53 нм в направлении [100] и 48-58 нм в направлении [001] (табл. 2), что соответствует большему увеличению степени кристалличности при 800°С по сравнению с однофазными апатитами серии 2. Предположительно, дополнительной кристаллизации двухфазных карбонат-ФК серии 3 способствует твердофазное превращение карбонат-АФК согласно схеме (5). В составе двухфазных карбонат-ФК серии 3, выделенных фильтрованием, после 800°С образуется до 14 мас. % кальцита за счет кристаллизации карбонат-АФК и до 4 мас. % СаО за счет разложения карбонатсодержащих соединений, при общем отношении Са/Р до 1.82. Двухфазные карбонат-ФК серии 3. выделенные декантацией, после прогрева содержат до 5 мас. % СаО при отношении Са/Р до 1.74. Наблюдаемое уменьшение отношения Са/Р двухфазных карбонат-ФК серии 3 подтверждает предположение о вымывании Са²⁺,

 CO_3^{2-} -ионов в процессе длительной декантации.

По данным РФА, присутствие карбонат-АФК обусловливает аморфизацию и искажение решетки карбонат-ГА в составе двухфазных карбонат-ФК. Использование метода РФА является недостаточным для идентификации двухфазных систем карбонат-ГА/карбонат-АФК, которые после прогрева превращаются в смесь ГА и СаО, как и однофазные карбонат-ГА серии 2. Поэтому образцы дополнительно исследовали методом ДТА, позволяющим регистрировать присутствие АФК в смесях [4, 6].

На термограммах всех образцов (рис. 4) в диапазоне температур 20–500°С ход кривых подчиняется общим закономерностям. Эндотермические эффекты на кривых ДТА при 20–200°С обусловлены удалением адсорбированной воды, а широкие экзотермические эффекты при 200– 500°С соответствуют структурным процессам релаксации напряжений Φ K [42] и изменения теплопроводности образцов [43]. По данным ДТГ, такие структурные процессы не сопровождаются значительным изменением массы, что позволяет отличать их от проявлений дегидратации и фазовых превращений. Общее уменьшение массы образцов при 25–500°С обусловлено преимущественно дегидратацией и составляет 4.2% для аморфных фаз серии 1 (рис. 4а, кривые 1, 2), 7.1–8.8% для апатитов серии 2 (рис. 46, кривые 3, 4) и 12.7–16.8% для двухфазных карбонат- Φ K (рис. 46, кривые 5, 6).

Увеличение температуры нагрева до 500-1000°С сопровождается фазовыми превращениями ФК. На кривой ДТА образца АФК (рис. 4а, кривая 1) экзотермический эффект при 600-900°С свидетельствует о кристаллизации аморфной фазы в α-трикальцийфосфат, которая сопровождается убылью массы 1.3% при 630-800°С с экстремумом на кривой ДТГ при 661°С за счет удаления воды из структуры кластеров АФК [6, 8]. В отличие от широких термических эффектов на кривых ДТА образцов, выраженные экстремумы на кривых ДТГ соответствуют максимальной скорости термического превращения и позволяют оценивать зависимость термической устойчивости фаз ФК от их условий получения. В случае карбонат-АФК (рис. 4а, кривая 2), интенсивный экзоэффект на кривой ДТА соответствует кристаллизации карбонат-АФК согласно схеме (5), а его асимметричная форма обусловлена параллельным эндотермическим разложением карбонатсодержащих соединений при 750-850°С. Интенсивный экзоэффект термической кристаллизации карбонат-АФК является характеристическим признаком его присутствия в двухфазных карбонат-ФК. Ход кривой ДТГ карбонат-АФК свидетельствует об уменьшении массы при 500-665°С с выраженным экстремумом (556°С) удаления кластерной воды из структуры карбонат-АФК и при 665-1000°С с интенсивным экстремумом (788°С) удаления СО₂ из структур кальцита и карбонат-ГА с общим уменьшением массы карбонат-АФК до 10.5%. Предположительно именно низкая термическая устойчивость аморфных карбонатов кальция [44] обусловливает снижение температуры кристаллизации АФК при введении СО₃²⁻-ионов в его структуру.

Кривые ДТА однофазных апатитов серии 2 (рис. 46, кривые 3, 4) характеризуются присутствием широкого экзоэффекта при 600–1000°С кристаллизации ГА. В случае карбонат-ГА серии 2 (рис. 46, кривая 4) данный термический эффект характеризуется асимметричной формой за счет наложения эндоэффекта разложения карбонат-ГА. Общее уменьшение массы апатитов при 500–1000°С обусловлено удалением CO₂ из их структуры и составляет для стехиометрического ГА 0.3%, для карбонат-ГА серии 2 – 0.6–1.7%, в зависимо-



Рис. 4. Кривые ДТА (сплошные линии) и ДТГ (прерывистые линии) синтезов ФК после 400°С (а) и 60°С (б): *1* – АФК (серия 1); *2* – карбонат-АФК (серия 1); *3* – стехиометрический ГА (серия 2); *4* – карбонат-ГА (серия 2); *5* – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 30 мин, фильтрование; *6* – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 4 сут, декантация.

сти от содержания CO_3^{2-} -ионов. Данные ДТА/ДТГ указывают на явные различия между процессами кристаллизации/разложения однофазных карбонат-ГА с малоинтенсивным экзоэффектом, постепенным уменьшением массы (рис. 46, кривые 3, 4) и карбонат-АФК с интенсивным асимметричным экзоэффектом, резким уменьшением массы (рис. 4a, кривая 2).

На кривых ДТА двухфазных карбонат-ФК серии 3 (рис. 4б, кривые 5, 6) представлен интенсивный экзоэффект при 550-800°С кристаллизации карбонат-АФК в карбонат-ГА/кальцит согласно схеме (5). Предположительно, именно выделение теплоты в результате данной реакции способствует дополнительной кристаллизации апатитной фазы двухфазных карбонат-ФК серии 3 при 800°С (табл. 2). Ассиметричная форма экзоэффекта кристаллизации аморфной фазы обусловлена эндотермическим удалением СО₃²⁻ионов из структуры образцов при 700-830°С. Общая убыль массы двухфазных карбонат-ФК при 500-1000°С составляет 3.1-5.6% и зависит от содержания CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде, способа выделения. Согласно данным ДТГ, уменьшение массы обусловлено удалением воды из структуры карбонат-АФК при 560-770°С и уда-

лением СО2 из структуры карбонатсодержащих

соединений при 670–1000°С. Ход кривых ДТГ указывает на резкое уменьшение массы двухфазных карбонат-ФК, выделенных фильтрованием, при 690–750 и 750–810°С, а для промытых декантацией – при 780–870°С. Данные области резкого уменьшения массы обусловлены разложением кальцита [44], поскольку разложение карбонат-ГА протекает постепенно, как показано на примере однофазных апатитов серии 2. Для удобства термические превращения кальцита в структуре карбонат-ФК описывали по данным о положениях выраженных экстремумов на кривых ДТГ, которые зависят от происхождения фазы кальцита:

 при 714-732°С разлагается "низкотемпературный" кальцит(I), который образуется в результате жидкофазного превращения карбонат-АФК в составе образцов, выделенных фильтрованием (рис. 46, кривая 5, экстремум I);

2) при 765–821°С происходит разложение "высокотемпературного" кальцита(II), образующегося при термической кристаллизации карбонат-АФК в составе двухфазных карбонат-ФК (рис. 4б, кривая 5, экстремум II). Скорость разложения "высокотемпературного" кальцита ограничена параллельно протекающей кристаллизацией карбонат-АФК, поэтому соответствующий экстремум на кривой ДТГ сдвинут в высокотемпературную область по сравнению с "низкотемпературным" кальцитом.

Соответственно. положение экстремумов уменьшения массы за счет разложения "высокотемпературного" кальцита на кривых ДТГ позволяет оценивать термическую устойчивость карбонат-АФК в составе двухфазных систем. Установлено, что варьирование условий получения двухфазных карбонат-ФК серии 3 сопровождается смещением данных экстремумов: 1) с 765°С при выделении фильтрованием до 821°С при промывании декантацией; 2) с 821 до 767°С при увеличении содержания CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде от 0.60 до 0.90 М. Соответственно, термический анализ позволяет идентифицировать двухфазные карбонат-ФК по присутствию на кривых ДТА интенсивных экзоэффектов при 550-800°C и на кривых ДТГ областей резкого уменьшения массы при 690-770°С кристаллизации карбонат-АФК и при 690-870°С разложения кальцита.

Результаты исследования свидетельствуют о формировании двухфазных систем карбонат-ГА/карбонат-АФК (серия 3) в условиях жидкофазного осаждения из Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} -содержащих растворов при pH 9.0. Механизм образования таких систем включает частичное преврашение карбонат-АФК в карбонат-ГА с АБ-типом замещения и последующее частичное вымывание Са²⁺, СО₃²⁻-ионов в процессе длительной декан-тации. Результаты ИК-спектроскопического анализа указывают на значительное содержание в двухфазных системах CO_3^{2-} -ионов, которые за-ключены преимущественно в структуре аморфной фазы. По данным РФА, двухфазные карбонат-ФК после 60°С значительно аморфизированы, а после нагревания до 800°С превращаются в смесь ГА/СаО с промежуточным образованием "высокотемпературного" кальцита. Методы термического анализа свидетельствуют о экзотерми-

ческой кристаллизации двухфазных карбонат-ФК при 550–800°С и их эндотермическом разложении при 700–850°С; оба процесса сопровождаются резким изменением массы, которому соответствуют выраженные экстремумы кривых ДТГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы двухфазные системы карбонат-ГА/карбонат-АФК методом жидкофазного осаждения при рН 9, Са/Р 1.67, высокой концентрации CO_3^{2-} -ионов 0.60–0.90 моль/л, временем созревания осадков от 30 мин до 4 сут, выделением фильтрованием либо декантацией. За счет присутствия резорбируемого аморфного компонента, двухфазные карбонат-ФК являются более растворимыми по сравнению с однофазными

апатитами. Жидкофазное формирование двухфазных карбонат-ФК включает стадии осаждения карбонат-АФК, частичное превращение карбонат-АФК в смесь карбонат-ГА/кальцит, вымы-

вание кальцита и структурных Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов в процессе многократной декантации. Комплексный анализ методами ИК-спектроскопии, РФА, ДТА/ДТГ позволяет идентифицировать двухфазные карбонат-ФК по характеристическим признакам присутствия карбонат-АФК, которыми являются: 1) на ИК-спектрах интенсивные полосы при 1555–1542, 1499–1493, 1417–1410, 1391–

1384 см⁻¹ колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении; 2) на дифрактограммах значительная аморфизация и искажение решетки апатита; 3) на кривых ДТА интенсивные экзоэффекты при 550– 800°С кристаллизации карбонат-АФК и на кривых ДТГ области резкого уменьшения массы при 550–800°С кристаллизации карбонат-АФК и при 700–850°С разложения кальцита. Варьирование условий получения позволяет регулировать содержание аморфного компонента и структурных

CO₃²⁻-ионов в двухфазных карбонат-ФК, что определяет их резорбируемость и термическую устойчивость. Возможность образования двухфазных карбонат-ФК обусловливает необходимость детального анализа фазового состава низкотемпературных карбонат-ГА при исследовании их физико-химической свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ "Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия" по заданию 2.1.04.7 на 2021–2025 гг. и гранта НАН Беларуси аспирантам № 2022-27-020 на 2022 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Albee F.H.* // Ann. Surg. 1920. V. 71. № 1. P. 32. https://doi.org/10.1097/00000658-192001000-00006
- 2. *Dorozhkin S.V.* // Progr. Biomater. 2016. V. 5. № 1. P. 9. https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z
- 3. *Glazov I.E., Krut'ko V.K., Kulak A.I. et al.* // MTComm. 2021. V. 47. № 5. P. 102224. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102224
- Glazov I.E., Krut'ko V.K., Musskaya O.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 2. Р. 173 [Глазов И.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н. и др. // Журн. неорг. химии. 2022. № 2. С. 193.] https://doi.org/10.1134/S0036023622020048

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

- 5. *DileepKumar V.G., Sridhar M.S., Aramwit P. et al.* // J. Biomater. Sci. Polymer Ed. 2022. V. 33. № 2. P. 229. https://doi.org/10.1080/09205063.2021.1980985
- 6. *Combes C., Rey C.* // Acta Biomater. 2010. V. 6. № 9. P. 3362. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017
- Mosina M., Locs J. // Key Eng. Mater. 2020. V. 850. P. 199.
- https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.850.199
- 8. *Dorozhkin S.V.* // Biomater. Sci. 2021. V. 6. № 23. P. 7748. https://doi.org/10.1039/D1BM01239H
- Sakae T., Nakada H., LeGeros J.P. // J. Hard Tiss. Biol. 2015. V. 24. № 2. P. 111. https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111
- 10. *Šupová M.* // Ceram. Intern. 2015. V. 41. № 8. P. 9203. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316
- 11. Schilling A.F., Linhart W., Filke S. et al. // Biomater. 2004. V. 25. № 18. P. 3963. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.079
- 12. *Dorozhkin S.V.* // Ceram. Intern. 2016. V. 42. № 6. P. 6529.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062
- 13. Мусская О.Н., Крутько В.К., Кулак А.И. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. № 10. С. 468. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.468
- Ibsen C.J.S., Chernyshov D., Birkedal H. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 35. P. 12347. https://doi.org/10.1002/chem.201601280
- Sun S., Chevrier D.M., Zhang P. et al. // Ang. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 40. P. 12206. https://doi.org/10.1002/anie.201604179
- 16. Yasar O.F., Liao W.C., Stevensson B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 8. P. 4675. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10355
- Greenfield D.J., Eanes E.D. // Calc. Tiss. Res. 1972.
 V. 9. № 1. P. 152. https://doi.org/10.1007/BF02061953
- Zou Z., Yang X., Albéric M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 23. P. 2000003. https://doi.org/10.1002/adfm.202000003
- Li Y., Kong F., Weng W. // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2009. V. 89. № 2. P. 508. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31242
- Li Y., Li D., Weng W. // Intern. J. Appl. Ceram. Tech. 2008. V. 5. № 5. P. 442. https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02210.x
- Bel Hadj Yahi F., Jemal M. // Thermochim. Acta. 2010. V. 505. № 1–2. P. 22.
- https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.017 22. *Brangule A., Gross K.A.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci.
- Eng. 2015. V. 77. № 1. P. 012027. https://doi.org/10.1088/1757-899X/77/1/012027/meta
- Fleet M.E., Liu X., King P.L. // Am. Mineralogist. 2004. V. 89. № 10. P. 1422. https://doi.org/10.2138/am-2004-1009
- 24. *Elliot J.C.* // Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, 1994. P. 191.
- 25. *Murugan R., Ramakrishna S.* // Acta Biomater. 2006. V. 2. № 2. P. 201. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.09.005

- Глазов И.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55. № 4. С. 391. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399
- Rey C., Collins B., Goechi T. et al. // Calc. Tiss. Intern. 1989. V. 45. № 3. P. 157. https://doi.org/10.1007/BF02556059
- Yoder C.H., Bollmeyer M.M., Stepien K.R. et al. // Am. Mineralogist: J. Earth Planet. Mater. 2019. V. 104. № 6. P. 869. https://doi.org/10.2138/am-2019-6800
- 29. Tsuber V.K., Lesnikovich L.A., Kulak A.I. et al. // Pharm. Chem. J. 2006. V. 40. № 8. Р. 455. [Цубер В.К., Лесникович Л.А., Кулак А.И. и др. // ХФЖ. 2006. T. 40. № 8. С. 48.] https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2
- 30. *Doebelin N., Kleeberg R.* // J. Appl. Crystallography. 2015. V. 48. № 5. P. 1573. https://doi.org/10.1107/S1600576715014685
- Tlili M.M., Ben Amor M., Gabrielli C. et al. // J. Raman Spectroscopy. 2002. V. 33. № 1. P. 10. https://doi.org/10.1002/jrs.806
- Larkin P.J. // Infrared and Raman Spectroscopy. 2018. P. 7. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00002-1
- Maggioni G.M., Mazzotti M. // Faraday Discuss. 2015. V. 179. P. 359. https://doi.org/10.1039/C4FD00255E
- 34. Bano N. Jikan S.S., Basri H. et al. // AIP Conf. Proceed. 2019. V. 2068. № 1. P. 020100. https://doi.org/10.1063/1.5089399
- 35. Uskoković V. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 46. P. 36614. https://doi.org/10.1039/C4RA17180B
- Zhang J., Shi C., Zhang Z. // Constr. Build. Mater. 2019. V. 223. P. 566. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.024
- Zyman Z.Z., Rokhmistrov D.V., Glushko V.I. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Medicine. 2009. V. 20. № 7. P. 1389. https://doi.org/10.1007/s10856-009-3706-4
- Othman R., Mustafa Z., Loon C.W. et al. // Proced. Chem. 2016. V. 19. P. 539. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.050
- 39. Lafon J.P., Champion E., Bernache-Assollant D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 1. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009
- 40. Sakhno Y., Iafisco M., Jaisi D. // JOM. 2021. V. 73. № 4. P. 1044. https://doi.org/10.1007/s11837-021-04587-0
- 41. *Ishikawa K., Ducheyne P., Radin S.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1993. V. 4. № 2. P. 165. https://doi.org/10.1007/BF00120386
- 42. *Bethe H.A.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci. 1935. V. 150. № 871. P. 552. https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0122
- 43. Locardi B., Pazzaglia U.E., Gabbi C. et al. // Biomater. 1993. V. 14. № 6. P. 437. https://doi.org/10.1016/0142-9612(93)90146-S
- 44. Schmidt M. P., Ilott A.J., Phillips B.J. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 3. P. 938. https://doi.org/10.1021/cg401073n

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.123.2;546.33.175;546.657

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ MgC₆H₆O₇-H₂O. СИНТЕЗ АМОРФНОГО ЦИТРАТА МАГНИЯ

© 2022 г. И. А. Кириленко^{а, *}, Л. И. Демина^b, В. П. Данилов^a

^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский пр-т, 31, корп. 5, Москва, 119991 Россия *e-mail: iakirilenko@mail.ru Поступила в редакцию 07.04.2022 г. После доработки 20.05.2022 г. Принята к публикации 25.05.2022 г.

Впервые в системе $MgC_6H_6O_7-H_2O$ обнаружено явление стеклообразования и установлены границы области стеклообразования в интервале от 50 до 77 мас. % $MgC_6H_6O_7$. Методами РФА, ИК-спектроскопии и ДСК исследованы стеклообразующие составы и аморфное водорастворимое соединение $MgC_6H_6O_7$, полученное обезвоживанием стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ при 40°С. Определены стеклообразующие составы, стабильные к кристаллизации. Критерием стабильности стекол к кристаллизации является отсутствие кристаллизации в ходе нагревания. На термограммах таких стекол присутствует только эффект t_{ρ} .

Ключевые слова: магний, цитраты, водородные связи, хелатные группировки, стабильность к кристаллизации

DOI: 10.31857/S0044457X2270012X

введение

Соединения магния играют важную роль практически во всех обменных процессах в организме человека. Дефицит магния приводит к нарушениям работы ряда систем организма человека: нервной, мышечной, сердечно-сосудистой, желудочно-кишечного тракта, к возникновению нервно-психических расстройств. Магний плохо усваивается из пищи, максимум на 30–40%. Хорошо всасываются только органические соединения, особенно содержащие карбоксильную группу хелатного типа [1].

Особый интерес представляет собой соль магния в виде цитрата магния, так как практически полная утилизация цитрат-иона в организме (превращение его в углекислый газ и воду) делает его идеальным переносчиком магния. Цитрат идеальная, полностью биодеградирующая, "экологически чистая тара" для транспорта магния внутрь клеток, которая к тому же еще служит эффективным топливом [1, 2].

Относительно недавно на рынке биодобавок появились пищевые добавки, содержащие соединения цитратов магния и кальция в аморфной форме, что позиционируется как нечто революционное. Согласно этим работам, аморфные цитраты магния и кальция обладают наибольшим эффектом биоусвояемости по сравнению с кристаллическими формами [3, 4].

Аморфные водорастворимые цитраты магния и кальция получены [3, 4] распылением сухой или замороженной сухой смеси продуктов взаимодействия магния и кальция или их солей с лимонной кислотой в водной среде. Этот способ требует применения специального оборудования для распыления и вымораживания реакционной смеси при низких температурах. Применяемый таким образом способ получения лекарственных препаратов и биодобавок в аморфной форме требует длительного и весьма затратного производства.

Однако такие препараты можно получать методом обезвоживания стеклообразующих составов, что технологически просто и экономически выгодно. Это показано в патенте [5] на способ получения аморфного водорастворимого цитрата магния методом обезвоживания стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ в стеклообразующей системе $MgC_6H_6O_7-H_2O$.

Отличительной особенностью составов стеклообразующих систем с водородными связями являются низкие значения температур стеклования t_{σ} (интервал температур от +70 до -145°C) [6].

Растворы, составы которых входят в границы области стеклообразования, отличаются от рас-

творов других составов той же системы полимерной структурой, главную роль в образовании которой играют более сильные водородные связи. Они соединяют друг с другом звенья полимерных цепочек, сами цепочки, а в некоторых случаях и частицы (молекулы и ионы), из которых построены звенья. Впервые механизм явления стеклообразования в системах с водородными связями установлен в работе [7].

Стеклообразующие системы с водородными связями неорганических и органических соединений востребованы в разных областях науки и техники: медицине, фармацевтике, криохимической технологии твердофазных материалов и особенно в криобиологии [1, 2, 8–11].

Большинство классических криопротекторов, начиная с созданных на основе водных растворов глицерина [12] и диметилсульфоксида [13], представляют собой стеклообразующие водные растворы органических соединений, но, к сожалению, их стеклообразующая способность невысока, в связи с этим для ее усиления вводят разнообразные добавки [8, 9]. Известно, что химические соединения, обладающие наиболее выраженными криопротекторными свойствами, проявляют значительную токсичность, поэтому на стадии расконсервации биоматериала требуется отмывание размороженных клеток от криопротекторов [9]. Учитывая вышесказанное, есть основание полагать. что для нахождения нетоксичных и обладающих более сильными стеклообразующими свойствами консервантов целесообразно более детально исследовать стеклообразующие водно-солевые системы как органических, так и неорганических солей [6, 14].

О способности стеклообразующих водных растворов ацетатов магния, кальция и цинка к консервации биоматериала известно из нашей работы [14], посвященной использованию водносолевых стеклообразующих систем с ионами металлов, жизненно важных для организма человека, с целью подготовки его спермы к гипотермическому способу хранения.

Соли лимонной кислоты вследствие особенностей строения цитрат-иона имеют разную форму соединений: от ионных до различных вариантов хелатных. Цитрат-ион содержит три карбоксильные группы и одну гидроксильную, это многофункциональный лиганд, он образует разнообразные моно-, би-, три- и тетрадентатные лиганды, что является следствием различных вариантов хелатирования.

В работе [15] представлены методики синтеза и исследование методом ИК-спектроскопии свойств различных форм цитратов: железа, цинка, кобальта и марганца. Синтез солей осуществляли взаимодействием карбонатов указанных элементов с лимонной кислотой в водной среде. Следует отметить, что цитраты первых трех металлов с разным количеством воды получены в аморфном состоянии, в то время как безводный цитрат марганца — в виде кристаллов. На основании ИК-спектров авторами сделан вывод, что исследуемые цитраты не содержат свободных карбоксильных групп. Атом металла координирует электрон-донорные атомы, при этом образующиеся комплексы имеют хелатную структуру, обусловленную координацией одновременно несколькими донорно-активными группами.

В работах [16—19] представлена информация о синтезе в водной среде цитратов хрома, кадмия, цинка, меди, кобальта и ванадия. Исследованы их свойства и строение. Все соединения получены в кристаллическом виде и обладают хелатным строением цитрат-иона.

Следует особо отметить работу [19], в которой на основании ланных. полученных с помошью синхротронной рентгеновской порошковой дифракции, и их оптимизации с использованием методов функционала плотности установлена кристаллическая структура дигидрата цитрата магния состава $Mg(HC_6H_5O_7)(H_2O)_2$. Результаты исследования свидетельствуют о том, что ион магния находится в октаэдрическом окружении атомами кислорода трех карбоксилатных групп, одной гидроксильной группы и двух молекул воды. Таким образом, цитрат-ион трижды хелатируется к катиону Мд через терминальный карбоксилатный атом О14, центральный карбоксилатный атом О15 и атом О17 гидроксильной группы. Расчеты показывают, что связи Mg–О имеют ковалентный характер, а водородные связи, действующие в соединении, очень сильны.

Цель настоящей работы — исследование явления стеклообразования в системе $MgC_6H_6O_7-H_2O$, установление границ области стеклообразования и стабильности к кристаллизации входящих в ее состав растворов, а также изучение процесса синтеза аморфного безводного цитрата магния путем обезвоживания стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества использовали реактив цитрата магния $C_6H_6MgO_7$ марки "ч." фирмы "Компонент-Реактив". В ходе исследования обнаружено, что в состав реактива входит небольшое количество воды, что учитывалось при синтезе. Стеклообразующие растворы переносили в прозрачные ампулы и затем замораживали в жидком азоте. Границы области стеклообразования в системе $MgC_6H_6O_7-H_2O$ устанавливали по прозрачности образцов в ходе их естественного нагревания от температур жидкого азота до комнатной температуры визуально по методике [20]. Синтез стеклообразующих образцов различного состава проводили путем испарения водных растворов цитрата магния в открытых контейнерах (с контролем массы) при температуре не выше 60°С по методике [21, 22] с последующим замораживанием в жидком азоте.

ИК-спектры образцов регистрировали в интервале 4000–550 см⁻¹ методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-Фурьеспектрометре Nexus фирмы Nicolet.

При исследовании ИК-спектров образцы наносили непосредственно на алмазный кристалл без дополнительной пробоподготовки. Измерения проводили при стандартных условиях. Образцы ни с чем не смешивали и не подвергали дополнительной обработке. Толщина слоя не имеет значения, поскольку глубина проникновения луча будет зависеть от плотности образца и коэффициента преломления.

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC823e Metler Toledo в атмосфере аргона при скорости изменения температуры 10 К/мин в диапазоне температур от –130 до 100°С. Для ДСК использовали тигли из алюминия объемом 40 мкл, термопару Ceramic Sensor HSS8+ (регистрационный номер в Государственном реестре средств измерений 66502-17). Масса образца 10– 20 мг.

Исследования методом РФА проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Bruker Advance D8, Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5406$ Å, Ni-фильтр, детектор Lynxeye, съемка на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) в области углов 20 10°–60° с шагом 0.0133°, скорость сканирования 0.3 с/шаг, скорость вращения образца 15 об./мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стеклообразование в системе $MgC_6H_6O_7-H_2O$ обнаружено впервые. В результате исследований в системе $MgC_6H_6O_7-H_2O$ установлена область стеклообразования, границы которой простираются в интервале концентраций 50–77 мас. % $MgC_6H_6O_7$, что соответствует соотношению $MgC_6H_6O_7: H_2O$ от 1 : 12 до 1 : 3.5.

При комнатной температуре все стеклообразующие растворы представляют собой бесцветные прозрачные жидкости разной степени вязкости. При охлаждении в жидком азоте они застывают в прозрачные стекла. После изъятия из жидкого азота замороженные стеклообразующие растворы в ходе нагревания от температур жидкого азота до комнатной переходят из стеклообразного состояния в раствор по-разному.

Согласно [6], водно-солевые стеклообразующие растворы делятся на две группы: стабильные к кристаллизации и нестабильные к кристаллизации. Критерием стабильности стекла к кристаллизации является отсутствие процесса кристаллизации в ходе нагревания стекла от температур жидкого азота до комнатной (на кривой нагревания стекла присутствует только эффект t_g). Нестабильные к кристаллизации стекла в ходе нагревания проходят через следующие процессы: размягчение стекла, кристаллизация и плавление (на кривой нагревания таких стекол присутствуют эффекты t_g , $t_{\rm кр}$ и $t_{\rm пл}$).

Растворы с концентрацией от 50 до 60 мас. % $MgC_6H_6O_7$ (соотношение компонентов $MgC_6H_6O_7$: H_2O от 1 : 12 до 1 : 8) при нагревании переходят из стеклообразного состояния в раствор через кристаллизацию. Стеклообразные растворы с концентрацией от 60 до 70 мас. % $MgC_6H_6O_7$ (соотношение компонентов от 1 : 8 до 1:5) проходят тот же путь без кристаллизации. Растворы с более высокой концентрацией цитрата магния (>70 мас. %) в ходе синтеза вследствие высочайшей вязкости застывают в прозрачные едва сохраняющие форму желеобразные субстанции и твердые образцы, при надавливании на которые твердым предметом вмятины не остается, что свидетельствует об образовании твердого стекла. При комнатной температуре они представляют собой разной степени твердости прозрачные образцы, содержащие от 70 до 77 мас. % $MgC_6H_6O_7$. Образец состава 77 мас. % $MgC_6H_6O_7$ $(MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O)$ отличается характерным для стекла раковистым изломом.

При нагревании стеклообразных составов с концентрацией >77 мас. % $MgC_6H_6O_7$ вплоть до полного обезвоживания происходит постепенная потеря прозрачности образцов.

Исходя из того, что исходная для синтеза соль $MgC_6H_6O_7$ была кристаллической, можно предположить, что и полученное в ходе обезвоживания стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ вещество тоже является кристаллическим, однако рентгенофазовый анализ показал, что это аморфное соединение.

Таким образом, полученное в ходе синтеза при температуре не выше 60° С стекло состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ при обезвоживании, которое осуществляли выдерживанием его на воздухе при 40° С до постоянной массы, переходит в аморфное порошкообразное безводное вещество состава $MgC_6H_6O_7$. Это новый легкий способ получения аморфного водорастворимого $MgC_6H_6O_7$.

На рис. 1 представлены данные РФА исходного кристаллического образца (реактив) и порошкообразного $MgC_6H_6O_7$, полученного обезвоживанием стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$. Из рис. 1 следует, что исходная соль является кристаллическим веществом (кривая *1*), в то время



Рис. 1. Дифрактограммы кристаллического $MgC_6H_6O_7$ (1) и аморфного $MgC_6H_6O_7$ (2), полученного обезвоживанием стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5 H_2O$.

как порошкообразный образец MgC₆H₆O₇ – рентгеноаморфным (кривая 2).

На рис. 2, 3 представлены данные ДСК: исходная кристаллическая соль $MgC_6H_6O_7$ (рис. 2, кривая *I*), аморфный порошкообразный цитрат магния (рис. 2, кривая *2*), полученный обезвоживанием стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$, и стекло состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ (рис. 3). Исследование проводили в диапазоне температур от -130 до $100^{\circ}C$.

На кривой нагревания исходного кристаллического образца $MgC_6H_6O_7$ присутствуют три эффекта: первый — небольшой эндоэффект при –72.50°С, отвечающий, по-видимому, плавлению примеси неизвестного состава, второй — эндоэффект при 65.86°С — эффект обезвоживания и третий — большой эффект разложения соли при 122.86°С.

На кривой нагревания аморфного порошкообразного цитрата магния, полученного обезвоживанием стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$, присутствует только один эффект при 51.03°С (температура размягчения аморфного соединения).

Рис. 3 свидетельствует о том, что на кривой нагревания стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ фиксируется один эффект t_g (температура стеклования) = 14.12°C.

Для получения информации о строении различных форм цитрата магния были проведены исследования ИК-спектров: исходного кристаллического образца $MgC_6H_6O_7$ (рис. 4), стеклообразного образца состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ (рис. 5) и порошкообразного аморфного $MgC_6H_6O_7$, полученного обезвоживанием стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ (рис. 6).

Характер спектра кристаллического цитрата магния MgC₆H₆O₇ позволяет сделать вывод о его ионной структуре. В спектре MgC₆H₆O₇ присутствуют интенсивные полосы при 1647, 1555 и 1405, 1350 см $^{-1}$, которые могут быть отнесены к асимметричным v_{as}(COO-) и симметричным v_s(СОО-) колебаниям карбоксилатных групп СОО- соответственно [23]. Расщепление полос V_{as} и V_s вызвано неэквивалентностью карбоксилатных групп, а $\Delta(v_{as} - v_s)$ составляет 231 и 2063 см⁻¹. Величина $\Delta(v_{as} - v_s)$ в спектре кристаллического $MgC_6H_6O_7$ соответствует величине $\Delta(v_{as} - v_s)$ в спектре цитрата калия C₆H₄O₇K₃ (соединение с ионно-связанными карбоксилатными группами) и составляет 226, 202 см⁻¹, что позволяет сделать вывод о ионной форме двух карбоксилатных групп в исходном кристаллическом $MgC_6H_6O_7$ [24]. Полосы около 1289, 1264, 1237, 1200 и 1106 см⁻¹ обусловлены колебаниями δ(СОН) и ν(СОН) протонированной группы СООН. В этом же диапазоне проявляются колебания и гидроксильной группы С-ОН. Валентным колебаниям v(OH) молекул



Рис. 2. Термограммы ДСК кристаллического $MgC_6H_6O_7$ (*1*) и аморфного $MgC_6H_6O_7$ (*2*), полученного обезвоживанием стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5 H_2O$.





Рис. 3. Термограмма ДСК стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$.

воды и группы C–OH соответствует полоса с максимумом при 3218 см^{-1} [25, 26].

В ИК-спектре стекла состава $MgC_6H_6O_7$ · · 3.5H₂O все полосы уширены, что характерно для

соединений полимерного строения. Полосы валентных колебаний карбоксилатных групп $v_{as}(COO-)$ и $v_s(COO-)$ лежат около 1576 и 1391 см⁻¹ соответственно. Величина $\Delta(v_{as} - v_s) =$



Рис. 4. ИК-спектр кристаллического соединения MgC₆H₆O₇.



Рис. 5. ИК-спектр стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$.

= 185 см^{-1} в спектре стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ меньше, чем в спектре исходного кристаллического $MgC_6H_6O_7$, в котором предполагается ионная структура.

Изменение общего характера спектра стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ и снижение $\Delta(v_{as}(COO-) - v_s(COO-))$ относительно этой

разницы в спектрах ионных соединений свидетельствуют об изменении функции карбоксилата, а именно о хелатном связывании карбоксилатных групп с ионом магния. Молекулы воды в стекле состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$, по-видимому, дополняют координационную сферу Mg^{2+} до шести.

Не участвующие в координации молекулы воды, очевидно, способствуют стабилизации поли-



Рис. 6. ИК-спектр аморфного соединения MgC₆H₆O₇.

мерных цепей, образуя межмолекулярные водородные связи. Об этом свидетельствует пониженное значение валентных колебаний v(C=O) и v(OH) = 3217 см⁻¹ [26].

ИК-спектры стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ и аморфного порошкообразного $MgC_6H_6O_7$ аналогичны. Можно отметить лишь снижение интенсивности широкой полосы v(OH) с максимумом при 3217 см⁻¹, это связано с отсутствием молекул воды в составе порошка.

Таким образом, можно предположить, что строение порошкообразного аморфного $MgC_6H_6O_7$, полученного обезвоживанием стеклообразного $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$, обусловлено хелатным связыванием карбоксилатных групп с ионом магния, так же как в стеклообразном образце состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$, в отличие от ионной формы карбоксилат-групп в строении исходного кристаллического цитрата магния $MgC_6H_6O_7$ (рис. 4).

Представляет интерес изучение механизма изменения формы цитратной группы от ионной в исходном кристаллическом цитрате магния до хелатной в стекле состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ и аморфного порошкообразного $MgC_6H_6O_7$ на основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных о сильных водородных связях в строении соединений цитратов двухвалентных металлов [18, 19].

На основании анализа ИК-спектров исходного ионного кристаллического $MgC_6H_6O_7$, стекла состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ и безводного аморфного соединения $MgC_6H_6O_7$ можно сделать вывод об изменении ионной формы цитрат-иона исходного кристаллического соединения $C_6H_6MgO_7$ на хелатную в соединении $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ и аморфном $MgC_6H_6O_7$ вследствие его взаимодействия с молекулами воды при нагревании.

Таким образом, можно предположить, что при растворении в воде исходное кристаллическое ионное соединение $MgC_6H_6O_7$ диссоциирует на ионы Mg^{2+} и $C_6H_6O_7^{2-}$ с образованием гидратных оболочек из соседних молекул воды. В ходе нагревания происходит постепенная замена молекул воды в первой координационной сфере иона магния на цитрат-ионы поэтапно.

Как уже отмечалось выше, стеклообразующие составы с соотношением $MgC_6H_6O_7$: H_2O от 1 : 12 до 1 : 8, которые проходят через кристаллизацию при нагревании от температур жидкого азота до комнатной температуры, очевидно, обладают более слабыми водородными связями [6, 7], поскольку ион магния в них находится в окружении молекул воды не только в первой координационной сфере, но и частично во второй.

Составы, не кристаллизующиеся при нагревании от температур жидкого азота (составы с соотношением компонентов от 1 : 8 до 1 : 5) имеют уже более сильные водородные связи за счет вхождения в первую координационную сферу иона магния не только молекул воды, но и атомов кислорода цитрат-иона. Это приводит к качественному изменению положения цитрат-иона по отношению к иону магния, т.е. к замене ионной формы связи на хелатную, о чем свидетельствуют данные ИК-спектров. Обезвоживание стеклообразующих составов (вплоть до полного удаления воды) не приводит к разрыву образовавшихся хелатных связей цитрат-ионов с ионами магния в силу действующих в системе сильных водородных связей [18, 19].

Таким образом, исходное кристаллическое соединение $MgC_6H_6O_7$, которое является ионным, при растворении в воде в ходе нагревания благодаря возникающему в этой системе явлению стеклообразования (вследствие образования сильных водородных связей) претерпевает изменение формы цитрат-иона с ионной на хелатную.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного экспериментального исследования впервые в системе $MgC_6H_6O_7-H_2O$ обнаружено явление стеклообразования и установлены границы области стеклообразования. Синтезированы стеклообразные образцы цитратов магния.

Методами рентгенофазового анализа, ИКспектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы кристаллический цитрат магния $MgC_6H_6O_7$, стекло состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ и аморфный водорастворимый цитрат магния $MgC_6H_6O_7$.

Установлено, что кристаллическое соединение $MgC_6H_6O_7$, которое является ионным соединением, при растворении в воде в ходе нагревания благодаря возникающему в этой системе явлению стеклообразования претерпевает изменение формы цитрат-иона с ионной на хелатную.

Предложен новый способ получения аморфного цитрата магния $MgC_6H_6O_7$, который заключается в обезвоживании стеклообразного цитрата магния состава $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$ при температуре, не превышающей 40°С. Получен патент на способ получения аморфного водорастворимого цитрата магния [5].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н. И.А. Ефименко и к. х. н. И.С. Ивановой за ценные замечания, сделанные при подготовке статьи в печать.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громова О.А., Торшин И.Ю., Гришина Т.Р. // Трудный пациент. 2010. Т. 8. № 8. С. 35. Прокопович О. А., Калачева А.Г., Торшин И.Ю. и др. // Медицинский совет. 2015. № 11. С. 90. https://doi.org/10.21518/2079-701X-2015-11

- 3. Fuji KagaKu Kogyo. Pat. 1979. Japan. № O3 55108814.
- 4. Зеллер Бэри Лин, Динвуди Роберт Чарльз и др. Пат. РФ. № 2363269 // Бюл. изобр. 2009. № 22.
- 5. Кириленко И.А., Данилов В.П., Демина Л.И. Пат. РФ. 2756322. // Бюл. изобр. 2021. № 28.
- 6. *Кириленко И.А.* Водно-электролитные стеклообразующие системы. М.: Красанд, 2016. 256 с.
- Tarakanova E.G., Kirilenko I.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 573. P. 121130. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121130
- Elliott G.D., Wang S., Fuller B.J. // Cryobiology. 2017. V. 76. P. 74.

https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2017.04.004

- 9. Kostyaev A.A., Martusevich A.K., Andreev A.A. // Nauchnoe Obozrenie. Meditsinskie Nauki. 2016. № 6. P. 54.
- 10. Zinchenko A.V., Bobrova E.N. // Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukraini. 2010. № 12. P. 166.
- 11. *Tretyakov Y.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A.* Cryochemical Technology of Advanced Materials. London: Chapman & Hall, 1997. P. 320.
- 12. Polge C., Smith A.U., Parkes A.S. // Nature. 1949. V. 164. № 10. P. 666.
- Rasmussen. D.H., Mackenzie A.P. // Nature. 1968. V. 220. № 12. P. 1315.
- 14. Кириленко И.А., Винокуров А.А., Данилов В.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 903. [Kirilenko I.A., Vinokurov А.А., Danilov V.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. Р. 989]. https://doi.org/10.1134/S003602362006008X
- 15. Кочеткова Н.А., Шапошникова А.А., Хмыров А.В и др. // Научные ведомости. 2009. № 3. С. 58.
- Dakanali M., Kefalas E. T., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chem. A. 2003. V. 42. № 8. P. 2537. https://doi.org/10.1021/ic0205029
- Kefalas E.T., Dakanali M., Panagiotidis P. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 13. P. 4818. https://doi.org/10. 1021/ic050286e
- Rammohan A., Kaduk J.A. // Acta Crystallogr. 2017. V. E73. P. 227. https://doi.org/10.1107/S2056989017000743
- 19. *Kaduk J.A.* // Acta Crystallogr. 2020. V. E76. P. 1611. https://doi.org/10.1107/S2056989020011913
- 20. Angell C.A., Sare E.J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 3. P. 1058.
- 21. *Кириленко И.А., Демина Л.И.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1349.
- 22. Кириленко И.А., Демина Л.И., Данилов В.П. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1089.
- 23. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. С. 279.
- Кувшинова Т.Б., Скориков В.М., Володин В.Д., Демина Л.И. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1446. https://doi.org/10.7868/S0044457X13110123
- 25. Сильверстайн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ____ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АМИНОВ К АЦЕТОНИТРИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ *КЛОЗО*-БОРАТНЫХ АНИОНОВ [B_nH_{n - 1}NCCH₃]⁻, ГДЕ *n* = 10, 12

© 2022 г. А. В. Нелюбин^{*a*}, М. С. Соколов^{*b*}, Н. А. Селиванов^{*a*}, А. Ю. Быков^{*a*}, И. Н. Клюкин^{*a*}, А. П. Жданов^{*a*}, *, К. Ю. Жижин^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bРоссийский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

> **e-mail: zhdanov@igic.ras.ru* Поступила в редакцию 30.04.2022 г. После доработки 03.06.2022 г. Принята к публикации 04.06.2022 г.

Разработаны методы получения новых амидин-*клозо*-боратов на основе процессов нуклеофильного присоединения к нитрилиевым производным *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов бифункциональных аминов, содержащих свободные функциональные группы –NH₂, –SH. Данные производные потенциально могут выступать в роли агентов для ¹⁰B-H3T и служить стартовыми соединениями для дальнейшего получения борилированных производных методами органической химии. Структура полученных соединений подтверждена методами ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектроскопии.

Ключевые слова: клозо-додекаборатный анион, *клозо*-декаборатный анион, нитрилиевые производные, нуклеофильное присоединение, биологически активные амины **DOI:** 10.31857/S0044457X22600761

введение

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 10, 12) занимают одно из важнейших мест в современной химии [1-3]. Спектр областей применения замещенных клозо-боратов включает в себя получение новых координационных соединений, в том числе для использования в качестве катализаторов [4–7]. Высокое содержание водорода в их составе привлекает к ним интерес как к высокоэнергетическим соединениям [8–11], на их основе могут быть получены различные производные для применения в медицине [12–16]. Получение борилированных производных, содержащих активные функциональные группы, и их дальнейшая модификация являются одним из основных направлений исследований в области синтеза замещенных производных клозо-боратных анионов [17-19].

Нитрилиевые производные кластерных анионов бора хорошо зарекомендовали себя как стартовые соединения для получения продуктов с заданными свойствами в реакциях нуклеофильного присоединения к активированной нитрильной группе [20–31]. Для получения борилированных коньюгатов требуется наличие в коньюгируемых соединениях нуклеофильных фрагментов, таких как аминогруппы или гидроксильные группы, это сужает список пригодных для функционализации соединений. Решением данной проблемы может быть получение производных, содержащих свободные функциональные группы. На примере производных аминокислот была показана возможность получения борилированных производных методами пептидного синтеза [32, 33]. В настояшей работе предложен расширенный метод разработанного ранее подхода. Получение производных клозо-боратных анионов, содержащих свободную аминогруппу, позволит осуществлять их дальнейшую модификацию методами пептидного синтеза в качестве аминокомпоненты, в реакциях алкилирования и ацилирования. Производные со свободными тиогруппами также являются важными стартовыми соединениями в реакциях образования дисульфидных связей и получения тиоэфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП "Люмекс") в области 4000–600 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде тонких пленок в CH_2Cl_2 . Спектры ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³С растворов исследуемых веществ в CD_3CN или CD_2Cl_2 записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3, 96.3 и 75.5 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в ацетонитриле или метаноле записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Japan) в режиме прямого введения в диапазоне m/zот 120 до 700 Да. Напряжение детектора 1.55 кВ, напряжение ЭСИ 4.50 кВ.

Реактивы и растворители марок "х. ч." и "ос. ч." производства "Химмед" и Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Нитрилиевые производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов получали по известным методикам [26, 31].

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NHC(CH₃)HNCH₂CH₂NH₂] (Bu₄N(1a)). К раствору (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NCCH₃] (Bu₄N(1)) (0.400 г, 1 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂, охлажденному до 0°С, приливали 0.9 мл 10%-ного раствора этилендиамина в CH₂Cl₂ (15 ммоль). Температуру реакции повышали до комнатной и перемешивали раствор в течение 10 мин. Реакционную массу упаривали на роторном испарителе и перекристаллизовывали из этилового спирта. Полученный продукт высушивали в вакууме. Получено 0.444 г (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NHC(CH₃)HNCH₂CH₂NH₂] (96%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3394, 3328, 3174 v(N-H), 2474 v(B-H), 1631 v(C=N); ¹¹B-{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -0.6 (с, 1В, B(10)), -8,1 (с, 1B, B(1)), -16.9 (c, 1B, B(2)), -27.4 (c, 3B, B(4,7,8), -31.1 (c, 4B, B(3,5,6,9); ¹H MMP (CD₂Cl₂, δ, м.д.): -1.51...-1.0 (м, 9Н, В₁₀Н₉), 8.40 (с, 1Н, NH-C=NH, 6.29 (c, 1H, NH-C=NH), 4.41 (c, 2H N<u>H</u>₂), 3.53 (T, 2H, NH–C<u>H</u>₂, J = 3.5 Гц), 3.01(M, 8H, Bu_4N), 2.75 (c, 2H, $CH_2-CH_2-NH_2$), 2.02 (c, 3H, NH=C-CH₃), 1.57 (м, 8H, Bu₄N), 1.32 (м, 8H, Bu₄N), 0.92 (M, 12H, Bu₄N); ¹³C ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 166.5 (<u>C</u>=NH), 58.7 (Bu₄N), 44.0 (<u>C</u>H₂-<u>C</u>H₂), 23.7 (Bu₄N), 19.7 (Bu₄N), 18.6 (<u>CH</u>₃-C=NH), 13.2 (Bu_4N) . MS(ESI) m/z = 218.2666 (найдено для $[B_{10}H_9NHC(CH_3)HNCH_2CH_2NH_2]^-$, вычислено для {[А]-} 218.2660).

 $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NHC(CH_3)HNCH_2CH_2NH_2]$ $(Bu_4N(2a))$ получали по аналогичной методике. Из 0.425 г (1 ммоль) $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NCCH_3]$ $(Bu_4N(2))$ и 0.9 мл 10%-ного раствора этилендиамина в CH₂Cl₂ (1.5 ммоль) получено 0.431 г $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NHC(CH_3)HNCH_2CH_2NH_2]$ (89%). ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3383, 3329, 3173 v(N–H), 2489 v(B–H), 1635 v(C=N); ¹¹B–{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): -6.5 (с, 1B, B(1)), -15.2 (с, 10B, B(2–11)), -16.4 (с, 1B, B(12)); ¹H ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 2.50–0.0 (м, 11H, B₁₂H₁₁), 7.96 (с, 1H, N<u>H</u>–C=NH), 6.29 (с, 1H, NH–C=N<u>H</u>), 3.67 (т, 2H, NH–C<u>H₂</u>, J = 6.3 Ги), 3.16 (т, 2H, CH₂– C<u>H</u>₂–NH₂, J = 6.1 Гц), 3.01 (м, 8H, Bu₄N), 2.17 (с, 3H, NH=C–C<u>H₃</u>), 1.60 (м, 8H, Bu₄N), 1.35 (м, 8H, Bu₄N), 0.96 (м, 12H, Bu₄N); ¹³C ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 166.6 (<u>C</u>=NH), 59.2 (Bu₄N), 44.1 (<u>C</u>H₂–<u>C</u>H₂), 24.3 (Bu₄N), 20.2 (Bu₄N), 19.2 (<u>C</u>H₃–C=NH), 13.7 (Bu₄N). MS(ESI) m/z = 242.2990 (найдено для [B₁₂H₁₁NHC(CH₃)HNCH₂CH₂NH₂]⁻, вычислено для {[A]–} 242.3003).

(Bu_4N)[2- $B_{10}H_9NHC$ (CH_3)HNCH₂CH₂SH] (Bu_4N (1b)). Навеску 0.400 г (1 ммоль) Bu_4N (1) растворяли в 10 мл CH₂Cl₂ и добавляли 0.08 г (1.05 ммоль) NH₂CH₂CH₂SH. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, фильтровали через шприцевой фильтр и упаривали на роторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из этилового спирта и высушивали в вакууме. Получено 0.455 г (Bu_4N)[2- $B_{10}H_9NHC$ (CH₃)HNCH₂CH₂SH] (95%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3386, 3280, 3236 v(N-H), 2474 v(B-H), 2350 v(S-H), 1623 v(C=N); ¹¹B-{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): -0.5 (с, 1B, B(10)), -7.5 (c, 1B, B(1)), -17.9 (c, 1B, B(2)), -27.4 (c, 3B, B(4,7,8), -30, 4 (c, 4B, B(3,5,6,9); ¹H MP (CD₂) Cl₂, δ, м.д.): -1.51...-1.0 (м, 9H, B₁₀H₉), 8.49 (с, 1H, NH-C=NH), 6.35 (c, 1H, NH-C=NH), 3.39 (T, 2H, NH $-C\underline{H}_2$, J = 6.4 Гц), 3.06 (м, 8H, Bu_4N), 3.36 (T, 2H, CH_2-CH_2-SH , J = 6.5 Fu), 2.02 (c, 3H, NH=C-CH₃), 1.57 (M, 8H, Bu₄N), 1.35 (M, 8H, Bu₄N), 0.93 (M, 12H, Bu₄N); ¹³C ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 167.7 (<u>C</u>=NH), 59.3 (Bu₄N), 44.1 (<u>C</u>H-CH₂-SH), 34.2 (CH-<u>C</u>H₂-SH), 24.3 (Bu₄N), 20.3 (Bu_4N), 18.8 (<u>CH</u>₃-C=NH), 13.8 (Bu_4N); MS(ESI) m/z =235.2253 (найдено для [B₁₀H₉NHC(CH₃)HNCH₂CH₂SH], вычислено для {[A]-} 235.2272).

 $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NHC(CH_3)HNCH_2CH_2SH] (Bu_4N(2b))$ получали по аналогичной методике. Из 0.427 г (1 ммоль) $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NCCH_3]$ ($Bu_4N(2)$) и 0.08 г (1.05 ммоль) NH₂CH₂CH₂SH получено 0.461 г ($Bu_4N)[B_{12}H_{11}NHC(CH_3)HNCH_2CH_2SH]$ (92%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3393, 3327, 3177 v(N–H), 2493 v(B–H), 1632 v(C=N); ¹¹B–{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): -6,5 (с, 1B, B(1)), -15.2 (с, 10B, B(2–11)), -16.5 (с, 1B, B(12)); ¹H ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 2.50–0.0 (м, 11H, B₁₂H₁₁), 8.09 (с, 1H, N<u>H</u>–C=NH), 6.39 (с, 1H, NH–C=N<u>H</u>), 3.62 (т, 2H, NH–C<u>H</u>₂, J = 6.4 Гц), 3.36 (т, 2H, CH₂– С<u>H</u>₂-SH, J = 6.9 Гц), 3.01 (м, 8H, Bu₄N), 2.14 (с, 3H, NH=C-C<u>H</u>₃), 1.60 (м, 8H, Bu₄N), 1.35 (м, 8H, Bu₄N), 0.96 (м, 12H, Bu₄N); ¹³C ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 167.3 (<u>C</u>=NH), 59.3 (Bu₄N), 44.5 (<u>C</u>H-CH₂-SH), 34.3 (CH-<u>C</u>H₂-SH), 24.3 (Bu₄N), 20.3(Bu₄N), 19.3 (<u>C</u>H₃-C=NH), 13.8 (Bu₄N); MS(ESI) m/z = 259.2597(найдено для [B₁₂H₁₁NHC(CH₃)HNCH₂CH₂NH₂], вычислено для {[A]-} 259.2615).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в работе [31], процесс присоединения аминов, содержащих две различные нуклеофильные группы, протекает селективно с образованием продукта нуклеофильного присоединения по атому азота. Реакция присоединения этилендиамина и цистеамина протекает по схеме:



Данные ${}^{11}B-{}^{1}H$ ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что указанные реакции протекают при комнатной температуре. На примере реакции ацетонитрильного производного клозододекаборатного аниона с этилендиамином установлено, что использование больших избытков аминокомпоненты (>5 экв.) в присутствии следовых количеств воды снижает выход целевых продуктов за счет гидролиза исходного нитрилиевого производного с образованием продукта амидной структуры. Однако для получения целевых продуктов в виде свободных оснований по атому азота и предотвращения образования димерных продуктов необходимо использование избытка (1.5 экв.) этилендиамина. Реакция нитрилиевых производных с цистеамином также протекает в присутствии незначительного избытка амина, который может быть легко удален при перекристаллизации.

Полноту протекания реакции и строение полученных производных устанавливали с помощью мультиядерной ЯМР-спектроскопии. В ¹¹В ЯМР-спектрах производных *клозо*-декаборатного аниона сигналы от апикальных атомов бора проявляются в диапазонах –0.6...–0.5 м.д. [В(10), *I* = 1] и -8.0...-7.5 м.д. [B(1), *I* = 1], сигнал от замещенного атома бора наблюдается при -16.9... -17.9 м.д. [B(2), I = 1]. Сигналы от незамещенных экваториальных вершин борного кластера наблюдаются в сильном поле в области -27...-31 м.д. В спектре продукта присоединения цистеамина наблюдается только один сигнал от замещенного атома бора, что свидетельствует об образовании только продукта присоединения по атому азота. ¹¹В ЯМР-спектры амидинов на основе клозо-додекаборатного аниона соотносятся со спектрами известных соединений: сигналы от замешенных атомов бора лежат в области -6.5 м.д. Сигналы от незамещенных атомов бора представляют собой два синглета при -15.2 и -16.5 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 10 : 1, которые соответствуют незамещенным атомам бора В(2–11) и В(12) соответственно.

В спектрах ¹Н ЯМР производных этилендиамина наблюдаются три сигнала атомов водорода, принадлежащих амидиновым фрагментам: от протонов иминогруппы в области 6.35–6.29 м.д. и протонов аминогруппы в области 8.5–8.4 м.д., а также сигнал от протонов метильной группы ацетонитрильного заместителя в области 2.2–2.0 м.д. Положение сигналов протонов метильной группы свидетельствует о стереоселективности реакции присоединения и образовании только продуктов в виде Z-изомеров при двойной связи амидинового фрагмента [31, 34]. В спектрах ¹Н ЯМРпроизводных цистеамина амидиновый фрагмент также представлен группой из трех сигналов: протонов иминогруппы в области 6.39–6.29 м.д., протонов аминогруппы в области 8.1–7.9 м.д. и протонов метильной группы ацетонитрильного заместителя в области 2.2–2.0 м.д.

Дополнительно состав и строение полученных продуктов устанавливали методами ESI-массспектрометрии высокого разрешения. В отрицательной части масс-спектров продуктов присоединения этилендиамина присутствуют интенсивные пики, соответствующие анионам: m/z218.2666 лля аниона [B₁₀H₉NHC(CH₃)HNCH₂CH₂NH₂]⁻ и 242.2990 для аниона [B₁₂H₁₁NHC(CH₃)HNCH₂CH₂NH₂]⁻. При этом не наблюдается пиков, соответствующих анионам с дважды борилированной молекулой этилендиамина. В масс-спектрах продуктов присоединения цистеамина также отсутствуют пики, соответствующие дважды замещенному продукту и продуктам окислительной димеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эффективный метод синтеза борилированных амидинов, содержащих свободные функциональные группы. Получены четыре новых амидина со свободными амино- и тиогруппами [$B_nH_{n-1}NHC(CH_3)NHCH_2CH_2X$][–] (n = 10, 12; $X = NH_2$, SH). Подобные *клозо*-боратсодержащие продукты могут быть использованы для дальнейшего коньюгирования с различными векторными группами для получения новых агентов для борнейтронозахватной терапии, в том числе методами пептидного синтеза или нуклеофильного замещения с образованием тиоэфиров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-10292).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Novikov A.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 8. P. 4190. https://doi.org/10.3390/ijms23084190
- Druzina A.A., Grammatikova N.E., Zhidkova O.B. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 9. P. 2920. https://doi.org/10.3390/molecules27092920
- Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Korolenko S. et al. // SSRN Electronic J. 2022. https://doi.org/10.2139/ssrn.4078260
- Zhao X., Fu Y., Yao C. et al. // ChemCatChem. 2019. V. 11. № 9. P. 2362. https://doi.org/10.1002/cctc.201900281
- Wang Z., Wang Z., Ma X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 60. P. 30750. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.196
- 6. *Wang L., Sun W., Duttwyler S. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 299. № March. P. 122167. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122167
- Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 566. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047
- Rao M.H., Muralidharan K. // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062
- 9. *Derdziuk J., Malinowski P.J., Jaroń T.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 49. P. 27030. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.158
- 10. *Hagemann H.* // Molecules. 2021. V. 26. № 24. P. 7425. https://doi.org/10.3390/molecules26247425
- Sharon P., Afri M., Mitlin S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055
- Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364. https://doi.org/10.1002/chem.201801602
- Różycka D., Leśnikowski Z.J., Olejniczak A.B. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 881. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.11.037
- 14. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4
- Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y. et al. // Talanta. 2022. V. 241. P. 123239. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. https://doi.org/10.1134/S0036023622010028
- 17. *Koganei H., Tachikawa S., El-Zaria M.E. et al.* // New J. Chem. 2015. V. 39. № 8. P. 6388. https://doi.org/10.1039/C5NJ00856E
- Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al. // Molecules. 2018.
 V. 23. № 12. P. 3137. https://doi.org/10.3390/molecules23123137
- Ishii S., Sato S., Asami H. et al. // Org. Biomol. Chem. 2019. V. 17. № 22. P. 5496. https://doi.org/10.1039/C9OB00584F
- Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 6. P. 847. https://doi.org/10.1134/S003602361106026X

- 21. *Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al.* // Organometallics. 2013. V. 32. № 21. P. 6576. https://doi.org/10.1021/om400892x
- 22. Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. № 20. P. 3612. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00678
- Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Yu. et al. // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 176. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035
- Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 841. https://doi.org/10.1134/S0036023619070180
- 25. Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 838. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038
- 26. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. https://doi.org/10.3390/molecules26010248
- 27. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. V. 194. № 10. P. 983.

https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312

- 28. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Suponitsky K.Y. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 22. P. 17958. https://doi.org/10.1039/c8nj04192j
- 29. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Anisimov A.A. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 174. P. 114170. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114170
- 30. Bogdanova E.V., Stogniy M.Y., Chekulaeva L.A. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 37. P. 15836. https://doi.org/10.1039/d0nj03017a
- Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. https://doi.org/10.3390/ijms222413391
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1750. https://doi.org/10.1134/S0036023619140043
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1499. https://doi.org/10.1134/S003602361912012X
- Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051. https://doi.org/10.1039/D1DT04174F

1566

____ КООРДИНАЦИОННЫЕ __ СОЕДИНЕНИЯ ___

УДК 547.979.733

СИНТЕЗ *ТРАНС*-ЗАМЕЩЕННЫХ КАТИОННЫХ ПОРФИНАТОВ ЦИНКА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ

© 2022 г. К. А. Жданова^{*a*, *}, И. О. Савельева^{*a*}, А. Ю. Усанев^{*a*}, М. Н. Усачев^{*a*}, Т. А. Шмиголь^{*b*}, М. А. Градова^{*c*}, Н. А. Брагина^{*a*}

^aМИРЭА — Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия ^bРоссийский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, ул. Островитянова, 1, стр. 6, Москва, 117997 Россия ^cФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: zhdanova_k@mirea.ru

> Поступила в редакцию 12.04.2022 г. После доработки 24.05.2022 г. Принята к публикации 27.05.2022 г.

Предложен подход к получению новых катионных порфиринов типа *mpaнc*-ABAB и их комплексов с Zn(II). Продукты реакций на всех стадиях синтеза исследованы с помощью мультиядерной спектроскопии ЯМР, ЭСП, ESI масс-спектрометрии и масс-спектров высокого разрешения. Изучены фотофизические свойства полученных соединений, а также антимикробная фотодинамическая активность по отношению к бактериям *S. aureus*. Показано эффективное ингибирование роста/размножения бактерий в диапазоне концентраций от 2×10^{-6} до 1×10^{-5} моль/л.

Ключевые слова: катионные *мезо*-арилпорфирины, фотодинамическая терапия, комплекс Zn(II) **DOI:** 10.31857/S0044457X2260075X

введение

Порфирины являются особым классом гетероциклических азотсодержащих соединений, которые в настоящее время нашли применение в ряде таких областей, как катализ, полупроводники, материалы для электроники, медицина [1-5]. Особое значение приобрело использование порфиринов в качестве фотосенсибилизаторов (ΦC) для фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных новообразований и фотодинамической инактивации различных микроорганизмов [6, 7]. Молекулярный механизм фотодинамического действия основан на образовании активных форм кислорода фотосенсибилизатором при взаимодействии с источником света и кислородом, растворенным в клетках [8, 9]. В последнее десятилетие интерес к антимикробной фотодинамической терапии как к методу лечения инфекционных заболеваний значительно увеличился. Это вызвано тем, что широкое применение антибиотиков привело к развитию устойчивости патогенных организмов к противомикробным препаратам, что представляет серьезную проблему для общественного здравоохранения [10, 11].

 ΦC на основе катионных порфиринов, имеюших олин или более положительных зарядов, показали свою эффективность в инактивации вирусов, бактерий и грибков [12-15]. Установлено, что наличие положительного заряда способствует сильному электростатическому взаимодействию тетрапиррольного макроцикла с отрицательно заряженными участками на поверхности бактерий, что повышает эффективность фотоинактивации последних [16-18]. Главными преимуществами использования порфиринов в качестве ФС для ФДТ являются их ароматическая стабильность, эффективное поглощение света в видимой области, высокий выход синглетного кислорода ¹О₂, легкость функциональной модификации и структурное разнообразие, длительное время жизни триплетного состояния и минимальная темновая токсичность [18].

Природа и количество катионных заместителей, наличие ионов металлов оказывают влияние на оптические и фотофизические свойства, а также в значительной мере влияют на степень гидрофобности исходного соединения [19].

Цель работы – синтез и изучение антибактериальной фотодинамической активности сим-

метричных катионных *мез*о-арилпорфиринов типа *транс*-ABAB. В работе приведен анализ влияния структуры соединений на их фотохимическую и антимикробную активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В работе использовали коммерческие реагенты аналитической чистоты фирмы Sigma-Aldrich, силикагель для колоночной хроматографии (Macherey-Nagel), пластины для TCX, покрытые силикагелем 60 F254 (Macherey-Nagel). Также применяли органические растворители отечественного производства (ООО "Химмед Синтез"): хлористый метилен (х. ч.), гексан (х. ч.), этилацетат (х. ч.), метанол (х. ч.), этанол (х. ч.), очищенные по стандартным методикам.

Спектры ЯМР (¹Н и ¹³С) растворов исследуемых веществ в CDCl₃ (CD₃OD) записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

MALDI масс-спектры регистрировали на Bruker autoflex speed time-of-flight (TOF) массспектрометре (Bruker Daltonics Inc., Германия), оснащенном твердотельным УФ-лазером с $\lambda =$ = 355 нм (частота 1 кГц, 1000 импульсов для каждого образца) и рефлектроном, в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Для регистрации масс-спектров MALDI использовали стальную мишень MTP 384 ground steel (Bruker Daltonics Inc., Германия).

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) и масс-спектрометрию высокого разрешения (МСВР) проводили на ультравысокоэффективной жидкостной хроматографической системе Vanquish, сопряженной с гибридным массспектрометром высокого разрешения Q-Exactive HF-Х при ионизации электроспреем. Хроматографическое разделение осуществляли на обращеннофазовой колонке Hypersil Gold C8 длиной 50 мм с внутренним диаметром 2.1 мм, диаметром частиц сорбента 1.9 мкм (Thermo Scientific, Германия, каталожный номер № 10238700). В качестве компонента А подвижной фазы использовали деионизированную воду Milli Q с удельным сопротивлением 18.2 Ом/см. В качестве компонента Б подвижной фазы использовали изопропиловый спирт для ВЭЖХ (Scharlau, Испания, каталожный номер № 603-117-00-0). Объемная скорость потока подвижной фазы 0.25 мл/мин. Температура колонки 40°С. Объем аликвоты, наносимой на колонку, 3 мкл. Режим элюирования градиентный. Градиент изменения состава подвижной фазы: 0.0-1.0 мин – компонент Б, 5%; 1.0-12.0 мин –

линейное увеличение компонента Б до 95%; 12.0-14.0 мин – компонент Б, 95%; 14.0–14.1 мин – ступенчатое снижение копонента Б до 5%; 14.1-15.0 мин – компонент Б, 5%. Условия ионизации: напряжение на распыляющем капилляре ±4.0 кВ (в зависимости от полярности); расход распыляюшего газа 35 у.е.; расход вспомогательного газа 15 у.е.; расход осушающего газа 5 у.е.; температура распыляющего капилляра 200°С; температура входного капилляра масс-спектрометра 350°С; температура вспомогательного газа 200°С; напряжение на входной линзе ионной оптики 50 В. Электронные спектры были записаны на спектрофотометре TermoSpectronic Helios Alpha или HACH DR-4000V в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см, стационарные спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent) или Perkin Elmer LS-50. Длина волны возбуждения соответствовала максимуму поглощения в полосе Соре.

Фотохимические эксперименты, в том числе оценку фотостабильности, проводили при облучении насыщенных воздухом спиртовых растворов порфиринов в кварцевых кюветах. В качестве источника освещения использовали осветительную систему, состоящую из галогенной лампы мощностью 150 Вт, трехлинзового сферического конденсора с отражателем, тепловым и УФ-фильтрами и светофильтра ЖС-16, пропускающего свет с $\lambda \ge 500$ нм. Мощность светового потока составляла 10 мВт/см².

Эффективность фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в растворах порфиринов оценивали по динамике снижения оптической плотности в полосе поглощения селективного акцептора ¹О₂ – 1,3-дифенилизобензофурана (DPBF) при 415 нм, который добавляли к раствору порфирина в этаноле непосредственно перед началом облучения ($C_{\text{DPBF}} = 0.1$ мМ). Во всех фотохимических экспериментах концентрацию порфиринов поддерживали на уровне 1.5 мкМ, при этом оптическая плотность растворов в области Q-полос поглощения не превышала 0.05 с целью минимизации эффекта светового фильтра. Расчеты квантового выхода синглетного кислорода (Φ_{Δ}) проводили по методике [18, 19] с использованием TPP ($\Phi_{\Delta} = 0.73$) и ZnTPP ($\Phi_{\Delta} =$ = 0.94) [18] в качестве стандартов.

Биологические исследования. Объектом изучения служил штамм 78 *Staphylococcus aureus* (*Sa*78), полученный из коллекции микроорганизмов ФГБУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи Минздравсоцразвития России. Исследования проводили на экспериментальной установке на основе непрерывного светоизлучающего диода с длиной волны 420 нм. Интенсивность излучения составляла 3.9 мВт/см², экспозиции – 5, 10, 20, 40 мин (дозы облучения 1.2, 2.3, 4.7, 9.4 Дж/см² соответствен-

но). S. aureus инкубировали в течение 12 ч при 37°С в питательном бульоне Brain Heart Infusion (Difco, США), разводили в фосфатно-солевом буфере до достижения оптической плотности (D_{600}) , равной 1, что соответствует концентрации 109 КОЕ/мл. Бактериальную суспензию (1 мл) дважды отмывали центрифугированием в стерильной дистиллированной воде (7000 об./мин, 3 мин) и ресуспендировали в 10 мл стерильной дистиллированной воды. До облучения суспензии клеток инкубировали с ФС в течение 10 мин в темноте при комнатной температуре. После облучения делали серию десятикратных разведений проб на агаризованной среде ГРМ-1 (Оболенск, Россия) и разливали в чашки Петри. Облученные и контрольные пробы инкубировали в термостате при 37°С. Учет результатов осуществляли путем подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ) через 24 ч после инкубации при 37°С. В качестве контроля принимали значения колониеобразующей способности бактерий, не подвергавшихся облучению и не обработанных ФС. Бактерицидный эффект определяли как соотношение выживших бактерий в опыте и в контроле.

Ди(1*H*-пиррол-2-ил)метан (1). Смесь 0.66 г (22 ммоль) параформа в 154 мл (2.21 ммоль) пиррола перемешивали в течение 10 мин в атмосфере аргона, затем смесь нагревали до 55°С и добавляли 0.49 г (22.12 ммоль) InCl₃. Реакционную массу перемешивали при нагревании в течение 7 ч, затем остужали и добавляли 0.49 г (12.25 ммоль) NaOH. Смесь концентрировали в вакууме. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле G 60. Элюировали системой хлороформ : гексан = 1 : 1. Выход 108.1 мг (67%). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 7.78 (с, 2H), 6.64 (м, 2H), 6.16 (дд, J = 5.8, 2.8 Гц, 2H), 6.05 (м, 2H), 3.96 (с, 2H). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 129.01, 117.25, 108.30, 106.36, 26.38.

4-(4-Бромбутокси)-3-метоксибензальдегид (2). Краствору 2 г (13 ммоль) ванилина и 3.37 г (15.6 ммоль) 1,4-дибромбутана в 20 мл ацетона добавляли при перемешивании 2.15 г (15.6 ммоль) К₂СО₃ и кипятили в течение 8 ч. Экстрагировали в системе хлороформ-вода. Для очистки вещества реакционную массу подвергали колоночной хроматографии на силикагеле G 60. Элюировали системой хлороформ : этилацетат = 125 : 1. Сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 2.8 г (75%). ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 2.06 (4H, м, CH₂–CH₂), 3.50 (2H, т, J = 6.1 Гц, CH₂Br), 3.91 (3H, c, OC<u>H₃</u>), 4.13 (2H, т, J = 5.6 Гц, OCH₂), 6.96 (1H, д, J = 8.1 Гц, 5-(ArH)), 7.41 (1H, μ , $J = 3.2 \Gamma \mu$, 6-(ArH)), 7.44 (1H, c, 2-(ArH)), 9.84 (1H, c, CHO).

5,15-Ди(4-(4-бромбутокси)-3-метоксифенил)пор фирин (3а). В 100 мл хлористого метилена растворяли 0.146 г (1 ммоль) дипирролилметана и 0.287 г

(1 ммоль) бензальдегида 2. Реакционную массу насыщали инертным газом при перемешивании в течение 15 мин, после чего добавляли 74.5 мкл (1 ммоль) трифторуксусной кислоты. Раствор перемешивали 1 ч 40 мин в токе инертного газа при комнатной температуре в темноте, затем добавляли 227 мг (1 ммоль) DDO и продолжали перемешивание еще 2 ч. Реакционную массу концентрировали в вакууме, экстрагировали в системе хлористый метилен/вода с добавлением водного раствора аммиака. Целевой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле G 60, элюировали системой хлористый метилен : триэтиламин = 100 : 0.1. Выход 135 мг (32.8%). ЭСП (λ, нм, lgε): 411 (5.33), 505 (4.16), 541 (3.87), 577 (3.80), 630 (3.54). ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6, δ, м.д.): 10.34 (с, 2Н, мезо-10, 20), 9.42 (д, J = 4.6 Гц, 4Н, Н3, Н7, Н13, Н17), 9.18 (д, *J* = 5.6 Гц, 4Н, Н2, Н8, Н14, Н18), 9.13 (д, J = 4.6 Гц, 4Н), 8.71 (т, J = = 7.8 Гц, 2H), 8.29 (t, J = 7.0 Гц, 4H), 7.77 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.46 (μ , $J = 8.1 \Gamma \mu$, 2H), 4.89 (t, $J = 7.0 \Gamma \mu$, 4H), 4.36 (т, 4Н), 3.96 (с, 6Н), 2.40–2.23 (м, 4Н), 1.96 (м, 4H), -3.20 (с, 2H). По данным MCBP рассчитано для $C_{42}H_{40}Br_2N_4O_4$, вычислено для $C_{42}H_{40}Br_2N_4O_4$ 823.1489 [M + H]⁺.

Комплекс Zn(II)5,15-ди(4-(4-бромбутокси)-3-метоксифенил)порфирина (3b). К 30 мг (0.036 ммоль) порфирина 3а в 5 мл хлороформа добавляли 118 мг (0.54 ммоль) ацетата цинка дигидрата в 5 мл метанола. Реакционную смесь кипятили в течение 24 ч. О завершении реакции судили по данным спектрофотометрического анализа. Реакционную массу экстрагировали в системе хлороформ—вода. Продукт сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 31 мг (99%). ЭСП (λ , нм, lgɛ): 411 (5.28), 537 (4.07), 572 (3.56). $C_{42}H_{38}Br_2N_4O_4Zn$, [M + H]⁺ = 885.0624.

5,15-Ди(4-(4-пиридилбутокси)-3-метоксифенил)порфирин дибромид (4а). Порфирин 3а (50 мг, 0.061 ммоль) растворяли в 4 мл пиридина. Реакция протекала при кипячении в течение 8 ч. Полученный осадок отфильтровывали и очищали с помощью перекристаллизации из диэтилового эфира в метаноле. Выход 51 мг (85%). ЭСП (λ , нм, $\lg \epsilon$): 413 (5.47), 506 (4.28), 543 (4.01), 581 (3.80), 634 (3.58). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 10.66 (с, 2Н), 9.70 (д, J = 4.7 Гц, 4Н), 9.34 (д, J = 5.6 Гц, 4Н), 9.17 (д, J = 4.7 Гц, 4H), 8.74 (т, J = 7.8 Гц, 2H), 8.39-8.27 (м, 4Н), 7.97 (с, 2Н), 7.81 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.50 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 4.93 (т, J = 7.3 Гц, 4H), 4.40 (т, *J* = 6.0 Гц, 4Н), 4.00 (с, 6Н), 2.43–2.27 (м, 4H), 2.08–1.93 (M, 4H), J = 3.16 (c, 2H). ¹³C MMP (75 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 148.91, 148.49, 147.69, 146.56, 145.87, 145.59, 134.05, 133.38, 131.79, 129.17, 128.53, 119.79, 119.56, 112.76, 106.57, 69.00, 61.56, $56.84, 29.08, 26.25. [M - 2Br]^+ = 824.2604.$

Комплекс Zn(II)5,15-ди(4-(4-пиридилбутокси)-3-метоксифенил)порфирина дибромида (4b). Металлокомплекс 3b (50 мг, 0.056 ммоль) растворяли в 4 мл пиридина. Реакция протекала при кипячении в течение 8 ч. Полученный осадок отфильтровывали и очищали с помощью перекристаллизации из диэтилового эфира в метаноле. Выход 52 мг (89%). ЭСП (λ, нм, lgε): 419 (5.62), 548 (4.25), 586 (3.70). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО, б, м.д.): 10.39 (с, 2Н), 9.54 (д, J=4.5 Гц, 4Н), 9.33 (д, J=5.7 Гц, 4H), 9.07 (μ , $J = 4.4 \Gamma \mu$, 4H), 8.75 (τ , $J = 7.8 \Gamma \mu$, 2H), 8.39-8.26 (м, 4Н), 7.88 (с, 2Н), 7.77 (д, 2Н), 7.46 (д, $J = 8.2 \Gamma_{\text{II}}, 2\text{H}, 4.93 (\text{T}, J = 7.1 \Gamma_{\text{II}}, 4\text{H}), 4.40 (\text{T}, J = 7.1 \Gamma_{\text{II}}, 4\text{H})$ 5.9 Гц, 4Н), 3.98 (д, J = 1.8 Гц, 6Н), 2.45-2.25 (м, 4H), 2.09–1.93 (м, 4H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 150.43, 149.77, 148.49, 147.98, 146.57, 145.88, 136.28, 132.85, 132.69, 129.18, 124.81, 119.77, 119.73, 112.34, 106.81, 69.03, 61.60, 56.79, 29.11, 26.28. $[M - 2Br]^+ = 885.3000$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка новых ФС с повышенной селективностью и биодоступностью является путем к развитию метода фотодинамической инактивации различных микроорганизмов [20–22]. В связи с этим в данной работе был разработан подход к синтезу катионных порфиринов с дополнительными гидрофильными метоксигруппами на периферии макроцикла, способствующими повышению амфифильных свойств порфиринов.

Ранее нами был предложен подход к получению катионных *мезо*-арилпорфиринов типа A4, согласно которому предварительно получают ωбромзамещенные бензальдегиды для реакции монопиррольной конденсации, а далее полученные бромзамещенные порфирины кватернизуют в пиридине [23, 24]. Подобный подход был применен нами для получения новых *транс*-АВАВ порфиринов и их комплексов Zn(II), содержащих пиридиниевые заместители на периферии макроцикла. Целевые *транс*-А2В2 порфирины могут быть получены реакцией конденсации дипирролилметанов и соответствующих бензальдегидов в условиях, предложенных авторами [25]. Нами также было решено использовать данный подход, предварительно получив исходные реагенты.

Дипирролилметан **1** получали по методу [26] с использованием трихлорида индия с выходом 67%, бензальдегид – реакцией алкилирования 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида соответствующим дибромалканом в присутствии К₂CO₃ в ацетоне при кипячении в течение 8 ч с выходом 75%. Соединение За получали конденсацией дипирролилметана 1 и бензальдегида 2 в стехиометрических соотношениях в хлористом метилене в инертной атмосфере аргона. В качестве катализатора использовали TFA, а в качестве окислителя – DDQ. Далее реакция протекала в течение 2 ч на воздухе (схема 1). Образование порфиринов было подтверждено данными электронной спектроскопии. В электронном спектре на границе УФ- и видимой области в районе 415 нм находилась полоса Соре, в видимой области спектра (517-650 нм) присутствовали также четыре полосы поглощения, что свидетельствовало об образовании порфириновой системы.



ii – DDQ; *iii* – ZnOAc₂ для **3b**, CH₂Cl₂/CH₃OH; *iv* – Py, *t*, °C.



Рис. 1. Масс-хроматограмма и масс-спектр **3a** при регистрации положительно заряженных ионов $[M + H]^+ = 823.1489$.

Целевой порфирин **3a** выделяли колоночной хроматографией. На рис. 1 представлены массхроматограмма и масс-спектр соединения **3a** при регистрации положительно заряженных ионов. В спектре ¹Н ЯМР наблюдаются сигналы синглета при 10.33 м.д., соответствующего двум протонам незамещенного *мезо*-положения, а также два дублета при 9.42 и 9.18 м.д., соответствующие СНпиррольным протонам с интегральной интенсивностью (4 : 4), свидетельствующие о наличии симметричной порфириновой системы.

Металлокомплекс **3b** получали взаимодействием 1 экв. свободного основания порфирина **3a** с 15 экв. ацетата цинка (схема 1). Для получения комплекса с цинком **3b** реакцию проводили при кипячении в течение 24 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли по данным спектрофотометрического анализа. Продукт выделяли из реакционной смеси при помощи экстракции в системе хлористый метилен-вода.

Целевые катионные производные порфиринов 4a, 4b получали реакцией кватернизации пиридина (схема 1). Для этого соединения 3a, 3b [21] кипятили в пиридине в течение 8 ч. Продукты реакции очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира в метаноле. Индивидуальность и химическую структуру полученных соединений 3, 4a, 4b подтверждали данными TCX, ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии и ESI масс-спектрометрии. В ¹Н ЯМР-спектре соединений **4a**, **4b** наблюдаются сигналы синглета при 10.63 м.д., соответствующего двум протонам незамещенного *мезо*положения, два дублета при 9.32 и 9.14 м.д., соответствующие СН-пиррольным протонам с интегральной интенсивностью (4 : 4), свидетельствующие о наличии симметричной порфириновой системы, а также три сигнала пиридиниевых групп (9.66, 8.71, 8.27 м.д.) (рис. S7-8, S11-12).

Спектральные параметры и фотофизические свойства полученных катионных порфиринов приведены в табл. 1. Так, в спектре поглощения 4а имеется пять полос: интенсивная полоса Соре в области 420 нм и четыре менее интенсивные Ополосы. Исследуемые соединения относятся к этио-типу, интенсивности Q-полос: $\varepsilon I > \varepsilon II > \varepsilon III >$ > єІV. Для цинкового металлокомплекса 4b характерно наличие трех полос поглошения, а также батохромный сдвиг полос на 6 нм [27]. Спектры флуоресценции показаны на рис. S17. При возбуждении в полосу Соре или любую из *Q*-полос полученные спектры испускания были идентичны. Квантовые выходы флуоресценции были измерены по сравнению с ТФП (возбуждение 513 нм) в толуоле.

Высокая эффективность комплекса **4b** в генерации синглетного кислорода приводит к аутосенсибилизации и, как следствие, к низкой фотостабильности данного металлокомплекса. Средняя скорость фотообесцвечивания в этаноле

№			$\lambda_{\rm max}/{ m lg}\epsilon^a$	λ.m. HM	$\Phi_{\Gamma}{}^{b}$	$\Phi_{\lambda}{}^{c}$		
соединения	Cope	<i>Q</i> 1	<i>Q</i> 2	<i>Q</i> 3	<i>Q</i> 4	em	- F	- Δ
4 a	413 (5.47)	506 (4.28)	543 (4.01)	581 (3.80)	634 (3.58)	640, 701	0.11	0.78
4 b	419 (5.62)	_	548 (4.25)	586 (3.70)	—	596, 645	0.02	0.65

Таблица 1. Фотофизические свойства соединений 4а, 4b в среде ДМФА при 298 К

 ${}^{a}\epsilon$ – коэффициент экстинкции.

 ${}^{b}\Phi_{F}-$ квантовые выходы флуоресценции определены по сравнению со стандартом — Т $\Phi\Pi$ в толуоле ($\Phi_{F}=0.11$).

^сФ_Д – квантовый выход синглетного кислорода в этаноле.

составляет 3%/мин при облучении видимым светом с $\lambda > 500$ нм и мощностью 10 мВт/см². Аналогичное значение для свободного лиганда **4a** составляет всего 0.25%/мин (рис. 2).

Биологические испытания. Для целевых катионных порфиринов 4а и 4b было проведено исследование светоиндуцированной активности по отношению к штамму *Staphylococcus aureus* 78, в результате которого выявлено, что цинковый комплекс **4b** оказывает антибактериальное воздействие во всем тестируемом диапазоне концентраций при минимальной дозе облучения 2.3 Дж/см² по сравнению с **4a**, показавшим меньшую эффективность даже при максимальной дозе облучения. На рис. За показано изменение численности (КОЕ, %) *S. aureus* 78 при фотодинамической инактивации веществами **4a** и **4b** относительно выживших бактерий в контроле.



Рис. 2. Кинетические кривые фотообесцвечивания соединений **4a** и **4b** в этаноле (а) и фотосенсибилизированного окисления DPBF синглетным кислородом в присутствии соединений **4a** и **4b** (б).



Рис. 3. Фотоинактивация *Staphylococcus aureus* 78 (КОЕ/мл × 10⁸) при фотодинамической инактивации комплексов **4a** (а) и **4b** (б) относительно выживших бактерий в контроле при облучении светодиодом с длиной волны 420 нм.

Несмотря на то, что ранее нами была показана большая эффективность для незамещенных порфиринов [21, 22], в данной работе эффективность металлокомплексов оказалась выше (рис. 36). В первую очередь это явление связано с растворимостью целевых соединений. Так, соединение 4b лучше растворяется в водной среде в исследуемом диапазоне концентраций по сравнению с 4а, что также согласуется с полученными данными по фотохимической активности целевых соединений. Следует отметить, что незамещенный метиленовый мостик при атомах Н10, Н20 порфиринового кольца приводит к большей гидрофобности транс-5,15-дизамещенных порфиринов по сравнению с тетрафенилзамещенными порфиринами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые катионные 5,15-дизамещенные порфирины. Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами анализа, изучены их фотофизические свойства. В экспериментах по инактивации бактерий *in vitro* установлено, что цинковый комплекс **4b** эффективно ингибирует рост грамположительных бактерий *S. aureus* в суспензии при световом облучении ($J = 2.3 \text{ Дж/см}^2$) в диапазоне концентраций от 2×10^{-6} до 1×10^{-5} М. В тех же условиях в случае порфирина **4a** наблюдается гораздо менее выраженный эффект: через 40 мин облучения фотоинактивация бактерий составляет 70–90%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00286).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы включают спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ЭСП, МСВР, хроматограммы, флуоресценцию полученных соединений (рис. S1–S17).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Zhang Y., Ren K., Wang L. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2022. V. 33. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.06.013
- Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J. // Dyes Pigm. 2021. V. 188. P. 109136. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109136
- Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyurin D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 276. https://doi.org/10.1134/S0036023622030160
- Birin K.P., Abdulaeva I.A., Polivanovskaya D.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 193. https://doi.org/10.1134/S0036023621020029

- 5. *Motorina E.V., Lomova T.N., Mozhzhukhina E.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1538. https://doi.org/10.1134/S0036023619120106
- Abrahamse H., Hamblin M.R. // Biochem. J. 2016. V. 473. № 4. P. 347. https://doi.org/10.1042/BJ20150942
- Sengupta D., Rai M., Mazumdar Z.H. et al. // Bioorg. Med. Chem. Let. 2022. V. 65. P. 128699. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2022.128699
- Hamblin M.R., Hasan T.J. // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. V. 3. P. 436. https://doi.org/10.1039/b311900a
- Jiang L., Gan C.R.R., Gao J. // Small. 2016. V. 12. № 27. P. 3609. https://doi.org/10.1002/smll.201600327
- 10. *O'Neill J.* Antimicrobial resistance: tackling a crisis for the health and wealth of nations. Review on Antimicrobial Resistance, 2014.
- Soni K., Km J., Chandra H. et al. // Bioresour. Technol. 2022. P. 101080. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101080
- 12. *Lin Y., Zhou T., Bai R. et al.* // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2020. V. 35. № 1. P. 1080. https://doi.org/10.1080/14756366.2020.1755669
- Zhdanova K.A., Savelyeva I.O., Ezhov A.V. et al. // Pharmaceuticals. 2021. V. 14. P. 242. https://doi.org/10.3390/ph14030242
- Caruso E., Cerbara M., Malacarne M.C. et al. // J. Photochem. Photobiol. B. 2019. V. 195. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.04.010
- 15. *Mora S.J., Cormick M.P., Milanesio M.E. et al.* // Dyes Pigm. 2010. V. 87. № 3. P. 234. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.04.001
- Caruso E., Malacarne M.C., Banfi S. // J. Photochem. Photobiol. B. 2019. V. 197. P. 111548. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111548

- Xuan W., Huang L., Wang Y. et al. // J. Biophotonics. 2019. V. 12. P. 201800318. https://doi.org/10.1002/jbio.201800318
- Amos-Tautua B., Songca S., Oluwafemi O. // Molecules. 2019. V. 24. P. 245. https://doi.org/10.3390/molecules24132456
- 19. Jelovica M., Grbčić P., Mušković M. // ChemMed-Chem. 2018. V. 13. № 4. P. 360. https://doi.org/10.1002/cmdc.201700748
- 20. Spiller W., Kliesch H., Wöhrle D. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanine. 1998. V. 2. P. 145. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199803/04)2: 2<145::AID-JPP60>3.0.CO;2-2
- Ahmad S., Yadav K.K., Narang U. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 36090. https://doi.org/10.1039/C6RA03489F
- Malatesti N., Muniti I., Jurak I. // Biophys. Rev. 2017. V. 9. № 2. P. 149. https://doi.org/10.1007/s12551-017-0257-7
- Savelyeva I.O., Bortnevskaya Yu.S., Usanev A.Yu. et al. // Macroheterocycles. 2021. V. 14. № 2. P. 140. https://doi.org/10.6060/mhc210130z
- 24. Zhdanova K.A., Savelyeva I.O., Ignatova A.A. et al. // Dyes Pigm. 2020. V. 181. P. 108561. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108561
- Littler B.J., Ciringh Y., Lindsey J.S. // J. Org. Chem. 1999. V. 6. P. 2864. https://doi.org/10.1021/jo9824520
- 26. Frost J., Huber S.M., Breitenlechner S. et al. // Angew. Chem. 2015. V. 54. № 2. P. 691. https://doi.org/10.1002/anie.201409224
- Ermilov E.A., Sebastian T., Werncke T. et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 328. P. 428. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.07.040

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ____ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.786:546.723:546.171.8

КООРДИНАЦИЯ АЗИДА К ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМ: СИНТЕЗ $(Bu_4N)_{4,3}K_{0.7}[PW_{11}O_{39}Fe^{III}N_3] \cdot 2.5H_2O$

© 2022 г. В. С. Коренев^{а,} *, П. А. Абрамов^а, М. Н. Соколов^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: wkorenev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2022 г. После доработки 11.05.2022 г. Принята к публикации 27.05.2022 г.

Новый полиоксометаллатный комплекс железа (Bu₄N)_{4.3}K_{0.7}[PW₁₁O₃₉Fe^{III}N₃] · 2.5H₂O (1) получен с выходом 50% при взаимодействии K₇[PW₁₁O₃₉] · 14H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O и NaN₃ с последующим добавлением Bu₄NBr. Соединение охарактеризовано с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии, колебательной спектроскопии. Параметры кристаллической структуры 1 определены методом PCA на монокристаллах. Сингония кубическая, пр. гр. $I\overline{1}3m$, a = 17.82(1) Å, что является типичным для солей анионов Кеггина с сильно разупорядоченными катионами Bu₄N⁺.

Ключевые слова: полиоксометаллаты, вольфраматы, комплексы железа, азидные комплексы **DOI:** 10.31857/S0044457X22100324

ВВЕДЕНИЕ

Азидные комплексы переходных металлов вызывают интерес в связи с их способностью вступать в реакции циклоприсоединения по кратным связям с образованием триазолатных и тетразолатных комплексов [1–6]. Азидные комплексы железа(III) в таких реакциях обладают высокой реакционной способностью, например, при взаимодействии Na(NMe₄)₂[Fe(N₃)₆] с C₆H₅CN образуется комплекс с 5-фенилтетразолатными лигандами, разложение которого дает 5-фенилтетразол с высоким выходом (81% в расчете на бензонитрил) [7]. Термические и фотохимические реакции азидных комплексов переходных металлов используются также для генерации нитридных комплексов металлов в высоких степенях окисления путем отщепления азота и двухэлектронного восстановления образующегося in situ нитренового лиганда. Особенно интересны нитридокомплексы высоковалентного железа, которые могут быть вовлечены в процессы каталитической активации диазота [8]. Также показано, что Fe(V) и Fe(VI) при координации нитридного лиганда могут быть стабилизированы макроциклическими лигандами, такими как порфирины [9] или производные циклама [10]. Полученные нитридные комплексы далее могут претерпевать различные необычные превращения, такие как образование нитрозильного комплекса путем присоединения синглетного кислорода [11], а

также участвовать в реакциях активации связи С-Н [12].

Монолакунарные гетерополианионы co структурой Кеггина типа [XW₁₁O₃₉]^{*n*-} давно рассматриваются как неорганические макрошиклические лиганды, обладающие рядом аналогий с порфиринами. Можно ожидать, что ионы железа при координации такими анионами также будут стабилизироваться в четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии в виде $[XW_{11}O_{39}FeN]^{n-}$, которые могут быть генерированы из соответствующих азидных комплексов. Известно, что гетерополиоксовольфрамат-анионы типа [XW₁₁O₃₉ML]ⁿ⁻ способны активировать координированный лиганд L, тем самым повышая его реакционную способность [13, 14]. Недавно нами было показано, что азидный лиганд и ацетонитрил в координационной сфере Ru(III), координированного к монолакунарному аниону Кеггина $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, с легкостью вступают в реакцию циклоприсоединения с образованием тетразолатного комплекса [PW₁₁O₃₉Ru^{III}(N₄HC-CH₃)]⁴⁻ [15]. До настоящего времени азидсодержащие комплексы гетерополианионов не были известны. В данной работе описан способ получения и исследование первого азидного комплекса железа на основе гетерополивольфрамата состава $(Bu_4N)_{4,3}K_{0,7}[PW_{11}O_{39}Fe^{III}N_3] \cdot 2.5H_2O.$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции выполняли на воздухе. Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Bu₄NBr и NaN₃ (все производства фирмы Sigma Aldrich), как и растворители, использовали без дополнительной очистки. K₇[PW₁₁O₃₉] · 14H₂O получали по известной методике [16].

ИК-спектры (4000–400 см⁻¹) записывали на спектрофотометре Scimitar FTS 2000 (Digilab LLC, USA) с образцов, запрессованных в таблетки KBr. Элементный анализ на CHN выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO сиbе в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Содержание вольфрама, железа, калия и фосфора определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи настольного сканирующего электронного микроскопа TM-3000 с энергодисперсионным анализатором химического состава Bruker Nano.

Термогравиметрические измерения проводили в атмосфере гелия с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы Netzsch. Масса навески 8– 10 мг, Al_2O_3 -тигель, скорость потока 60 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин. Для более точного определения количества воды в кристаллогидратах исследуемых образцов проводили термолиз в изотермическом режиме. Для этого точную навеску образца (10–15 мг) выдерживали в течение нескольких часов при 80°C в потоке гелия до прекращения потери массы.

Масс-спектрометрию с ионизацией электрораспылением (ЭСИ-МС) проводили на массспектрометре Q-TOF Premier с ортогональным источником электрораспыления Z-spray (Waters, Manchester, UK) в Университете Хайме I (Кастельон, Испания).

Рентгеноструктурный анализ (**PCA**) кристаллов проводили по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker Apex Duo (150 К, $\lambda = 0.71073$ Å). Интенсивность отражений измеряли методом ω - и γ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учитывали эмпирически по программе SADABS [17]. Структуру расшифровывали с помощью SHELXT [18] и уточняли полноматричным MHK в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017\1 [19] в программе ShelXle [20].

Синтез (Bu_4N)_{4.3} $K_{0.7}$ [$PW_{11}O_{39}$ FeN₃] · 2.5 H_2O (1). К раствору K_7 [$PW_{11}O_{39}$] · 14 H_2O (6.40 г, 2.00 ммоль в 25 мл воды) при температуре 95°С добавляли твердый Fe(NO_3)₃ · 9 H_2O (0.84 г, 2.08 ммоль) небольшими порциями при перемешивании в течение 30 мин. Цвет раствора менялся на светло-желтый, полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 1 ч при температуре 95°С. Затем к реакционной смеси добавляли раствор NaN₃ (0.257 г, 3.98 ммоль в 3 мл воды), полученный темно-оранжевый раствор перемешивали в течение 30 мин. Добавление избытка Bu_4NBr (раствор в воде) приводило к выпадению желтого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали ледяной водой (2 × 30 мл) и высушивали в вакууме. Полученный продукт (5.09 г) перекристаллизовывали из ацетонитрила путем медленной диффузии паров диэтилового эфира. Выход полученных кубических оранжевых кристаллов составил 3.84 г (50%). Соединение стабильно во время хранения при комнатной температуре по крайней мере в течение двух лет.

Найдено, %: 21.21; 4.16; 2.68; 0.83; 0.70; 1.47; 53.34. Для С_{68.8}H_{151.8}N_{7.3}O_{41.5}PK_{0.7}FeW₁₁

вычислено, %: 21.24; 4.14; 2.63; 0.80; 0.70; 1.44; 51.99.

ИК-спектр (v, см⁻¹, КВг): 3435 (ср, оч. ш), 2961 (с), 2935 (ср), 2874 (ср), 2064 (с), 1633 (сл, ш.), 1484 (ср), 1466 (ср, пл.), 1382 (ср), 1343 (сл), 1282 (оч. сл), 1155 (сл), 1079 (с, пл.), 1067 (с), 1028 (сл), 960 (оч. с), 883 (с), 810 (оч. с, ш.), 739 (ср, пл.), 703 (ср), 667 (ср), 595 (ср), 516 (ср).

ЭСИ-МС (CH₃CN + H₂O): 926.5 (926.1 для $[PW_{11}O_{39}FeN_3 + 2H]^{3-}$), 1389,6 (1389.6 для $[PW_{11}O_{39}FeN_3 + 3H]^{2-}$), 1509.4 (1510.2 для $[PW_{11}O_{39}FeN_3 + Bu_4N + 2H]^{2-}$), 1627.1 (1628.9 для $[PW_{11}O_{39}FeN_3 + 2Bu_4N + H]^{2-}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод синтеза железозамещенных полиоксовольфраматов типа Кеггина, описанный в литературе, заключается во взаимодействии аквакатиона железа(III) с горячим раствором соответствующего полианиона. Получена серия соединений с анионами $[XW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{n-}$, где X = B, P, As, Si, Ge, при этом выход продукта варьировался от 20 до 80% в зависимости от Х и катионной части [21]. Комплекс (Bu₄N)_{4.3}K_{0.7}[PW₁₁O₃₉FeN₃] · 2.5H₂O получен с умеренным выходом (50%) путем последовательного добавления водных растворов $Fe(NO_3)_3$ · 9H₂O, NaN₃ и Bu₄NBr к раствору K₇[PW₁₁O₃₉] · 14H₂O при 95°C. На первой стадии образуется комплекс $[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{4-}$, в котором далее происходит замещение аквалиганда на азидный (рис. 1). Интересно отметить, что для железосодержащих полиоксовольфраматов, производных структур типа Кеггина, известно лишь несколько примеров замещения воды в координационной сфере железа на азотсодержащие лиганды: $(enH_2)_5[Fe_4(enH)_2(FeW_9O_{34})_2] \cdot 24H_2O$ [22] (en = = $H_2NC_2H_4NH_2$, (H_2enMe)₅{Fe^{III}₂Fe^{II}₂(HenMe)₂[B- α -FeW₉O₃₄]₂} · 12H₂O (enMe = H₂NC₂H₄NHCH₃) и $(H_2 enMe)_3 Fe^{II}(enMe)_2 H_2 \{Fe^{III}_2 Fe^{II}_2 (HenMe)_2 | B-\alpha -$

КООРДИНАЦИЯ АЗИДА К ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМ



Рис. 1. Схема последовательного образования полианиона $[PW_{11}O_{39}(FeN_3)]^{5-}$ из $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, $[Fe(H_2O_{6})]^{3+}$ и N_{3}^{-} .

 $Fe^{III}W_9O_{34}]_2\}$ · 13H₂O [23], (enH₂)₈[Fe₄(en)(α -GeW₉O₃₄)₂] и [Fe₄(en)₂(α -GeW₉O₃₄)₂] · en · 14H₂O [24]. Эти соединения получены при взаимодействии лакунарных гетерополивольфраматных предшественников, солей железа(III) и соответствующих органических соединений.

Методом масс-спектрометрии для 1 подтверждено образование комплекса $[PW_{11}O_{39}FeN_3]^{5-}$ как единственного продукта включения железо-азидного фрагмента в лакунарную структуру $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$. В масс-спектре 1 наблюдается серия сигналов, соответствующих аддуктам $[PW_{11}O_{39}FeN_3]^{5-}$ с H⁺ и Bu_4N^+ с суммарным зарядом 3– и 2– (рис. 2). Данный метод весьма информативен для изучения полиоксометаллатов [25–28].

В ИК-спектре соединения 1 (рис. S1) наблюдаются все характеристичные полосы асимметричных колебаний, соответствующие замещенному ПОМ α -кеггиновского типа {PW₁₁O₃₉Fe}: интенсивная полоса колебаний связи W=O (960 см^{-1}) , полосы, связанные с колебаниями W-О-W между соседними {W₃O₁₃}-фрагментами (883 см⁻¹) и во фрагментах { W_3O_{13} } (810 см⁻¹), а также полоса, отвечающая колебаниям W-O-Fe (667 см⁻¹) [21, 29–33]. Наиболее чувствительны к природе заместителя асимметричные колебания связей Р-О центрального тетраэдра фосфовольфрамата, расщепленные, как правило, на две полосы [21]. Для 1 наблюдается незначительное расщепление (около 12 см⁻¹), из-за чего менее интенсивный сигнал проявляется в виде плеча полосы при 1067 см⁻¹. Также в спектре присутствует интенсивная полоса колебаний N₃ при 2064 см⁻¹, что характерно для азидных комплексов железа(III) со спином 5/2 [34]. Широкая полоса при 1633 см⁻¹ подтверждает наличие кристаллизационных молекул воды, а широкая полоса при 3435 см⁻¹ и две группы сигналов (29612874 и 1484—1282 см⁻¹) соответствуют катионам тетрабутиламмония. ИК-спектр промежуточного продукта (Bu_4N)₄[$PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)$] · xH_2O практически идентичен спектру **1**, за исключением полосы азидных колебаний при 2064 см⁻¹ (рис. S1). Для обоих комплексов также были записаны спектры поглощения в растворе ацетонитрила. В спектре **1** наблюдается полоса переноса заряда (400 нм), относящаяся к {FeN₃}-фрагменту (рис. S2).

Для установления устойчивости комплекса **1** в растворе ацетонитрила были записаны циклические вольтамперограммы для раствора комплекса в начальный момент времени и спустя 3 сут (рис. 3). Общий вид и положение основных пиков практически не меняются с течением времени, что свидетельствует об устойчивости комплекса в



Рис. 2. Масс-спектр соединения 1. Приведенный спектр содержит ионы с зарядами 3- и 2- производные полианиона $[PW_{11}O_{39}(FeN_3)]^{5-}$.



Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма комплекса 1 в CH₃CN в области от 1.0 до -2.0 В. Серая линия – свежеприготовленный раствор, черная кривая – тот же раствор спустя 3 сут. Скорость развертки потенциала – 100 мВ/с. Вертикальной линией показана начальная точка сканирования потенциала (E = 0 В), стрелкой – направление сканирования.

растворе. На вольтамперной кривой можно выделить катодный пик при -0.678 В и соответствующий ему анодный пик при -0.417 В. Этот квазиобратимый электрохимический переход, вероятно, относится к восстановлению Fe(III)/Fe(II), и его потенциал остается неизменным во времени.

Соединение 1 было исследовано методом термического анализа. Проведенные эксперименты показали, что первая стадия термолиза в диапазоне до 350°С (рис. 4а) сопровождается одновременной потерей кристаллизационной воды, разрушением азида N₃⁻ и частично Ви₄N⁺. Дальнейший термолиз приводит к полной потере оставшейся части Bu₄N⁺. Суммарная потеря массы после двух стадий термолиза составляет 28.2%. что хорошо согласуется с теоретической (28.5%). Результаты термического анализа в изотермическом режиме позволили оценить количество кристаллизационной воды (рис. 4б), которое составило 2.5 молекулы (1.2%) на формульную единицу полиоксометаллата. Интересно отметить, что потеря примерно половины молекул воды происходит при достаточно низких температурах. Это говорит о том, что соединение 1 при хранении может постепенно терять часть кристаллизационной воды и иметь переменный состав с количеством воды от 0 до 2.5. Для более детального исследования образец соединения 1 был подвергнут термолизу при 80°С в течение 2 ч и оставлен на воздухе на 2 нед. Повторный термолиз показал, что 1 заново набирает 2.5 молекулы воды (потеря 1.2% массы). Таким образом, 1 может обратимо терять и принимать молекулы координационной воды.

Комплекс 1 кристаллизуется в кубической сингонии ($I\overline{4}$ 3*m*) с параметрами элементарной ячейки: *a* = 17.8211(5) Å. Эти параметры практически аналогичны известным для ряда тетрабутилам-монийных солей анионов типа Кеггина, например, (Bu₄N)₄H[PV₂W₁₀O₄₀] [35] и (Bu₄N)₄[SiW₁₂O₄₀] [36]. Расшифровка и уточнение структуры показывают полное позиционное разупорядочение атома



Рис. 4. Кривые термического анализа 1: а – в атмосфере гелия $(1 - T\Gamma, 2 - ДT\Gamma, скорость нагрева 10 град/мин); б – в изотермическом режиме (<math>T = 80^{\circ}$ С, 180 мин).

железа по 12 позициям и полное размывание электронной плотности азидного лиганда. Это делает невозможным детальное уточнение структуры, хотя и подтверждает сохранение структуры Кеггина при включении фрагмента ${\rm FeN}_3$ ²⁺ в анион [PW₁₁O₃₉]⁷⁻. Такое разупорядочение является общей проблемой для структур этого типа [37].

Сухой кристаллический образец комплекса 1 был также проанализирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на соответствие фазового состава с данными РСА. Полученные данные свидетельствуют об очень сильном снижении доли кубической фазы, обнаруженной при исследовании образца методом РСА, и появлении новых фаз. При этом стоит отметить отсутствие аморфных фаз в образце. На основании имеющихся литературных данных о полиморфных модификациях тетрабутиламмонийных солей анионов Кегможно ловольно хорошо описать гина полученные данные методом РФА. Лучшая сходимость наблюдается для (Bu₄N)₄[SiW₁₂O₄₀] [36], (Bu₄N)₄[PVW₁₁O₄₀] [35] и (Bu₄N)₃[β-PW₁₂O₄₀] [38] (рис. S3). Принимая во внимание получение структурных данных при 150 К, а проведение РФА эксперимента при комнатной температуре, небольшими отклонениями в положениях пиков дифракционной картины можно пренебречь. Стоит отметить присутствие еще одной неизвестной фазы, характеризующейся первым рефлексом при 7°. Скорее всего, это неизвестный полиморф. поскольку другие физико-химические методы не дают информации о присутствии примесей в таких заметных количествах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8. Авторы благодарят к. х. н. А.В. Анюшина за помощь в проведении экспериментов, К. Висента (ЦКП Университета Хайме I) за получение массспектрометрических данных, д. х. н. А.Л. Гущина за проведение электрохимического исследования, а также ЦКП ИНХ СО РАН – за проведение РСА и ДТА.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис.S1.ИК-спектрысоединений $(Bu_4N)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$ · xH_2O и $(Bu_4N)_4 \ _3K_{0.7}[PW_{11}O_{39}FeN_3] \cdot 2.5H_2O.$ 2.5H_2O.

Рис. S2. Спектры поглощения соединений $(Bu_4N)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$ · xH_2O и $(Bu_4N)_4 \ X_{0.7}[PW_{11}O_{39}FeN_3]$ · 2.5H₂O.

Рис. S3. Сравнение данных РФА для комплекса $(Bu_4N)_{4,3}K_{0,7}[PW_{11}O_{39}FeN_3] \cdot 2.5H_2O$ и симулирован-

ных по данным РСА дифрактограмм для литературных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Fehlhammer W.P., Beck W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. № 10. P. 1599. https://doi.org/10.1002/zaac.201500165
- Kemmerich T., Nelson J.H., Takach N.E. et al. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 3. P. 1226. https://doi.org/10.1021/ic00133a069
- Farrer N.J., Sharma G., Sayers R. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 10553. https://doi.org/10.1039/C7DT04183G
- Chang C.-W., Lee G.-H. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494 P. 232. https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.05.031
- 5. *Chen Y.-X., Yang H.-H., Lin Y.-L. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 12996. https://doi.org/10.1039/C9DT02659B
- 6. *Sánchez-Sordo I., Díez J., Lastra E. et al.* // Organomet. 2019. V. 38. № 5. P. 1168. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00031
- Kröhnke F., Sander B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1964.
 V. 334. № 1–2. P. 66. https://doi.org/10.1002/zaac.19643340110
- Tyler D.R., Crossland J.E. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 17–18. P. 1883. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.005
- 9. *Nakamoto K.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 226. № 1–2. P. 153.
- https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00425-8 10. *Berry J.F., Bill E., Bothe E. et al.* // Science. 2006.
- V. 312. № 5782. P. 1937. https://doi.org/10.1126/science.1128506
- 11. *Chang H.-C., Lin Y.-H., Werl C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. V. 58. № 49. P. 17589. https://doi.org/10.1002/anie.201908689
- 12. *Wang H.-X., Wu L., Zheng B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 9. P. 4796. https://doi.org/10.1002/anie.202014191
- Sokolov M.N., Adonin S.A., Mainichev D.A. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 16. P. 9675. https://doi.org/10.1021/ic401492q
- 14. Wei X., Dickman M.H., Pope M.T. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 39. P. 10254. https://doi.org/10.1021/ja980993p
- Mukhacheva A.A., Gushchin A.L., Yanshole V.V. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 8. P. 25081859. https://doi.org/10.3390/molecules25081859
- 16. *Contant R.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 3. P. 568. https://doi.org/10.1139/v87-100
- 17. *Sheldrick G.M.*, SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

- 20. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1281. https://doi.org/10.1107/S0021889811043202
- Zonnevijlle F., Tourne G.F., Tourne C.M. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 7. P. 2751. https://doi.org/10.1021/ic00137a042
- 22. Dolbecq A., Compain J.-D., Mialane P. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 8. P. 3371. https://doi.org/10.1021/ic7024186
- Wang Z.-S., Zhang Z.-M., Han X.-B. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2012. V. 20. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.03.007
- 24. *Tian S., Li Y., Zhao J. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 33. P. 99. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.04.004
- Long D.L., Streb C., Song Y.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 6. P. 1830. https://doi.org/10.1021/ja075940z
- 26. *Yan J., Long D.-L., Wilson E.F. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 24. P. 4376. https://doi.org/10.1002/anie.200806343
- Miras H.N., Wilson E.F., Cronin L. // Chem. Commun. 2009. № 11. P. 1297. https://doi.org/10.1039/B819534J
- Hülsey M.J., Sun G., Sautet P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 9. P. 4764. https://doi.org/10.1002/anie.202011632
- Максимов Г.М., Кустова Г.Н., Матвеев К.И. и др. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 6. С. 788.

- Kuznetsova L., Detusheva L.G., Fedotov M.A. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 111. № 1–2. P. 81. https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00207-5
- Pichon C., Dolbecq A., Mialane P. et al. // Chem.-Eur. J. 2008. V. 14. № 10. P. 3189. https://doi.org/10.1002/chem.200700896
- Gamelas J.A.F., Soares M.R., Ferreira A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 342. P. 16. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01151-9
- 33. Gamelas J.A., Couto A.S.F., Trovão M.C.N. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. № 1–2. P. 165. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00597-8
- 34. Neya S., Takahashi A., Ode H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 2007. № 20. P. 3188. https://doi.org/10.1002/ejic.200601183
- 35. Huang W., Todaro L., Yap G.P.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 37. P. 11564. https://doi.org/10.1021/ja0475499
- Klonowski P., Goloboy J.C., Uribe-Romo F.J. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 24. P. 13239. https://doi.org/10.1021/ic502617k
- Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохим., М.: ВИНИТИ, 1985. С. 3.
- Ueda T., Kodani K., Ota H. et al. // Inorg. Chem. 2017.
 V. 56. № 7. P. 3990. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03046

____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ____ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.31

ПЕРВЫЕ МОНОИОДАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. Л. Б. Сережкина^{*a*, *}, Д. С. Митина^{*a*}, А. В. Вологжанина^{*b*}, М. С. Григорьев^{*c*}, Д. В. Пушкин^{*a*}, В. Н. Сережкин^{*a*}

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, ул. Академика Павлова, 1, Самара, 443011 Россия ^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г. После доработки 11.05.2022 г. Принята к публикации 16.05.2022 г.

Проведены синтез, ИК-спектроскопическое, термографическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов (CN_3H_6)₃[$UO_2(mia)_3$]₂(NO_3) (I) и (CN_3H_6)₃[$UO_2(mia)_3$]₂(OH) (II), где mia – моно-иодацетат-ион CH_2ICOO^- . Уранилсодержащим комплексам [$UO_2(mia)_3$]⁻ в структурах I и II отвечает кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структуре кристаллов I. С учетом имеющихся литературных данных выяснено, что природа иодсодержащих карбоксилат-ионов (алифатические или ароматические) не влияет на геометрические характеристики ($d(I \cdots O)$ и $\angle C - I \cdots O$) невалентных взаимодействий с участием атомов иода.

Ключевые слова: уранил, иодацетаты, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле **DOI:** 10.31857/S0044457X22100427

введение

В последние десятилетия активно исследуются карбоксилатные комплексы уранила, в том числе и ацетатоуранилаты. Так, изучены кристаллические структуры около трехсот разных ацетатсодержащих комплексов уранила, некоторые из которых применяются при переработке урансодержащих руд и материалов [1-4]. В то же время сведения о галогензамещенных ацетатных комплексах уранила ограничены. Так, к настоящему времени изучено строение одного фторацетатного [5], четырех хлорацетатных [6, 7] и одного бромацетатного [8] комплексов уранила. Сведения о каких-либо иодацетатных комплексах уранила в литературе отсутствуют, хотя они представляют несомненный теоретический интерес с точки зрения участия катионов уранила в галогенных связях Y···X-R, где атом галогена X участвует в образовании контакта за счет электрофильной области, R – атом или группа атомов, ковалентно связанная с атомом галогена, а У – атом, обладающий нуклеофильной областью (например, НЭП или π -системой) [9]. Среди охарактеризованных галогенацетатных комплексов уранила

лишь в бромацетатном [8] реализуется укороченное расстояние U=O···Br, и поскольку прочность галогенных связей усиливается в ряду F < Cl < Br < I [10, 11], можно ожидать, что именно в иодацетатах уранила влияние галогенных связей на особенности супрамолекулярной структуры соединений U(VI) будет проявляться наиболее отчетливо. Поэтому данная работа посвящена изучению строения и некоторых свойств впервые синтезированных моноиодацетатных комплексов уранила (CN₃H₆)₃[UO₂(mia)₃]₂(L), где mia =

 $= CH_2 ICOO^-$, a $L = NO_3^-$ (I) или OH $^-$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II. В качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), моноиодуксусную кислоту и нитрат или сульфат гуанидиния.

К оксиду урана в количестве 0.2 г (0.7 ммоль) добавляли водный раствор моноиодуксусной кислоты (0.5203 г (3 ммоль) кислоты в 7 мл воды) и перемешивали до полного растворения. К полученному раствору добавляли 5 мл водного раствора нитрата гуанидиния (0.2559 г, 2 ммоль), рН раствора отвечал 1. Мольное соотношение реагентов составляло 1 : 4 : 3. Через 2 сут из раствора выпадали желтые призматические кристаллы состава (CN_3H_6)₃[$UO_2(CH_2ICOO)_3$]₂(NO_3) (I). Найдено, %: U 25.6; для I вычислено, %: U 25.2. Выход 69%.

Соединение II получено по аналогичной методике заменой нитрата гуанидиния сульфатом гуанидиния при мольном соотношении реагентов 1 : 6 : 2. Найдено, %: U 25.2; для $(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(OH)$ вычислено, %: U 25.8. Выход 72%.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ был проведен на дериватографе Shimadzu DTG-60 при скорости нагрева 10 град/мин. Навески составляли 7—8 мг. Прокаливание проводили до 900°С в платиновых тиглях с использованием Pt—Pt/Rh-термопары и эталона из прокаленного оксида алюминия в воздушной атмосфере.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в виде таблеток с КВг в диапазоне 4000–500 см⁻¹. Отнесение полос поглощения проведено на основании литературных данных (табл. S1).

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Quest при 100.0(2) К. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [12]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [13]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованным в программе SHELXT [14] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [15] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атом иода в структуре II разупорядочен по двум позициям с заселенностью 0.9 : 0.1. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели "наездника" с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\rm изо} = 1.2U_{\rm экв}(X)$, где $U_{\rm экв}(X) -$ эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 — в табл. 2. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [16]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами ССDC 2152380 и 2152381 для I и II соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое разложение I и II можно охарактеризовать приведенными ниже схемами (над стрелками указаны интервалы температур превращения, под стрелками — вычисленная и экспериментальная потеря массы, выраженная в процентах от исходной навески):

$$(CN_{3}H_{6})_{3} [UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} (NO_{3}) \xrightarrow[Bblv. 51.1\%]{} UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{2} + UO_{3} \xrightarrow[Bblv. 70.3\%]{} 2/3U_{3}O_{8} \\ (CN_{3}H_{6})_{3} [UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} (OH) \xrightarrow[Bblv. 4.2\%]{} (CN_{3}H_{6})_{3} [UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} \xrightarrow[Bblv. 49.9\%]{} 3Kcn. 3.9\% \\ (CN_{3}H_{6})_{3} [UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} (OH) \xrightarrow{95-120^{\circ}C}{} (CN_{3}H_{6})_{3} [UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} \xrightarrow{185-320^{\circ}C}{} \\ \xrightarrow{Bblv. 4.2\%}{} 3Kcn. 3.9\% \\ (CN_{3}H_{6})_{3} [UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{3}]_{2} \xrightarrow{185-320^{\circ}C}{} \\ \xrightarrow{Bblv. 49.9\%}{} 3Kcn. 52.7\% \\ \xrightarrow{9} UO_{2} (CH_{2}ICOO)_{2} + UO_{3} \xrightarrow{440-550^{\circ}C}{} \\ \xrightarrow{9} 2/3U_{3}O_{8} \\ \xrightarrow{9} Kcn. 70.3\% \\ \xrightarrow{9} Kc$$

На термограмме I эндоэффект (начало при 175°С, рис. 1а) переходит в экзотермический и сопровождается убылью массы, отвечающей образованию смеси $UO_2(CH_2ICOO)_2$ и UO_3 . Дальнейшее разложение происходит в интервале температур 440–550°С с присутствием экзотермического пика и образованием конечного продукта U_3O_8 .

Разложение II протекает в три стадии (рис. 16), первую из которых можно отнести к удалению гидроксида гуанидиния. Дальнейшее нагревание в интервале 185–320°С приводит к получению тех же веществ, которые образуются на первой стадии разложения I. Сопровождается эта стадия двумя эндоэффектами и экзоэффектом, переходящими друг в друга. Третья стадия, как и следовало ожидать, аналогична второй стадии разложения комплекса I и заканчивается образованием U_3O_8 .

В ИК-спектрах I и II присутствуют характеристические полосы поглощения, вызванные колебаниями ионов UO_2^{2+} [17], моноиодацетат-анионов [18], катионов гуанидиния [19], а также нитрат-ионов [17] и ОН-групп [17] (табл. S1). Наличие дублетов при 928, 915 (I) и 927, 912 см⁻¹ (II), отвечающих асимметричным валентным колебаниям иона уранила, вероятно, обусловлено

Параметр	Ι	П				
Химическая формула	(CN ₃ H ₆) ₃ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ (NO ₃)	(CN ₃ H ₆) ₃ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ (OH)				
M	1891.91	1846.91				
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, R3c, 6					
a = b, Å	13.2797(2)	12.8232(9)				
<i>c</i> , Å	41.0122(10)	41.359(8)				
V, Å ³	6263.5(2)	5889.7(14)				
d_x , г/см ³	3.009	3.124				
μ, мм ⁻¹	12.260	13.030				
<i>F</i> (000)	5064	4932				
<i>Т</i> , К	100					
Излучение, λ, Å	Mo K_{lpha} , 0.71073					
Размер образца, мм	$0.22\times0.15\times0.09$	$0.28 \times 0.22 \times 0.2$				
θ _{max} , град	35.404	31.163				
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-15 \le h \le 21$	$-18 \le h \le 18$				
	$-20 \le k \le 16$	$-18 \le k \le 18$				
	-65 < l < 61	-52 < l < 59				
Число отражений: измеренци и /незарисими (N)	30944/2948, 0.0471/2577	14837/2100, 0.0982/1711				
$R_{int}/c I > 2\sigma(I) (N_2)$						
Метод уточнения	 Полноматричный МНК по <i>F</i> ²					
Число уточняемых параметров	81	79				
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0296P)^2 + 97.3187P], w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0563P)^2 + 299.0131P],$					
	где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$				
Факторы недостоверности:						
<i>wR</i> ₂ по N ₁	0.0746	0.1388				
<i>R</i> ₁ по N ₂	0.0323	0.0509				
S	1.102	1.067				
Остаточная электронная	2.764/-3.551	4.063/-4.484				
плотность $\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$, э/Å ³	,	,				

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Таблица 2. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид UO_8

Связь	d, Å	$\Omega,\%^*$	Угол	ω, град						
Структура (CN ₃ H ₆) ₃ [UO ₂ (CH ₂ ICOO) ₃] ₂ (NO ₃) (I)										
U-O(1)	1.782(4)	22.01	O(1)UO(2)	180.0						
U-O(2)	1.774(5)	21.64	O(4)UO(3) (×2)	67.84(9)						
U–O(3) (×3)	2.507(3)	9.06	O(4)UO(3) (×3)	52.32(9)						
U–O(4) (×3)	2.458(3)	9.73	O(4)UO(3)	67.84(10)						
	Структура (С	$CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICO)]$	O) ₃] ₂ (OH) (II)	,						
U-O(1)	1.802(10)	21.51	O(1)UO(2)	180.0						
U-O(2)	1.796(12)	21.35	O(4)UO(3) (×3)	52.8(2)						
U–O(3) (×3)	2.462(7)	9.49	O(4)UO(3) (×3)	67.2(2)						
U–O(4) (×3)	2.458(7)	9.56								

* Ω – телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4 π стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.



Рис. 1. Дериватограммы (CN₃H₆)₃[UO₂(mia)₃]₂(NO₃) (а) и (CN₃H₆)₃[UO₂(mia)₃]₂(OH) (б).

участием, как показано будет ниже, только одного из двух уранильных атомов кислорода в образовании галогенных связей с атомами иода соседних комплексных группировок. Асимметричные и симметричные колебания карбоксильной группы в виде интенсивных узких пиков наблюдаются в областях (табл. S1), отвечающих их характеристическим колебаниям.

Изученные кристаллы имеют состав $(CN_{3}H_{6})_{3}[UO_{2}(CH_{2}ICOO)_{3}]_{2}(L)$ и различаются только природой ацидолигандов L⁻ (соответственно нитрат-ион в I и гидроксид-ион в II). Если не учитывать природу L, то комплексы I и II можно считать изоструктурными (табл. 1). Оба вещества кристаллизуются в пр. гр. $R\overline{3}$ с и содержат в независимой части ячейки по одному кристаллографическому сорту атомов урана, которые расположены в частных позициях 12(с) с точечной симметрией С₃, аниону СН₂ІСОО⁻ в общем положении, половине катиона и 1/3 ацилолиганда (рис. 2). Координационным полиэдром атомов U(VI) является гексагональная бипирамида UO_8 , на главной оси которой находятся атомы кисло-

рода группы UO_2^{2+} . В экваториальной плоскости бипирамиды располагается шесть атомов кислорода, принадлежащих трем разным ионам CH_2ICOO^- , каждый из которых связан с ураном бидентатно-циклически (тип координации B^{01} —4). В итоге в структурах I и II возникают урансодержащие комплексы $[UO_2(mia)_3]^-$, которым соответствует кристаллохимическая формула (**КХФ**) $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia^-$. Типы координации лигандов и опирающиеся на них КХФ записаны в соответствии с [20]. Отметим, что указанные гексагонально-бипирамидальные комплексы $[UO_2(L)_3]^-$ являются наиболее характерным типом комплексов U(VI) с анионами одноосновных насыщенных и ненасыщенных органических кислот [1, 21, 22].

Диоксокатионы UO_2^{2+} в изученных моноиодацетатах линейны. Объем полиэдров Вороного– Дирихле (**ПВД**) атомов урана, имеющих форму гексагональной призмы, для **I** и **II** составляет 9.55 и 9.48 Å³ соответственно, что хорошо согласуется со средним значением 9.3(4) Å³, установленным для атомов U(VI) в координационных полиэдрах UO_n (n = 5, 6, 7 или 8) [23].

изученных кристаллах комплексы $[UO_2(mia)_3]^-$ и располагающиеся между ними катионы гуанидиния $C(NH_2)_3^+$, нитрат- (структура I) или гидроксид-ионы (структура II) связаны между собой в псевдогексагональные сдвоенные слои, параллельные плоскости (001) (рис. 3), за счет совокупности электростатических и невалентных взаимодействий. Анализ межмолекулярных невалентных взаимодействий проводили с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ММПВД) [24] на примере структуры I (табл. 3), в которой отсутствует статистическое размещение атомов (в II некоторые атомы неметаллов разупорядочены, что затрудняет анализ с помощью ММПВД).

В кристаллах I содержатся атомы шести химических элементов, поэтому в структуре теоретически возможен 21 тип межмолекулярных контактов, которым должны отвечать грани ПВД нулевого ранга [24]. Однако реально в кристаллах I встречается только 11 типов межмолекулярных контактов. Судя по имеющимся данным, взаимное

связывание комплексных ионов $[UO_2(mia)_3]^-$, NO_3^-

и $C(NH_2)_3^+$ в 3D-каркас структуры I происходит в основном за счет водородных связей (контакты H/O, H/I, H/N) и дисперсионных взаимодей-


Рис. 2. Строение соединений $(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(NO_3)$ (I) и $(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(OH)$ (II) в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений (p = 50%). Подписаны неводородные атомы независимой части элементарной ячейки. Для II показано основное положение атома иода.





Рис. 3. Фрагмент слоя в структуре кристаллов $(CN_3H_6)_3[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2(NO_3)$ (I): а – проекция слоя на плоскость (001); б – проекция слоя вдоль направления [110].

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

Контакт А/Z	k _{AZ}	d, Å	$S_{\rm AZ}, {\rm \AA}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
I/I	30	4.498-4.609	64.82	5.25
O/I	48	3.320-4.538	101.99	8.26
N/I	48	3.614-4.387	31.99	2.59
C/I	36	3.964-4.626	45.18	3.66
H/I	120	3.279-4.737	196.87	15.94
0/0	18	3.024-3.484	19.07	1.54
N/O	4	2.755-2.755	7.30	0.59
H/O	192	2.072-4.037	525.22	42.53
H/N	48	2.659-4.519	28.29	2.29
H/C	72	2.814-3.556	30.87	2.50
H/H	120	2.270-4.574	183.37	14.85
Сумма	736	2.072-4.737	1234.96	100.00

Таблица 3. Характеристики невалентных взаимодействий в структуре I по данным ММПВД* [23-25]

 k_{AZ} – общее число граней с РГ = 0 у МПВД состава (CN₃H₆)₃[UO₂(CH₂ICOO)₃]₂(NO₃); *d* – диапазон соответствующих межатомных расстояний A/Z; S_{AZ} – общая площадь граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад (в процентах) соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $^{0}S = \Sigma S_{AZ}$ МПВД (указан в нижней строке).

ствий (H/H, I/I, H/C, O/O), которым отвечают соответственно суммарные парциальные вклады $\Delta_{AZ} \sim 61$ и 24% (табл. 3). Кроме того, существенную роль во взаимном связывании комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$ играют галогенные связи U=O···I-C, в которых роль акцептора галогенной связи играет один из атомов кислорода иона уранила. Так, из табл. 3 видно, что парциальный вклад, отвечающий галогенным связям O/I, равен ~8.3% и занимает четвертое место, уступая только межмолекулярным взаимодействиям H/O, H/I и H/H. Дополнительным подтверждением связывающей природы галогенных связей U=O…I-C является величина телесного угла Ω грани І/О атомного ПВД (12.3 и 13.14% соответственно для I и II), поскольку для ряда галогенных связей с участием атомов брома было показано [25], что величина $\Omega(I/Y) \ge 10\%$ дает лишь 2% ложноположительных результатов, а в 98% случаев отвечает контактам, для которых в рамках теории Р. Бейдера "Атомы в молекулах" были обнаружены критические точки связи.

Из двух атомов кислорода иона уранила (O(1) и O(2)) в образовании галогенных связей в I участвует только O1, который образует по три симметрично эквивалентных контакта I(1)···O(1)=U с d(I(1)···O(1)) = 3.320(3) Å (94.9% суммы ван-дерваальсовых радиусов I и O), а угол C(2)–I(1)···O(1) равен 167.02(13)°. Аналогичная ситуация наблюдается и в структуре II, в которой d(I(1)···O(1)) = 3.130(5) Å (89.4% суммы ван-дер-ваальсовых радиусов), а углы C(2)–I(1)···O(1) равны 169.0(3)°. С учетом уже имеющихся в литературе данных [26, 27] полученные для I и II результаты показывают, что природа иодсодержащих карбоксилат-

ионов в комплексах уранила практически не влияет на геометрические характеристики невалентных взаимодействий с участием атомов иода. Так, в структурах комплексов U(VI), включающих иодсодержащие анионы некоторых ароматических карбоновых кислот [26, 27], $d(I \cdots O)$ лежит в диапазоне 3.05–3.42 Å (соответственно от 87.1 до 97.7% суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [28]), при этом угол C–I \cdots O изменяется от 174.3° до 163.3°.

Отметим также, что в известных комплексах уранила с ароматическими иодсодержащими карбоксилат-ионами в роли акцептора У в галогенных связях Y…I-С обычно выступает один из двух атомов кислорода иона уранила. При этом во всех охарактеризованных комплексах одним из следствий образования связей U=O…I-С является неравноплечность иона уранила, поскольку мостиковая связь U=O в составе фрагмента U=О…І длиннее, чем диаметрально противоположная концевая связь U=O. Заметим, что такая же неравноплечность реализуется и в изученных кристаллах с алифатическими карбоксилатионами, хотя различие длины связей U=O для них невелико и поэтому в пределах 20 они совпадают.

БЛАГОДАРНОСТЬ

РСА соединений был проведен при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования Центра молекулярных исследований ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- 1. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266–267. № 1. P. 69.
- Комплексные соединения урана / Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. 492 с.
- The Chemistry of the Actinide and Tranactinide Elements / *Eds.* Morss L.R. et al. Springer, 2006. Ch. 10–12. P. 1444.
- Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2005. 503 с.
- Navaza A., de Rango C. // Acta Crystallogr. 1983. V. 39. P. 1625.
- Alcock N.W., Flanders D.J. // Acta Crystallogr. 1986. V. 42. P. 634.
- 7. Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 4210.
- Uhanov A.S., Sokolova M.N., Fedoseev A.M. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 21485.
- Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 1711. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10
- 10. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478.
 - https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484
- 11. Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1181. http://dx.doi.org/RCR4440?locatt=label:RUS
- SAINT-Plus (Version 7.68) // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
- 13. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

- 14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71A. № 1. P. 3.
- 15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3.
- 16. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
- 17. *Nakamoto K*. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc., 2009. Part B. 419 p.
- Katon J.E., Carll T.P. // J. Mol. Struct. 1971. V. 7. P. 391.
- 19. Drozd M. // Mater. Sci. Eng. 2007. V. B136. P. 20.
- 20. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.
- Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 252. [Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Klepov V.V. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 2. Р. 270.]
- Klepov V.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N., Alekseev E.V. // J. Solid State Chem. 2016. V. 244. P. 100.
- 23. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Appl. Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2.
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1997. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645
- Vologzhanina A.V., Buikin P.A., Korlyukov A.A. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 7361. https://doi.org/10.1039/D0CE00288G
- 26. Kalaj M., Carter K.P., Cahill C.L. // Acta Crystallogr. 2017. V. B73. P. 234. https://doi.org/10.1107/S2052520617001639
- Carter K.P., Kalaj M., McNeil S. et al. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 1128. https://doi.org/10.1039/D0QI01319F
- 28. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ____ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N-БОРИЛИРОВАННЫХ АМИНОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ *КЛОЗО*-ДЕКА- И ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНОВ

© 2022 г. А. В. Нелюбин^{*a*}, Н. А. Селиванов^{*a*}, А. Ю. Быков^{*a*}, И. Н. Клюкин^{*a*}, А. С. Кубасов, А. П. Жданов^{*a*}, *, К. Ю. Жижин^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: zhdanov@igic.ras.ru Поступила в редакцию 30.04.2022 г. После доработки 05.06.2022 г. Принята к публикации 07.06.2022 г.

Разработаны методы прямого синтеза N-борилированных аминокислот. В основе использованного подхода лежит взаимодействие свободных аминокислот и нитрилиевых производных *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного аниона. Все продукты охарактеризованы методами мультиядерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения, ESI-масс-спектрометрии, для двух полученных продуктов структура установлена методом РСА.

Ключевые слова: клозо-додекаборатный анион, *клозо*-декаборатный анион, нитрилиевые производные, нуклеофильное присоединение, аминокислоты

DOI: 10.31857/S0044457X22600773

введение

Высшие кластерные аниона бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12) являются важными исходными соединениями для получения новых борилированных продуктов для различных областей химии. Они находят применение в координационной химии [1-4], в качестве катализаторов [5-7] и высокоэнергетических соединений [8-11]. Однако наиболее обширной областью применения данных соединений является получение биологически активных производных в качестве агентов для бор-нейтронозахватной терапии или антимикробных препаратов [12-14].

Нитрилиевые производные клозо-декаборатного аниона проявляют высокую реакционную способность по отношению к различным нуклеофилам [15-18], что является удобным методом получения различных функциональных производных на их основе. Показано, что данные производные в мягких условиях реагируют с С-защищенными аминокислотами в виде их этиловых или *трет*-бутиловых эфиров [19, 20]. Трет-бутиловые эфиры могут быть селективно деблокированы для получения N-борилированных аминокислот и пептидов на их основе [21]. Однако необходимость гидролиза сложноэфирной группы для получения производных свободных аминокислот снижает выход целевых продуктов и требует дополнительных стадий очистки.

Недавно разработанные методы получения нитрилиевых производных *клозо*-додекаборатного аниона позволяют расширить ряд борилированных аминокислот, в том числе за счет производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [22–24]. Как было показано в предыдущих работах, в реакцию с нитрилиевыми производными *клозо*-додекаборатного аниона вступают только этиловые или метиловые эфиры аминокислот. Удаление данных защитных групп протекает в основных условиях и сопровождается разрушением амидинового фрагмента, что требует дополнительных стадий очистки для получения производных аминокислот для пептидного синтеза.

Таким образом, разработка методов прямого получения N-борилированных аминокислот является важной задачей для получения стартовых соединений в синтезе борилированных пептидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП "Люмекс") в области 4000–600 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде тонких пленок в CH_2Cl_2 .

Спектры ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³С растворов исследуемых веществ в CD₃CN или CD₂Cl₂ записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL- 300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в ацетонитриле или метаноле записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Japan) в режиме прямого введения в диапазоне m/zот 120 до 700. Напряжение детектора 1.55 кВ, напряжение ЭСИ 4.50 кВ.

РСА. Производные $Bu_4N(1a)$ и $Bu_4N(6a)$ растворяли в дихлорметане и трижды промывали 1 н раствором соляной кислоты. Полученные пролукты концентрировали на роторном испарителе. Кристаллы Bu₄N(1a) и Bu₄N(6a) выделены изотермическим упариванием соответствующих солей из смеси гексанол-ацетонитрил. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Шентре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker Smart Арех2 (λ Mo K_{α} , графитовый монохроматор, ω – ϕ сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [25]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [26]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, все атомы водорода - по модели "наездника" с тепловыми параметрами $U_{_{\rm H30}} = 1.2 U_{_{\rm 3KB}} (U_{_{\rm H30}})$ соответ-ствующего неводородного атома (1.5 $U_{_{\rm H30}}$ для CH₃групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [27]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [28].

В структуре $Bu_4N(1a)$ рассчитана "маска растворителя" (solvent mask) и найдено 160 электронов в объеме 522 Å³ на элементарную ячейку, что соответствует 2MeCN на кристаллографически независимую часть элементарной ячейки.

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2166050, 2166051).

Реактивы и растворители марок "х. ч." и "ос. ч." производства "Химмед" и Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Нитрилиевые производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов получали по известным методикам [22, 29].

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉NHC(CH₃)HNCH₂COO](Bu₄N(1a)). Готовили раствор (Bu₄N)[2-B₁₀H₉(NCCH₃)]

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

(**Bu**₄**N**(1)) (0.400 г, 1 ммоль), (**Bu**₄**N**)Вг (0.322 г, 1 ммоль), Gly (0.150 г, 2 ммоль) в смеси 7.50 мл ацетатного буфера и 7.50 мл этилового спирта. Реакционный раствор кипятили в колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, в течение 4 ч. После охлаждения реакционной массы проводили экстракцию целевого продукта хлористым метиленом. Продукт сушили над Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали флэш-хроматографией в системе MeCN : CH₂Cl₂ = 2 : 1. Полученный продукт концентрировали на роторном испарителе.

Получено 0.574 г $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9NHC(CH_3)NHCH_2COO]$ (80.0%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3407, 3295, 3238 v(N-H), 2470 v(B-H), 1732 v(C=O), 1632 v(C=N). ¹¹B-{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 2.7 (д, 1B, B(10), $J^{B-H} = 155 \Gamma_{II}$, -4.1 (π , 1B, B(1), $J^{B-H} = 139 \Gamma_{II}$), -15.0 (c, 1B, B(2)), -23.6 (π , 3B, B(4.7.8), $J^{B-H} =$ = 110 Γμ), -27.1 (д, 4B, B(3.5.6.9), $J^{B-H} = 123$ Γμ). ¹Н ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): -1.01-1.55 (м, 9Н, $B_{10}H_{0}$), 8.55 (c, 1H, N<u>H</u>-C=NH), 6.31 (c, 1H, NH-C = NH), 4.02 (д, 2H, NH-C H_2 -COO, J = 4.40 Гц), 3.12 (м, 16H, Bu₄N), 2.02 (с, 3H, NH=C-CH₃), 1.64 (м, 16H, Bu₄N), 1.40 (м, 16H, Bu₄N), 1.00 (м, 24H, Bu₄N). ¹³С ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 178.8 (COO), 165.7 (<u>C</u>=NH), 58.7 (Bu₄N), 47.2 (<u>C</u>H₂-COO), 23.7 (Bu_4N) , 19.7 (Bu_4N) , 19.0 $(\underline{C}H_3-C=NH)$, 13.2 (Bu₄N). MS(ESI) m/z = 233.2309 (найдено для $[B_{10}H_9NHC(NHCH_2COOH)CH_3],$ вычислено для {[A]⁻} 233.2293).

 $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9NHC(C_2H_5)NHCH_2COO]$ (Bu₄N(2a)). Получали по аналогичной методике. Из 0.415 г (Bu₄N)[2-B₁₀H₉(NCC₂H₅)] (Bu₄N(2)) получено 0.600 г (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉NHC(C₂H₅)NHCH₂COO] (82%).

ИК-спектр (СН₂Сl₂, см⁻¹): 3410, 3290, 3245 v(N-H), 2470 v(B-H), 1725 v(C=O), 1626 v(C=N). 11В-{1Н} ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 2.7 (д, 1В, В(10), $J^{B-H} = 146 \Gamma_{II}$, -4.2 (д, 1B, B(1), $J^{B-H} = 137 \Gamma_{II}$), -14.7 (c, 1B, B(2)), -23.5 (π , 3B, B(4.7.8), $J^{B-H} = 92$ Гш), -27.2 (д, 4B, B(3.5.6.9), $J^{B-H} = 113$ Гц). ¹Н ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): -1.01-1.55 (м, 9H, В₁₀Н₉), 8.48 (c, 1H, N<u>H</u>-C=NH), 6.09 (c, 1H, NH-C=N<u>H</u>), 4.03 (с, 2H, NH-C<u>H</u>₂-COO J = 4.40 Гц), 2.33 (кв, 2H, C-C<u>H</u>₂-CH₃J=7.52 Гц), 3.15 (м, 16H, Bu₄N), 1.64 (м, 16H, Bu₄N), 1.40 (м, 16H, Bu₄N), 1.05 (т, 3H, C–CH₂–C<u>H</u>₃J = 7.52) 1.00 (м, 24H, Bu₄N). ¹³C ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 173.5 (<u>C</u>OO), 169.0 (\underline{C} =NH), 58.7 (Bu₄N), 46.1 (\underline{C} H₂-COO), 25.4 $(NH=C-\underline{C}H_2-CH_3)$, 23.7 (Bu_4N) , 19.7 (Bu_4N) , 13.2 (Bu_4N) , 9.8 (NH=C-CH₂-<u>C</u>H₃). MS(ESI) m/z = 247.2488

Соединение	Bu ₄ N(1a)	Bu ₄ N(6a)
Брутто-формула	$C_{20}H_{53}B_{10}N_3O_2$	$C_{20}H_{55}B_{12}N_3O_2$
Μ	475.75	499.39
<i>Т</i> , К	150	100
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_{1}/c$	Р
<i>a</i> , Å	9.933(2)	9.0954(10)
<i>b</i> , Å	20.788(4)	11.7074(10)
<i>c</i> , Å	16.716(3)	15.1828(15)
α, град	90.00(3)	103.607(4)
β, град	97.14(3)	106.441(4)
ү, град	90.00(3)	96.265(4)
<i>V</i> , Å ³	3425.0(12)	1480.1(3)
Ζ	4	2
$ ho_{pacy},$ г/см ³	0.923	1.121
μ, мм ⁻¹	0.053	0.063
<i>F</i> (000)	1040.0	544.0
Размеры кристалла, мм	0.5 imes 0.25 imes 0.25	0.6 imes 0.5 imes 0.03
Излучение, λ, Å	$MoK_{\alpha} (\lambda = 0.71073)$	$MoK_{\alpha} (\lambda = 0.71073)$
Интервал углов 20, град	3.918-51.998	3.644-51.998
Число отражений: измеренных независимых (<i>N</i>) [<i>R</i> _{int}]	15844, 6536 [0.0358]	12981, 5570 [0.0431]
GOOF	1.038	1.041
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 по <i>N</i> _o	$R_1 = 0.0934, wR_2 = 0.2567$	$R_1 = 0.0917, wR_2 = 0.2267$
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i>	$R_1 = 0.1220. \text{ w} R_2 = 0.2793$	$R_1 = 0.1245, wR_2 = 0.2429$

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры

(найдено для [B₁₀H₉NHC(NHCH₂COOH)C₂H₅], вычислено для {[A]⁻} 247.2450).

 $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9NHC(C(CH_3)_3)NHCH_2COO]$ ($Bu_4N(3a)$) получали по аналогичной методике. Из 0.442 г (Bu_4N)[2- $B_{10}H_9$ (NCC(CH₃)₃)] ($Bu_4N(3)$) получено 0.554 г (Bu_4N)₂[2- $B_{10}H_9$ NHC(C(CH₃)₃)NHCH₂COO] (73%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3406, 3298, 3232 ν (N–H), 2470 ν (B–H), 1727 ν (C=O), 1627 ν (C=N). ¹¹B–{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 3.4 (д, 1B, B(10), $J^{B-H} = 138 \Gamma$ ц), -4.7 (д, 1B, B(1), $J^{B-H} = 137 \Gamma$ ц), -14.3 (с, 1B, B(2)), -23.53 (д, 3B, B(4.7.8), $J^{B-H} =$ = 92 Гц), -26.3 (д, 4B, B(3.5.6.9), $J^{B-H} = 113 \Gamma$ ц). ¹H ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): -1.01-1.55 (м, 9H, B₁₀H₉), 8.60 (с, 1H, N<u>H</u>-C=NH), 5.86 (с, 1H, NH-C=N<u>H</u>), 4.33 (с, 2H, NH-C<u>H₂</u>-COO), 3.15 (м, 16H, Bu₄N), 1.64 (м, 16H, Bu₄N), 1.40 (м, 16H, Bu₄N), 1.24 (с, 9H, C(CH₃)₃) 1.00 (м, 24H, Bu₄N). ¹³C ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 174.2 (<u>C</u>OO), 172.5 (<u>C</u>=NH), 58.7 (Bu₄N), 47.8 (<u>C</u>H₂-COO), 27.1 (<u>C</u>-C=NH), 26.7 (C-(<u>C</u>H₃)₃), 23.7 (Bu₄N), 19.7 (Bu₄N), 13.2 (Bu₄N). MS(ESI) *m*/*z* = 275.2799 (найдено для [B₁₀H₉NHC(NHCH₂COOH)C(CH₃)₃], вычислено для {[A]⁻} 275.2763).

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉NHC(C₆H₅)NHCH₂COO] (Bu₄N(4a)) получали по аналогичной методике. Из 0.465 г $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9(NCC_6H_5)]$ (**Bu**₄N(4)) получено 0.608 г (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉NHC(C₆H₅)NHCH₂COO] (78%).

ИК-спектр (СН₂Сl₂, см⁻¹): 3399, 3295, 3243 v(N-H), 2470 v(B-H), 1726 v(C=O), 1627 v(C=N). ¹¹B-{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 2.9 (д, 1В, В(10), $J^{B-H} = 1410 \ \Gamma_{II}$, -4.0 (д, 1B, B(1), $J^{B-H} = 135 \ \Gamma_{II}$). -14.3 (с, 1В, B(2)), -23.3 (д, 3В, B(4.7.8), $J^{B-H} = 92$ Гц), -26.8 (д, 4B, B(3.5.6.9), $J^{B-H} = 114$ Гц). ¹Н ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): -1.01-1.55 (м, 9H, В₁₀Н₉), 8.73 (с, 1H, N<u>H</u>-C=NH), 7.63-6.83(м, 5H, NH=C- $C_{6}H_{5}$), 6.36 (c, 1H, NH-C=N<u>H</u>), 3.69 (α , 2H, NH-С<u>Н</u>₂-СОО, *J* = 3.30 Гц), 3.15 (м, 16H, Ви₄N), 1.64 (м, 16H, Bu₄N), 1.40 (м, 16H, Bu₄N), 1.00 (м, 24H, Bu₄N). ¹³С ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 174.6 (СОО), 166.2 (C=NH), 131.8 129.9, 127.5 126.5 (NH=C-Ph), 58.7 (Bu₄N), 48.8 (<u>CH</u>₂-COO), 23.7 (Bu₄N), 19.7 (Bu₄N), 13.2 (Bu₄N). MS(ESI) m/z = 295.2401(найдено для [B₁₀H₉NHC(NHCH₂COOH)C₆H₅], вычислено для {[A]-} 295.2450).

 $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9NHC(CH_3)NHCH(CH_2C_6H_5)COO]$ ($Bu_4N(1b)$). Получали по аналогичной методике. Из 0.400 г Bu₄N(1) и 0.331 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.363 г (Bu₄N)_2[2-B₁₀H₉ NHC(CH₃)NHCH(CH₂C₆H₅)COO] (45%).

ИК-спектр (СН₂Сl₂, см⁻¹): 3407, 3291, 3234 v(N-H), 2471 v(B-H), 1751 v(C=O), 1635 v(C=N). ¹¹В-{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 3.2 (д, 1В, В(10), $J^{B-H} = 142 \Gamma_{II}$, -4.0 (g, 1B, B(1), $J^{B-H} = 140 \Gamma_{II}$), -15.0 (c, 1B, B(2)), -23.4 (π , 3B, B(4.7.8), $J^{B-H} =$ $= 124 \Gamma_{\text{II}}$), $-26.5 (\pi, 4B, B(3.5.6.9), J^{B-H} = 115 \Gamma_{\text{II}}$). ¹Н ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): -1.01-1.92 (м, 9Н, $B_{10}H_{0}$), 8.81 (c, 1H, NH-C=NH), 7.50-7.21 (m, 5H, $CH-CH_2-C_6H_5$), 6.06 (c, 1H, NH-C=NH), 4.44 (м, 1H, NH–C<u>H</u>–СОО), 3.49 (д, 2H, CH–C<u>H</u>₂– C_6H_5 , J = 11.25 Гц), 3.14 (м, 16H, Bu₄N), 1.65 (м, 16H, Bu_4N), 1.50 (c, 3H, $NH=C-CH_3$), 1.40 (M, 16H, Bu₄N), 1.00 (м, 24H, Bu₄N). ¹³С ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 175.3 (<u>C</u>OO), 165.2 (<u>C</u>=NH), 137.4, 130.4, 128.8, 127.1 (-CH₂-<u>Ph</u>), 59.9 (<u>C</u>H-COO), 58.7 (Bu_4N), 40.0 ($Ph-\underline{C}H_2-CH$), 23.7 (Bu_4N) , 19.7 (Bu_4N) , 18.5 $(\underline{CH}_3-\underline{C}=NH)$, 13.2 (Bu₄N). MS(ESI) *m/z* = 323.2741 (найдено для $[B_{10}H_9(NHCNHCHCH_2C_6H_5COOH)CH_3],$ вычислено для {[А]-} 323.2763).

 $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9NHC(C_2H_5)NHCH(CH_2C_6H_5)COO]$ ($Bu_4N(2b)$) получали по аналогичной методике. Из 0.412 г Bu₄N(2) и 0.332 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.361 г (Bu₄N)_2[2-B₁₀H₉ NHC(C₂H₅)NHCH(CH₂C₆H₅)COO] (44%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3405, 3300. 3240 v(N–H), 2470 v(B–H), 1735 v(C=O), 1638 v(C=N). ¹¹B–{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 3.7 (д, 1B, B(10), $J^{B-H} = 139 \Gamma_{II}$, $-3.7 (\pi, 1B, B(1), J^{B-H} = 140 \Gamma_{II})$, -14.3 (c, 1B, B(2)), -22.9 (π , 3B, B(4.7.8), $J^{B-H} =$ = 99 Γμ), -26.0 (д, 4B, B(3.5.6.9), $J^{B-H} = 99$ Γμ): ¹H ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): -0.95-1.80 (м, 9H, В₁₀H₉), 8.76 (с. 1H, N<u>H</u>-C=NH), 7.51-7.21 (м, 5H, CH- $CH_2-C_6H_5$), 5.99 (c, 1H, NH-C=NH), 4.36 (M, 1H, NH-C<u>H</u>-COO), 3.45 (μ , 2H, C-C<u>H</u>₂-CH₃, J = = 10.64 Гц), 3.13 (м, 16H, Bu₄N), 1.95–1.72 (м, 2H, СН-С<u>Н</u>₂-С₆Н₅), 1.65 (м, 16Н, Ви₄N), 1.40 (м, 16H, Bu₄N), 1.00 (м, 24H, Bu₄N), 0.70 (т, 3H, C-CH₂-CH₃, J = 7.52 Гц). ¹³С ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 178.9 (COO), 169.1 (C=NH), 137.2, 130.3, 128.8, 127.1 ($-CH_2-Ph$), 59.2 (CH-COO), 58.7 (Bu_4N), 39.8 (Ph– $\underline{C}H_2$ –CH), 24.4 (CH₃– $\underline{C}H_2$ –C=NH), 23.7 (Bu₄N), 19.7 (Bu₄N), 13.2 (Bu₄N), 18.5 (<u>C</u>H₃-CH₂-C=NH). MS(ESI) *m*/*z* = 337.2987 (найдено лля $[B_{10}H_9NHC(NHCHCH_2C_6H_5COOH)C_2H_5],$ вычислено для {[A]⁻} 337.2919).

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉NHC(C(CH₃)₃)NHCH(CH₂C₆H₅)COO] (Bu₄N(3b)) получали по аналогичной методике. Из 0.440 г Bu₄N(3) и 0.335 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.295 г (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉NHC(C(CH₃)₃)NHCH(CH₂C₆H₅)COO] (35%).

ИК-спектр (СН₂Сl₂, см⁻¹): 3408, 3290, 3231 v(N-H), 2470 v(B-H), 1735 v(C=O), 1637 v(C=N). ¹¹B-{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 3.4 (д, 1B, B(10), $J^{B-H} = 144 \Gamma_{II}$, -4.3 (д, 1B, B(1), $J^{B-H} = 142 \Gamma_{II}$), -14.5 (c, 1B, B(2)), -23.3 (π , 3B, B(4.7.8), $J^{B-H} =$ = 104 Γμ), -26.2 (д, 4B, B(3.5.6.9), $J^{B-H} = 123$ Γμ); ¹Н ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): -0.95-1.80 (м, 9Н, $B_{10}H_9$, 8.81 (c, 1H, N<u>H</u>-C=NH), 7.651-7.21 (M, 5H, CH–CH₂–C₆ \underline{H}_5), 5.73 (c, 1H, NH–C=N<u>H</u>), 4.71 (м, 1Н, NH-CH-COO), 3.54-3.44 (м, 2Н, СН–С<u>Н</u>₂–С₆Н₅), 3.13 (м, 16H, Bu₄N), 1.65 (м, 16H, Bu₄N), 1.40 (м, 16H, Bu₄N), 1.00 (м, 24H, Bu₄N), 0.92 (с, 9H, C–(C<u>H</u>₃)₃). ¹³С ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 172.3 (COO), 166.4 (C=NH), 137.4, 130.5, 128.6, 127.1 (-CH₂-<u>Ph</u>), 60.6 (<u>C</u>H-COO), 58.7 (Bu₄N), 40.0 (Ph-<u>C</u>H₂-CH), 36.4 (NH=C-<u>C</u>-(CH₃)₃), 26.8 $(NH=C-C-(\underline{C}H_3)_3), 23.7 (Bu_4N), 19.7 (Bu_4N), 19.0$ (C-C=NH), 13.2 (Bu₄N). MS(ESI) m/z = 365.3189(найдено лля $[B_{10}H_9NHC(NHCH(CH_2C_6H_5)COOH)C(CH_3)_3],$

вычислено для {[A]-} 365.3232).

 $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9NHC(C_6H_5)HNCH(CH_2C_6H_5)COO]$ $(Bu_4N(4b))$ получали по аналогичной методике. Из 0.460 г Bu₄N(4) и 0.331 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.363 г (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉NHC(C₆H₅)HNCH(CH₂C₆H₅)COO] (42%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3407, 3295, 3238 v(N–H), 2470 v(B–H), 1732 v(C=O), 1632 v(C=N). ¹¹B–{¹H} ЯМР (CD₃CN, δ , м.д.): 3.4 (д, 1B, B(10), $J^{B-H} = 142$ Гц), -3.9 (д, 1B, B(1), $J^{B-H} = 139$ Гц), -14.0 (c, 1B, B(2)), -23.3 (π , 3B, B(4.7.8), $J^{B-H} =$ $= 76 \Gamma_{\text{II}}$, $-26.4 (\pi, 4B, B(3.5.6.9), J^{\text{B-H}} = 117 \Gamma_{\text{II}}$). ¹H ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): -0.95-1.80 (м, 9H, В₁₀H₉), 9.11 (c, 1H, NH-C=NH), 7.42-6.58 (м,10, Ph), 6.15 (c, 1H, NH-C=N<u>H</u>), 4.04 (M, 1H, NH-C<u>H</u>-СОО), 3.22–2.90 (м, 2H, CH–C<u>H</u>₂–C₆H₅) 3.13 (м, 16H, Bu₄N), 1.65 (м, 16H, Bu₄N), 1.40 (м, 16H, Bu₄N), 1.00 (M, 24H, Bu₄N). ¹³C ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 179.7 (СОО), 166.3 (С=NH), 137.4, 130.8, 128.9, 127.4 (-CH₂-<u>Ph</u>), 131.1, 130.4, 128.8, 126.9 $(NH=C-\underline{Ph}), 62.1 (\underline{CH}-COO), 58.7 (Bu_4N), 40.3$ $(Ph-\underline{C}H_2-CH)$, 23.7 (Bu_4N) , 19.7 (Bu_4N) , 13.2 (Bu₄N). MS(ESI) *m*/*z* = 385.2887 (найдено для $[B_{10}H_9NHC(NHCHCH_2C_6H_5COOH)C_6H_5],$ вычислено для {[А]-} 385.2919).

(Bu₄N)[B₁₂H₁₁(NHC(NHCH₂COOH)CH₃)]

($Bu_4N(5a)$). В колбу помещали 0.424 г (1 ммоль) (Bu_4N)[$B_{12}H_{11}NCCH_3$] ($Bu_4N(5)$), 0.016 г (0.15 ммоль) Na₂CO₃, 0.300 г (4 ммоль) глицина, 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0.5 н соляной кислотой до рН 2 и экстрагировали CH₂Cl₂. Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме. Выход 0.270 г (54%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3534 v(O–H), 3418, 3314, 3249 v(N–H), 2490 v(B–H), 1746 v(C=O), 1641 v(C=N). ¹¹B{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): –6.7 (с, 1B, B–N), –15.6 (с, 11B, B–H(B2–12)). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 2.5–0.0 (м, 11H, B–H), 8.09 (с, 1H, NH=C–N<u>H</u>), 6.60 (с, 1H, <u>N</u>H=C–NH), 3.94 (д, 2H, C<u>H</u>₂COOH, *J* = 5.49 Гц), 3.15 (8H, Bu₄N), 1.92 (с, 3H, C–CH₃), 1.61 (8H, Bu₄N), 1.45 (8H, Bu₄N), 1.01 (12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 170.6 (CH₂<u>C</u>OOH), 164.7 (NH=<u>C</u>), 59.4 (Bu₄N), 45.7(<u>C</u>H₂COOH), 24.4 (Bu₄N), 20.4 (NH=C–<u>C</u>H₃), 20.2 (Bu₄N), 13.9 (Bu₄N). MS(ESI) *m*/*z* = 259.2565 (найдено для [B₁₂H₁₁(NHC(NHCH₂COOH)CH₃)], вычислено для {[A]⁻} 259.2579).

(**Bu**₄**N**)[**B**₁₂**H**₁₁(**NHC**(**NHCH**₂**COOH**)**C**₂**H**₅)] (**Bu**₄**N**(**6a**)) получали по аналогичной методике. Из 0.438 г (**Bu**₄**N**)[**B**₁₂**H**₁₁**NCC**₂**H**₅] (**Bu**₄**N**(**6**)) получено 0.251 г (**Bu**₄**N**)[**B**₁₂**H**₁₁(**NHC**(**NHCH**₂**COOH**)**C**₂**H**₅)] (49%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3552 v(O–H), 3418, 3331, 3256 v(N–H), 2490 v(B–H), 1746 v(C=O), 1645 v(C=N). ¹¹B{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -6.7 (с, 1B, B–N), -15.6 (с, 11B, B–H(B2–12)). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 2.5–0.0 (м, 11H, B–H), 8.30 (с, 1H, NH=C–N<u>H</u>), 6.15 (с, 1H, <u>N</u>H=C–NH), 4.14 (д, 2H, C<u>H</u>₂COOH)₂, J = 5.73 Гµ), 3.15 (8H, Bu₄N), 2.39 (к, 2H, C<u>H</u>₂CH₃, J = 7.4 Гµ), 1.61 (8H, Bu₄N), 1.45 (8H, Bu₄N), 1.16 (т, 3H, CH₂, C<u>H</u>₃, J = 7.47 Гµ), 1.01 (12H, Bu₄N). ¹³С ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 169.3 (CH₂<u>C</u>OOH), 168.2 (NH=<u>C</u>), 59.4 (Bu₄N), 44.4 (<u>C</u>H₂COOH), 25.2 (<u>C</u>H₂CH₃), 24.4 (Bu₄N), 20.2 (Bu₄N), 13.9 (Bu₄N), 9.1 (CH₂<u>C</u>H₃). MS(ESI) *m*/*z* = 273.2747 (найдено для [B₁₂H₁₁(NHC(NHCH₂COOH)C₂H₅)], вычислено для {[A]⁻} 273.2738).

(Bu_4N)[$B_{12}H_{11}$ (NHC(NHCH($CH_2C_6H_5$)COOH) CH₃)] (Bu_4N (5b)). В колбу помещали 0.424 г (1 ммоль) Bu_4N (5) 0.016 г (0.15 ммоль) Na_2CO_3 , 0.660 г (4 ммоль) фенилаланина, 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0.5 н. соляной кислотой до рН 2 и экстрагировали CH₂Cl₂. Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Выход 0.389 г (66%).

ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3506 v(O–H), 3405, 3310, 3254 ν (N–H), 2490 ν (B–H), 1739 ν (C=O), 1644 v(C=N). ¹¹B{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): -6.8 (c, 1B, B-N), -15.5 (c, 11B, B-H(B2-12)).¹H MP (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 2.5–0.0 (м, 11H, B–H), 3.15 (8H, Bu₄N), 1.61 (8H, Bu₄N), 1.45 (8H, Bu₄N), 1.01 (12H, Bu_4N), 8.25 (c, 1H, NH=C-N<u>H</u>), 7.38-7.25 (M, 5H, СНС $H_2C_6H_5$), 6.56 (с, 1H, <u>N</u>H=C-NH), 4.36 (тд, 1H С<u>Н</u>СН₂С₆Н₅, J = 9.7, 4.1 Гц), 3.27 (дд, 1H, $CHCH_2C6H_5$, J = 13.7, 4.2 Гц), 2.93 (дд, 1H, $CHCH_{2}C_{6}H_{5}$, J = 13.7, 9.7 Гц), 1.57 (с, 3H, NH=C-С<u>Н</u>₃). ¹³С ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 59.4 (Bu₄N), 24.4 (Bu₄N), 20.2 (Bu₄N), 13.9 (Bu₄N), 171.9 (CH-COOH), 165.2 (NH=C), 137.3, 130.9, 129.6, 128.0 $\overline{(CH_2C_6H_5)}$, 55.1 $(\underline{CHCH_2C_6H_5})$, 40.3 $(CH\underline{CH_2C_6H_5})$, 45.7 ($\underline{C}H_2COOH$), 18.9 (NH=C-<u>C</u>H₃). MS(ESI) m/z257.2641 (найдено лля $[B_{12}H_{11}(NHC(NHCH_2COOH)CH_3)],$ вычислено для {[А]⁻} 257.2636).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенный в работе метод получения борилированных аминокислот основан на модификации свободных аминокислот, что позволяет проводить процесс в одну стадию и существенно повысить выход целевых продуктов.

Как указано ранее, нитрилиевые производные *клозо*-декаборатного аниона проявляют весьма высокую реакционную способность к органическим аминам. Природные аминокислоты также содержат функциональную аминогруппу, поэтому нами были предложены методы получения коньюгатов *клозо*-декаборатного аниона и аминокислот, не содержащих функциональные группы в боковых цепях (глицин, *L*-фенилаланин). Реакция протекает по схеме.



Аминокислоты плохо растворимы в органических растворителях, поэтому на первом этапе синтеза был проведен подбор подходящего растворителя. Использование в качестве растворителя этилового спирта привело к получению продуктов присоединения спирта и не дало препаративно значимых количеств целевых соединений. Это связано с тем, что в цвиттер-ионной форме нуклеофильный характер аминогруппы очень мал. Для предотвращения протонирования аминогруппы был предложено использовать в качестве растворителя буферные растворы, обеспечивающие поддержание рН изоэлектрической точки соответствующих аминокислот. Для повышения растворимости н-тетрабутиламмониевых солей нитрилиевых производных реакцию проводили в смеси ацетонитрил-ацетатный буфер (рН 6 для глицина, рН 5.5 для фенилаланина). Процесс протекания реакции контролировали с помощью ¹¹В ЯМР-спектроскопии. Установлено, что в результате реакции образуется смесь целевого амидина и незначительного количества продукта гидролиза нитрилиевого производного.

Для выделения целевого продукта применяли флэш-хроматографию. Полученные таким способом продукты вида [2-B₁₀H₉NH=C(R)NHCH(R')COOH] (R = Me, Et, Bu^t, Ph; R' = H, Bn), по данным ESIмасс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии, обладали чистотой >98%.

Строение полученных продуктов определяли методами мультиядерной ЯМР-спектроскопии. В ¹¹В-{¹H} ЯМР-спектрах полученных продуктов сигналы от апикальных атомов бора проявляются в диапазонах 3.5-2.5 м.д. [B(10), I = 1] и -4.0... -5.0 м.д. [B(1), I = 1], что характерно для монозамещенных амидинов [30]. Значительное смещение сигнала B(1) в сильное поле по сравнению с сигналом в спектре исходных нитрилиевых производных связано с наличием в продукте внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия. Сигнал от замещенного атома бора B(2) наблюдается при -14.3...-15.1 м.д., сигналы от

незамещенных экваториальных вершин борного кластера – при –23.0...–24.0; –26.5...–27.5 м.д.

В спектрах ¹Н ЯМР полученных соединений амидиновый фрагмент представлен двумя сигналами: от протона иминогруппы в области 6.36— 5.80 м.д. и протона аминогруппы при 8.70–8.30 м.д.

Аминокислотный остаток представлен сигналами от протонов при α -атоме углерода в области 4.40–3.70 м.д. и сигналами заместителей при α -атоме. Для анионов [2-B₁₀H₉NH=C(R)NHCH(CH₂Ph)COO]^{2–} (R = Me, Et, Bu^t, Ph) сигналы протонов метиленовой группы лежат в области 3.50–3.20 м.д., сигналы протонов фенильной группы – в области 7.50–7.00 м.д.

Сигналы протонов от заместителя нитрилиевой группы для производных на основе соединения 1 лежат в области 2.05-2.00 м.д.; для 2 сигналы метиленовой группы лежат в области 2.35-2.30, сигналы метильной — в области 1.05—1.00 м.д.; для 3 сигналы протонов метильных групп лежат в области 1.00 м.д.; для 4 сигналы протонов фенильной группы лежат в области 7.70-7.25 м.д. Стоит отметить, что в целевых продуктах, по данным спектров ¹Н ЯМР, соотношение замещенный анион бора/катион Bu₄N⁺ не соответствует теоретическому (1/1 или 1/2). Это связано с тем, что у выделенных конъюгатов карбоксильная группа аминокислоты частично существует в депротонированной форме, а также возможен ионный обмен между солью амидин-клозо-декабората и буферным раствором (Na^+).

В спектрах ¹³С ЯМР аминокислотный фрагмент представлен сигналами от карбоксильного атома углерода при 178.0–170.0 м.д. В спектрах анионов [2-B₁₀H₉NH=C(R)NHCH₂COO]^{2–} (R = = Me, Et, Bu^t, Ph) сигналы α -атома углерода лежат в области 49.0–46.0 м.д. В спектрах анионов [2-B₁₀H₉NH=C(R)NHCH(CH₂Ph)COO]^{2–} (R = = Me, Et, Bu^t, Ph) сигналы α -атома углерода лежат в области 62.0–59.0 м.д., сигнал атома углерода метиленовой группы – при 40.5–39.5 м.д., сиг-



Рис. 1. Строение аниона $[2-B_{10}H_9(NHC(CH_3)HNCH_2COOH]^-$ по данным PCA.

налы атомов углерода бензольного кольца — в области 140.0—125.0 м.д.

Амидиновая функциональная группа представлена сигналами атома углерода, связанного с азотом иминогруппы, при 169.0–160.0 м.д. и сигналами заместителей. Для производных **1** сигналы атома углерода метильной группы лежат в области 19.5–18.5 м.д.; для производных **2** сигналы метиленовой группы лежат в области 25.0–24.5 м.д., сигналы метильной группы — при 10.0—9.5 м.д.; для **3** сигналы метильных групп лежат в области 27.0—26.00 м.д.; для **4** сигналы фенильной группы лежат в области 140.0—125.0 м.д.

Процесс взаимодействия аминокислот с нитрилиевыми производными *клозо*-додекаборатного аниона отличается от аналогичной реакции нитрилиевых производных *клозо*-декаборатного аниона:



Установлено, что исходные нитрилиевые производные проявляют меньшую реакционную способность по отношению к О-нуклеофилам, таким как вода и спирты. Таким образом, реакцию нуклеофильного присоединения можно проводить в водно-спиртовом растворе, а для предотвращения протонирования аминогруппы использовать каталитические количества карбо-



Рис. 2. Строение аниона $[B_{12}H_{11}(NHC(CH_3)HNCH_2COOH]^-$ по данным PCA.

ната натрия в качестве мягкого основания. По данным ¹¹В ЯМР-спектроскопии, целевой продукт образуется с количественным выходом, а снижение выхода изолированного вещества связано с потерями при экстракции. Выделенные в чистом виде продукты являются индивидуальными веществами и не требуют дополнительной очистки.

Строение полученных продуктов определяли методами мультиядерной ЯМР-спектроскопии. В ¹¹В-{¹H} ЯМР-спектрах полученных продуктов сигналы от замещенных атомов бора лежат в области -6.8...-6.7 м.д. Сигналы от незамещенных атомов бора представляют собой синглет в области -15.6 м.д. ¹H, ¹³С ЯМР-спектры амидинов на основе *клозо*-додекаборатного аниона схожи с аналогичными продуктами на основе *клозо*-декаборатного аниона.

Строение двух полученных производных было дополнительно подтверждено методом РСА. В структуре продукта Bu₄N(1a) (рис. 1) амидиновый фрагмент плоский и длины связей N-С составляют 1.299 и 1.313 Å, что указывает на наличие сопряжения. *Z*-конфигурация амидинового фрагмента стабилизирована внутримолекулярной связью между атомом водорода аминогруппы аминокислоты и гидридным атомом водорода, связанным с атомом В(3). Длины связей С-О в карбоксильной группе составляют 1.325 и 1.174 Å. Значения согласуются с литературными данными для длин связей в карбоновых кислотах [31]. В структуре продукта Bu₄N(6а) (рис. 2) амидиновый фрагмент также плоский, Z-конфигурация в нем стабилизированна внутримолекулярным протонгидридным взаимодействием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения N-борилированных аминокислот на основе *клозо*-додекаборатного и *клозо*-декаборатного аниона. Показано, что для данных кластерных анионов процесс присоединения аминокислот к нитрилиевым производным протекает с незначительными отличиями. Все продукты охарактеризованы методами мультиядерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения, ESI-масс-спектрометрии, для двух полученных продуктов структура установлена методом РСА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-10292).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kirchmann M., Wesemann L.* // Dalton Trans. 2008. № 4. P. 444. https://doi.org/10.1039/B715305H
- 2. Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 42. P. 13783. https://doi.org/10.1002/chem.201403625

- 3. *Zhang Y., Liu J., Duttwyler S.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 31. P. 5158. https://doi.org/10.1002/ejic.201501009
- 4. *Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 38–39. P. 4552. https://doi.org/10.1002/ejic.201700620
- Messina M.S., Axtell J.C., Wang Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6952. https://doi.org/10.1021/jacs.6b03568
- 6. Wegener M., Huber F., Bolli C. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 3. P. 1328. https://doi.org/10.1002/chem.201404487
- Li Y.-T., Zhang S.-H., Zheng G.-P. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 595. P. 117511. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117511
- Derdziuk J., Malinowski P.J., Jaroń T. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 49. P. 27030. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.158
- 9. Rao M.H., Muralidharan K. // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062
- 10. *Hagemann H.* // Molecules. 2021. V. 26. № 24. P. 7425. https://doi.org/10.3390/molecules26247425
- Sharon P, Afri M., Mitlin S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055
- Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018.
 V. 24. № 41. P. 10364. https://doi.org/10.1002/chem.201801602
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. https://doi.org/10.1134/S0036023622010028
- 15. Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8693. https://doi.org/10.1039/c8nj01018h
- Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 838. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038

- Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al. // Polyhedron. 2017. V. 123. C. 176. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035
- Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. C. 841. https://doi.org/10.1134/S0036023619070180
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1750. https://doi.org/10.1134/S0036023619140043
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 201. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1499. https://doi.org/10.1134/S003602361912012X
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 139. https://doi.org/10.1134/S0036023621020133
- Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. https://doi.org/10.3390/ijms222413391
- Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051. https://doi.org/10.1039/D1DT04174F
- 25. Bruker, SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
- 26. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S1600576714022985
- 27. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- 29. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. https://doi.org/10.3390/molecules26010248
- 30. *Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 6. P. 847. https://doi.org/10.1134/S003602361106026X
- Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1987. P. S1. https://doi.org/10.1039/p298700000s1

2022

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18

ЛИТИРОВАНИЕ КЛАСТЕРА ОКСИДА КРЕМНИЯ, АДСОРБИРОВАННОГО НА ОКСИД ГРАФЕНА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. Т. С. Зюбина^{*a*, *}, А. С. Зюбин^{*a*}, А. В. Корчун^{*a*}, Е. Ю. Евщик^{*a*}, В. Г. Колмаков^{*a*}, Д. А. Кислов^{*a*}, Ю. А. Добровольский^{*a*}

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия *e-mail: zyubin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г. После доработки 22.04.2022 г. Принята к публикации 25.04.2022 г.

Рассмотрены процессы адсорбции кластера оксида кремния на поверхность восстановленного оксида графена (GO). Расчеты выполнены на уровнях PBE/PAW, ω B97XD/6-31G(*d*,*p*) и ω B97XD/6-31G(*d*,*p*)/6-311G(*d*,*p*)BSSE с учетом периодических условий и в кластерном приближении. При образовании GO графеновые листы деформируются в области связи с кислородом. Кластеру Si_nO_x энергетически выгодно находиться с вогнутой стороны поверхности (противоположной от адсорбированного кислорода). Это стабилизирует положение кластеров и препятствует "сносу" оксида кремния при литировании. Литирование проходит по атомам кислорода и кремния. Проводимость по литию будет зависеть от относительного количества Li/O и Li/O_c, где O – количество атомов кислорода на поверхности оксида кремния, а O_c – на поверхности оксида графена. Миграция лития проходит по атомам кислорода, связанным с кремнием, в случае малого отношения Li/O ≤ 1/2 и захватывает атомы кислорода O_c, покрывающие графен, в случае Li/O ≥ 1.

Ключевые слова: наночастицы кремния и оксида кремния, восстановленный оксид графена, литийионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044457X22100348

введение

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее перспективными на сегодняшний день для использования в качестве мобильных источников электроэнергии [1], однако их возможности далеко не исчерпаны. Один из возможных путей улучшения их характеристик – увеличение емкости анода по отношению к ионам лития. В большинстве случаев материалом для отрицательных электродов в подобных аккумуляторах является графит. В качестве альтернативы графиту можно использовать кремний, емкость которого почти в 10 раз больше емкости графита. Однако в полной мере это преимущество не удается реализовать вследствие глубокой перестройки структуры, приводящей к резким изменениям объема и разрушению материала электрода [2]. Одно из возможных решений проблемы – поиск некристаллических форм, способных сохраняться в процессе литирования-делитирования, в частности, состоящих из кремниевых нанострукур и удерживающих их композитов.

В качестве такого композита может быть использован графен [3–5], т.е. двумерный углеродный лист толщиной в один атом, в котором атомы

углерода образуют решетку, состоящую из шестиугольных ячеек. Он обладает высокой механической и термической стабильностью, химической стойкостью и развитой удельной поверхностью. Однако вследствие химической инертности этот материал плохо удерживает на своей поверхности различные адсорбенты. Модификация поверхности, в том числе легирование чужеродными металлическими или неметаллическими атомами и химическими веществами, функционализация графена потенциальным донором электронов или акцепторными группами могут значительно увеличить поверхностную реакционную способность графена [6-14]. В этом плане большой интерес представляет оксид графена (GO) – производное от графена со многими кислородсодержащими функциональными группами (например, эпоксидная, -ОН или -СООН) [15-17]. Из-за наличия этих функциональных групп GO проявляет превосходную поверхностную реакционную способность, например принимает атомы или кластеры [18, 19], и полупроводниковые свойства [17].

Оксид графена получают присоединением кислорода и/или кислородсодержащих функциональных групп к решетке графена [20]. Эти группы присоединяются хаотично, поэтому оксид графена является плохо упорядоченным, содержащим множество различных дефектов. Это негативно сказывается на подвижности носителей заряда, однако, контролируя концентрацию функциональных групп, можно управлять проводимостью в широких пределах [21]. Наличие кислородных групп делает материал гидрофильным [22], т.е. он хорошо растворяется в воде и легко наносится на поверхности, после чего может быть восстановлен для повышения проводимости.

Исследования, направленные на получение и электрохимическое применение GO [17, 18, 23], показали, что он может широко использоваться в качестве подложки или подходяшего сенсорного материала [24–26]. Например, в экспериментальном исследовании [16] GO был частично восстановлен путем термообработки в потоке аргона при температуре ниже 200°С. Эта обработка увеличила электрическую проводимость GO-листов за счет удаления кислородных функциональных групп. Миниатюрные датчики газа на основе восстановленного GO демонстрировали сенсорные свойства при комнатной температуре. Они обнаружили, что широкая доступность GO, а также простота и дешевизна производственного процесса позволяют использовать его в качестве экономичного графенового датчика газа [27].

Согласно наиболее известной модели GO, предложенной Лерфом и Клиновски [28, 29], GO состоит из гексагональной углеродной сети, имеющей как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизированные атомы углерода с эпоксидными (содержащими в цикле один кислородный атом) и гидроксильными (OH) группами на его "базовой" плоскости, тогда как края в основном функционализированы карбоксильными (–СООН) и карбонильными (С=О) группами. Согласно [30], рассчитанная энергия адсорбции атома О на лист графена составляет –173.5 ккал/моль (41.5 эВ, уровень расчета M06-2X/6-31G*).

В работе [31] в соответствии с данными [28, 29] чистый GO был смоделирован как двумерный графен с двумя соседними эпоксидными группами. Для моделирования графена был использован гексагональный лист 4 × 4, содержащий 32 атома углерода, ограничений по симметрии во время структурной оптимизации не накладывалось. Во избежание взаимного влияния графеновых листов они располагались на расстоянии 15 Å друг от друга. Моделирование было выполнено в рамках DFT с использованием периодических граничных условий с помощью программного комплекса DMol3 [32, 33] с применением функционала РВЕ [34], двухэкспонентного базисного набора с поляризацией (DNP) с учетом и без учета ван-дер-ваальсовых (vdW) взаимодействий [35]. Расчетное значение ковалентной связи Si-O

(для Si–GO) в [31] получено равным 1.67 Å, а рассчитанная энергия адсорбции Si на поверхность GO равна –7.23 эВ. Результаты показывают, что значение E_{ads} слегка увеличивается (на ~0.2 эВ) при учете поправки vdW. Количество функциональных групп в GO сильно зависит от методики синтеза и условий реакции [36], однако исследования [20, 37–39] показали, что соседние двойные эпоксидные группы являются наиболее подходящей моделью.

В [40] оптимизация структурных параметров и расчеты частот проводили на уровне М06-2Х/6-31G* с использованием пакета программ Gaussian 09 [41]. Получено, что при адсорбции атома кремния Si-GO имеет конфигурацию, в которой атом Si расположен над поверхностью GO прямо межлу атомами кислорода с расстояниями Si-O и С-О 1.7 и 1.5 Å соответственно. По Малликену, 0.7е переходит от атома Si к O_{ads}, т.е. происходит химическое связывание между О_{ads} и атомом Si в системе Si-GO. Полученное значение E_{ads} для этого комплекса составляет около -5.7 эВ. Кроме того, данный комплекс имеет $\Delta H_{298} = -5.7$ эВ, это свидетельствует о том, что образование комплекса является экзотермическим. Отрицательное значение ΔG_{298} подтверждает, что реакция адсорбции термодинамически выгодна при нормальных условиях. Однако следует подчеркнуть, что в данной работе речь идет об адсорбции одиночного атома кремния.

Тем не менее из этих результатов следует, что восстановленный оксид графена может быть использован как носитель наночастиц кремния при создании композитных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, поэтому целью данной работы является изучение взаимодействия наночастиц кремния с поверхностью восстановленного оксида графена и способности таких фрагментов абсорбировать атомы лития.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При моделировании взаимодействия наночастиц кремния с оксидом графена использовали два варианта. Первый — это моделирование графена и оксида графена в виде бесконечного листа в рамках функционала плотности (DFT) с использованием периодических граничных условий, функционала PBE и базиса проектированных плоских волн (PAW) с пределом по энергии $E_c = 400-600$ эВ с помощью программы VASP [42, 43]. Расстояние между слоями графена было взято равным 20 Å. В дальнейшем периодически повторяющиеся фрагменты будут написаны в скобках, например, (C₆₀) обозначает графеновый лист с повторяющимся в пространстве плоским фрагментом C₆₀ (структура **1**, рис. 1).



Рис. 1. Структуры графена, кластеров кремния и оксида кремния.

Для моделирования в рамках неэмпирической молекулярной динамики использовали метод MD-VASP. В этом случае были применены те же алгоритмы, что и для обычной оптимизации структуры, но с порогом по энергии $E_c = 200$ эВ. В расчетах шаг по времени сохранялся равным 0.0015 пс. Термолизация исполнялась в каноническом (Nose) ансамбле, внешнее давление было установлено равным 1 атм. Температура изменялась начиная с $T_0 = 0$ K, затем система была нагрета до $T_1 = 300-500$ K за 2–3 пс, после чего она уравновешивалась в течение 3–5 пс.

Во втором варианте графен моделировался кластером $C_{96}H_{24}$ (структура **2**, рис. 1), вырезанным из бесконечного листа графена, в котором оборванные граничные связи замыкались атомами водорода. В этом случае расчет был выполнен

в рамках программного комплекса Gaussian [44] с использованием гибридного дисперсионного функционала плотности ω B97XD [45] с базисами 6-31G(*d*,*p*) и 6-311G(*d*,*p*), включающими поляризационные функции. Предпочтение этому функционалу было отдано потому, что ω B97XD относится к новому классу функционалов DFT, известному как функционал с учетом эмпирической дисперсии с разделением по диапазонам, способный улавливать как короткие, так и дальние взаимодействия. Там, где связывание оказывалось слабым, энергетические параметры уточнялись с учетом суперпозиции базисных наборов на уровне ω B97XD/6-31G(*d*,*p*)/6-311G(*d*,*p*)BSSE.

В качестве наночастицы кремния был взят кластер Si_{29} (структура **3**, рис. 1), который уже имеет объем, но относится к малым кластерам,

доступным для разумного времени расчета задач по адсорбции на поверхность графена и оксида графена.

Расчеты показали, что качественных различий между двумя использованными вариантами моделирования графена не наблюдается, более того, они взаимно дополняют друг друга.

Оптимизацию геометрических параметров всех систем проводили полностью. Для оценки атомных зарядов и величины переноса заряда использовали анализ плотности заряда по Малликену.

Энергию адсорбции (E_{ads}) каждого адсорбата рассчитывали как $E_{ads} = E_{adsorbate/support} - E_{adsorbate} - E_{support}$, где $E_{adsorbate/support}$, $E_{adsorbate}$ и $E_{support}$ – суммарные энергии комплекса adsorbate/support, adsorbate и support соответственно. По этому определению отрицательное значение E_{ads} указывает на экзотермичность адсорбции. Поскольку адсорбирующийся кластер контактирует с поверхностью не всеми своими атомами, мы использовали среднюю энергию связи (E_i), приходящуюся на один контактирующий атом. Таким образом, E_i равна энергии адсорбции, деленной на количество контактирующих атомов. Атомы кислорода, связанные с атомами кремния, далее обозначены как O, а связанные с углеродом – как O_c.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Что происходит при покрытии поверхности графена кислородом? Чтобы ответить на этот вопрос, сравним процессы адсорбции кластера кремния на поверхность чистого графена и восстановленного оксида графена (GO).

Адсорбция на графен. Энергия адсорбции (E_{ads}) кластера кремния, контактирующего с поверхностью графена семью атомами кремния, равна -0.49 эВ, т.е. энергия взаимодействия на один атом $E_i = -0.07$ эВ/Si (структура 4, ($C_{60}Si_{29}$)). В случае кластерного приближения (структура 5, $C_{96}H_{24}Si_{29}$) энергия адсорбции, рассчитанная на уровне ω B97XD/6-31G(d,p), равна $E_{ads} = -1.34$ эВ (энергия взаимодействия E_i равна -0.19, -0.20 и -0.17 эВ/Si на уровне ω B97XD/6-31G(d,p), ω B97XD/6-311G(d,p) и ω B97XD/6-311G(d,p)ВSSE соответственно).

Молекулярная динамика (при нагревании от 0 до 300 K) показывает, что в случае литирования двухслойного графена листы, расположенные на расстоянии 5 Å друг от друга, слегка изгибаются ("дышат") в области связи с кластером кремния и покрывающим его литием (структура 6, $(C_{60} \cdot C_{60} \cdot Si_{29}Li_{24}))$. В процессе литирования структура кластера кремния деформируется, однако уже после 3–4 цикла меняется слабо. Адсорбированные кластеры дробятся и увлекаются потоком лития,

поэтому требуется дополнительная стабилизация материала в ходе циклирования, например, путем использования карбоксиметилцеллюлозы.

В эксперименте кластер кремния уже на воздухе покрывается оксидной пленкой SiO_x (структура 7, Si₂₉O₇). Однако взаимодействие с графеном остается дисперсионным (структуры 8, (C₆₀ · Si₂₉O₇) и 9, C₉₆H₂₄ · Si₂₉O₇, $E_{ads} = -1.55$ эВ, $E_i = -0.22$ эВ/О на уровне ω B97XD/6-31G(*d*,*p*)). В этом случае литирование будет проходить по атомам кислорода и кремния (структура 10, (C₆₀Si₂₉O₇Li₁₂)). В случае покрытия кислородом всей поверхности кластера, например в виде структуры 11, Si₂₉O₂₈, энергия взаимодействия с графеном почти не меняется (структура 12, C₉₆H₂₄ · Si₂₉O₂₈, $E_{ads} = -1.56$ эВ на уровне ω B97XD/6-31G(*d*,*p*)), хотя графеновый лист в этом случае слегка искажается.

Адсорбция на оксид графена. В случае восстановленного оксила графена атомам кислорода энергетически наиболее выгодно располагаться над связями C–C (R(O-C) = 1.42-1.53 Å) на расстоянии R(O-O) = 2.5 Å друг от друга группами в среднем по два атома кислорода на одно кольцо (рис. 2). При этом происходит удлинение связей С-С, и в результате этого лист графена выгибается в сторону атомов кислорода. Чем больше атомов кислорода в группе, тем больше деформация листа графена. При малом количестве кислорода это сегменты сферы (структуры 13, (C₆₀O₇), 14, (C₆₀O₉), **15**, C₉₆H₂₄O₁₀), при большом – складки на поверхности GO (структура 16, $C_{96}H_{24}O_{21}$). В результате того, что поверхность GO содержит "вогнутости", кластер оксида кремния может зависать в этих "ямках". Расчет показывает, что положение в "яме" энергетически более выгодно, чем на "бугре". Более того, если поверхностный атом кремния, не связанный с кислородом, контактирует с кислородом, лежащим на поверхности графена, он разрывает связь С-О и образует связь Si-O, т.е. срывает атом кислорода с углеродной поверхности и образует фрагмент поверхностного слоя SiO_x.

Это приводит к тому, что в вогнутостях поверхности GO с противоположной от кислорода стороны адсорбируются кластеры оксида кремния (структуры 17, ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_7$); 18, ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28}$); 19, $C_{96}H_{24}O_{21} \cdot Si_{29}O_{28}$, $E_{ads} = -3.47$ эВ, $E_i = -0.4$ эВ/О). Такие структуры наиболее стабильны в процессе литирования—делитирования, а атомы лития распределены по атомам кислорода кластера оксида кремния (структуры 20, ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{12}$), 21, $C_{96}H_{24}O_{21} \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{16}$), где для структуры 21 средняя энергия связи лития с композитом $E_i = -2.8$ эВ/Li. При увеличении количества лития часть лития связывается с кислородом на поверхности графена (структуры 22, ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28}Li_{24}$), 23, $C_{96}H_{24}O_{21} \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{28}$),

1600



Рис. 2. Структуры оксида графена (GO) и результата адсорбции оксида кремния на GO.

где для структуры **23** средняя энергия связи лития с композитом равна –2.1 эB/Li.

Структурные параметры. Рассчитанное расстояние R(C-C) в графене (как в рассчитанном с периодическими условиями, так и в моделирующем его кластере) равно 1.42 Å (структуры 1, (C₆₀), 2, C₉₆H₂₄). В случае GO (структуры 13, (C₆₀O₇), 14, (C₆₀O₉), 15, C₉₆H₂₄O₁₀) покрытие поверхности графена кислородом приводит к образованию мостиковых связей C–O–C в случае малого количества кислорода (структуры 13, (C₆₀O₇), 14, (C₆₀O₉), 15, C₉₆H₂₄O₁₀) и к появлению двойных связей C=O и пероксидных групп C–O–O–C (O–O 1.45–1.46 Å) в случае большого количества кислорода (16, C₉₆H₂₄O₂₁). Расстояния между атомами углерода и кислорода R(C=O) = 1.51-1.66 Å,

а в случае мостиковых связей С–О–С R(C-O) = 1.47-1.48 Å. Расстояния R(C-C) в шестигранниках, контактирующих с кислородом, составляют 1.35–1.55 Å, что приводит к деформации листа графена в местах кислородной адсорбции. При большом количестве кислорода образуются складки, а при малом количестве – бугорки с выпуклостью в сторону кислорода высотой, например, $\Delta h_{CCmax} = 1.44$ Å в случае структуры **13**, (C₆₀O₇).

Кластер кремния покрывается атомами кислорода (структуры 7, $Si_{29}O_7$, и 11, $Si_{29}O_{28}$, Si-O 1.5–1.7 Å), образуя поверхностные фрагменты $Si-O_x$. Расстояние между атомами кремния и концевыми атомами кислорода (>Si=O) R(Si=O) = 1.51-1.66 Å, в случае мостиковых связей (=Si-O-Si=) R(Si-O) = 1.64-1.73 Å.

При адсорбции кластеров кремния и оксида кремния на графен не происходит заметных изменений расстояний R(Si-C) = 3.0-3.2 Å, R(O-C) == 2.9-3.0Å, Si-O 1.5-1.7 Å (структуры 4, (C₆₀Si₂₉), 5, C₉₆H₂₄Si₂₉, 8, (C₆₀ · Si₂₉O₇), 9, C₉₆H₂₄ · Si₂₉O₇, 12, (C₆₀ · Si₂₉O₂₈)), при этом поверхность графена лишь слегка "дышит" в месте контакта. Иное дело, когда они адсорбируются на оксид графена, где R(O-C) = 3.1 Å и $R(C-O_c) = 1.45$ Å (структуры 17, (C₆₀O₉ · Si₂₉O₇), 18, (C₆₀O₉ · Si₂₉O₂₈), 19, C₉₆H₂₄O₂₁ · Si₂₉O₂₈), тогда оксид графена частично "оборачивает" кластер оксида кремния.

Заряды. Адсорбция атомов кислорода на поверхность графена сопровождается переносом электронной плотности с графена на кислород O_c , в результате чего на адсорбированных атомах кислорода появляется отрицательный заряд, равный -0.4e. Соответственно, связанные с ними атомы углерода заряжаются положительно, расстояния С–С удлиняются, в результате чего появляется локальная пространственная деформация листа графена в месте контакта кислорода с выпуклостью в сторону кислорода.

Распределение зарядов в кластере кремния (Si₂₉, структура 3) неравномерно. Поверхностные атомы кремния заряжены положительно, объемные – отрицательно (в пределах ±0.5*e*). С этой точки зрения понятно, почему положительно заряженные поверхностные атомы кластера кремния легко "стаскивают" с поверхности графена отрицательно заряженные атомы кислорода О_с. Покрытие кластера кремния кислородом (например, образование кластера $Si_{29}O_{28}$ со структурой 11) приводит к тому, что заряд на концевых и мостиковых атомах кислорода равен -0.5е и -0.6е соответственно. Поверхностные атомы кремния попрежнему заряжены положительно, а объемные отрицательно, но атомные заряды возрастают до 0.5-0.9e.

Из этих результатов следует, что "чистые" кластеры кремния являются акцепторами, а окисленные — донорами, поэтому первые должны лучше всего адсорбироваться на окисленные участки поверхности графена и снимать с них атомы кислорода, а вторые — с вогнутыми фрагментами оксида графена, обладающими акцепторными свойствами.

Сравнение зарядов показывает, что средние заряды $Q(O_{mid})$ на атомах кислорода изолированного и адсорбированного на поверхность оксида графена кластера $Si_{29}O_{28}$ близки и равны -0.59e и -0.62e соответственно. Аналогично, средние заряды на атомах кислорода $Q((O_c)_{mid})$ изолированного оксида графена и GO, на котором адсорбирован кластер $Si_{29}O_{28}$, равны -0.40e и -0.38e соответственно. Это приводит к тому, что для атомов лития энергетически выгоднее адсорбироваться

на поверхность оксида кремния по сравнению с GO. Заряд адсорбированного кластера оксида кремния $Q(Si_{29}O_{28})$ равен -1.34e (поскольку часть электронной плотности с оксида графена переходит на кластер оксида кремния).

Литирование. Результаты расчетов методом молекулярной динамики. До сих пор мы говорили о температурах, близких к 0 К. Посмотрим, что происходит при переходе к более высоким температурам. На рис. 3 приведены суммарные картины смещений атомов в комплексах ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{12}$), структуры 24–26, ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{24}$), структуры 27–29, ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{54}$), структуры 30, 31, полученные методом молекулярной динамики при нагревании от 0 до 300 К за 1.5 пс и далее до 500 К за 3–5 пс.

Видно, что атомы лития предпочитают положения вблизи поверхностных атомов кислорода кластера оксида кремния O и места в промежутках между кластерами оксида кремния. При этом в случае структуры 24 (Li/O = 1/2) литий рассредоточен по кластерам оксида кремния, а в случае структур 27 и 30 (Li/O = 1/1 и 2/1) – по кластерам оксида графена и атомам кислорода O_c на поверхности графена. При большом количестве лития (Li/O = 2/1) он начинает отрывать кислород (O_c) от углерода уже при температуре, близкой к 300 К.

Таким образом, литирование поверхности оксида графена с нанесенными на нее кластерами оксида кремния проходит преимущественно по атомам кислорода, однако поверхностные атомы кислорода кластера оксида кремния (О) и атомы кислорода на поверхности графена (О_c) играют разную роль. Миграция лития происходит по атомам кислорода, связанным с кремнием, при соотношении Li/O $\leq 1/2$ и захватывает атомы кислорода О_c, покрывающие графен, при Li/O ≥ 1 .

Можно сказать, что отрыв лития при миграции будет проходить легче от атомов О_с, покрывающих графен, чем от атомов кислорода кластера оксида кремния (О). Следовательно, для отрыва лития от оксида кремния требуется больше энергии, чем для его отрыва от оксида графена. Вследствие этого при определенном напряжении можно извлечь часть лития, однако останется "остаточное" количество, для изъятия которого данного напряжения не хватит. Это выражается в заниженном значении кулоновской эффективности первых зарядно-разрядных циклов таких материалов, исследованных нами в работе [46]. Несомненно, свой вклад в снижение кулоновской эффективности вносят и процессы восстановления электролита на поверхности материала при внедрении в него ионов лития. Однако для электродов на основе композита кремний-восстановленный оксид графена, исследованных в работе [46], это значение обычно составляло ~80%,



Рис. 3. Смещения атомов при нагревании за 1.5 пс в комплексе ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{12}$) (структуры **24**, **25**) от 0 до 300 К и выдержка в течение 1.5 пс при 300 К (структура **26**), ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{24}$) (структуры **27**, **28**) при нагревании от 0 до 300 К и от 300 до 500 К (структура **29**), ($C_{60}O_9 \cdot Si_{29}O_{28} \cdot Li_{54}$) (структуры **30**, **31**) – при нагревании от 0 до 300 К.

а значение кулоновской эффективности на первых циклах – порядка 40%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных расчетов можно сказать, что относительно малое количество адсорбированного кислорода деформирует поверхность оксида графена, образуя локальные поверхностные выпуклости в сторону адсорбированных атомов кислорода О_с, большое количество – приводит к образованию складок на поверхности. Результаты расчетов находят подтверждение в экспериментальных работах. Согласно [47], GO сографитовые участки держит результат _ неполного окисления базисной плоскости с сохранением сотовой структуры, а также неупорядоченные участки, содержащие адсорбированный кислород, где *sp*³-гибридизованные углеродные кластеры располагаются несколько выше или ниже плоскости *sp*²-гибридизованных атомов углерода. Этот вывод подтвержден прямой визуализацией атомов решетки и топологических дефектов в монослое оксида графена с использованием высокого разрешения просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM) [48, 49]. В диапазоне температур от 25 до 1100°С среднее отношение С/О_с постепенно изменяется от 0.8 до 12.5. Расчеты показывают, что в местах скопления атомов кислорода энергетически наиболее выгодно расположение в соотношении $C/O_c = 6/2$ (над связью C–C на расстоянии R(O-O) = 2.5 Å). Оптическое микроскопическое изображение поверхности оксида графена [50, 51] демонстрирует большое количество складок, что коррелирует с результатами расчета.

Кластеру Si_nO_x энергетически выгодно находиться с вогнутой стороны поверхности (противоположной от адсорбированного кислорода). Это стабилизирует положение кластеров и препятствует "сносу" оксида кремния при литировании.

Миграция лития проходит как по атомам кислорода оксида кремния (О), так и по адсорбированным атомам кислорода (О_c). Поскольку средний заряд на О почти вдвое превышает заряд на Ос, литий предпочитает контакты с кластерами оксида кремния. При литировании-делитировании атомы лития, связанные с О_с, будут уходить при меньшем напряжении, чем связанные с кластерами Si_"O_v. Таким образом, можно сказать, что проводимость по литию будет зависеть от относительного количества Li/O и Li/O_c. Миграция лития проходит по атомам кислорода, связанным с кремнием, в случае малого соотношения Li/O ≤ 1/2 и захватывает атомы Ос, покрывающие графен, в случае $Li/O \ge 1$. При этом можно ожидать зависимость проводимости по ионам лития от размеров адсорбированных кластеров Si_nO_x и их количества.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на ВЦ ИПХФ РАН по теме государственного задания № АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kang B., Ceder G.* // Nature. 2009. V. 458 P. 190. https://doi.org/10.1038/nature07853
- 2. *Zhang H., Braun P.V.* // Nano Lett. 2012. V. 12 P. 2778. https://doi.org/10.1021/nl204551m
- Qu L., Liu Y., Baek J.-B., Dai L. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 1321. https://doi.org/10.1021/nn901850u
- Giovanni M., Poh H.L., Ambrosi A. et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 5002. https://doi.org/10.1039/C2NR31077E
- Tang Y., Yang Z., Dai X. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 16566. https://doi.org/10.1039/C2CP41441D
- Mehdi D. Esrafili, Fahimeh Sharifi, Parisa Nematollahi // J. Molecul. Graphics Modell. 2016. V. 69. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2016.08.005
- Wehling T., Novoselov K., Morozov S. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 173. https://doi.org/10.1021/nl072364w
- Guo B., Fang L., Zhang B., Gong J.R. // Insciences J. 2011. P. 80. https://doi.org/10.5640/insc.010280
- Tang Y., Zhou J., Shen Z. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 93985. https://doi.org/10.1039/c6ra14476d
- Tang Y., Chen W., Shen Z. et al. // Carbon. 2017. V. 111. P. 448. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.028
- Tang Y., Liu Z., Shen Z. et al. // Sens. Actuators B: Chem. 2017. V. 238. P. 182. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.039
- Tang Y., Shen Z., Ma Y. et al. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 207. P. 11. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.048
- Tang Y., Zhang M., Chen W. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 121. P. 247. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.037
- 14. *Tang Y., Chen W., Shen Z. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 2284. https://doi.org/10.1039/C7CP07397F
- Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 270. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83

- Lu G., Ocola L.E., Chen J. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 445502. https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/44/445502
- 17. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 228. https://doi.org/10.1039/B917103G
- Chen D., Feng H., Li J. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 6027. https://doi.org/10.1021/cr300115g
- Mkhoyan K., Contryman A., Silcox et al. // Microscopy and Microanalysis. 2010. V. 16 (S2). P. 1704. https://doi.org/10.1017/s1431927610053961
- 20. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 3906. https://doi.org/10.1002/adma.201001068
- Becerril H.A., Mao J., Liu Z. et al. // ACS Nano. 2008. V. 2. P. 463. https://doi.org/10.1021/nn700375n
- Li D., Mueller M.B., Gilje S. et al. // Nature Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 101. https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451
- Srinivas G., Burress J.W., Ford J., Yildirim T. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 11323. https://doi.org/10.1039/c1jm11699a
- 24. *Pei Z., Li L., Sun L. et al.* // Carbon. 2013. V. 51. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.024
- Wang L., Lee K., Sun Y.-Y. et al. // ACS Nano. 2009.
 V. 3. P. 2995. https://doi.org/10.1021/nn900667s
- Mattson E.C., Pande K., Unger M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 10698. https://doi.org/10.1021/jp3122853
- Long Y., Zhang C., Wang X. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13934. https://doi.org/10.1039/c1jm12031j
- He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. P. 53. https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00144-4
- 29. Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4477. https://doi.org/10.1021/jp9731821
- Esrafili M.D., Sharifi F., Nematollahi P. // J. Molecul. Graphics Modelling. 2016. V. 69. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2016.08.005
- 31. *Esrafili M.D.* // Chem. Select. 2018. V. 3. P. 12072. https://doi.org/10.1002/slct.201802579
- 32. Delley B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 508.
- Delley B. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 7756. https://doi.org/10.1063/1.1316015
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865

- 35. *Grimme S.* // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1787. https://doi.org/10.1002/jcc.20495
- 36. Szabo T., Berkesi O., Forgo P. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 2740. https://doi.org/10.1021/cm060258
- 37. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 251. https://doi.org/10.1070/RC2014v083n03ABEH00436 7?locatt=label:RUS
- Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 1058. https://doi.org/10.1021/n18034256
- Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 10697. https://doi.org/10.1021/ja8021686
- 40. Esrafili M.D., Sharifi F., Nematollahi P. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 387. P. 454. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.127
- 41. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- 42. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169
- Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758
- 44. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. https://doi.org/10.1063/1.464906
- Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10 P. 6615. https://doi.org/10.1039/b810189b
- 46. *Korchun A.V., Evshchik E.Yu., Baskakov S.A. et al.* // Chim. Techno Acta. 2020. V. 7. P. 259. https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.4.21
- Kornilova D.Yu., Gubinb S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1965. https://doi.org/10.1134/S0036023620130021
- 48. Vats N., Rauschenbach S., Sigle W. et al. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 4952. https://doi.org/10.1039/c8nr00402a
- 49. Gomez-Navarro C., Meyer J.C., Sundaram R.S. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1144. https://doi.org/10.1021/n19031617
- Kornilov D.Y., Kasharina L.A. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. P. 1072. https://doi.org/10.1134/s2075113319050125
- Perrozzi F., Croce S., Treossi E. et al. // Carbon. 2014. V. 77. P. 473. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.052

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546;669.232

ТЕРМОХИМИЯ ФТОРИДОВ ИРИДИЯ

© 2022 г. М. И. Никитин^{*a*}, А. С. Алиханян^{*a*, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: alikhan@igic.ras.ru Поступила в редакцию 06.04.2022 г. После доработки 18.05.2022 г. Принята к публикации 27.05.2022 г.

Проанализированы экспериментальные данные по совместному фторированию металлических иридия и платины молекулярным фтором в интервале температур 654–880 К. Количественно рассмотрены причины снижения термодинамической активности металлов и возможность образования новых фаз на их поверхности. Определены $\Delta_r H^{\circ}(0)$, кДж/моль реакций: $Ir(\kappa) + PtF_4(r) = IrF_4(r) + Pt(\kappa) - 23.0 \pm 4.5$; $Ir(\kappa) + 2IrF_6(r) = 3IrF_4(r) - 217.7 \pm 8.6$; $Ir_2F_6(\kappa) + IrF_6(r) = 3IrF_4(r) - 396.2 \pm 21.3$. Рекомендованы стандартные энтальпии образования следующих фторидов иридия $\Delta_f H^{\circ}(Ir_2F_6, \kappa, 0) = -1012.6 \pm 15.5$ кДж/моль; $\Delta_f H^{\circ}(IrF_4, r, 0) = -482.3 \pm 7.7$ кДж/моль; $\Delta_f H^{\circ}(IrF_6, r, 0) = -832.3 \pm 12.7$ кДж/моль]

Ключевые слова: гетерогенные равновесия, масс-спектрометрия, фториды металлов платиновой группы, энтальпии образования соединений

DOI: 10.31857/S0044457X22100476

введение

До настоящего времени цитата из обзора 1983 г. [1] показывает актуальность темы, обозначенной в заголовке статьи: "Среди главных проблем в области фторидов платиновых металлов — определение термодинамических параметров, из-за отсутствия которых затруднено решение задач в сфере применения фторидов платиновых металлов". За прошедшее время состояние проблемы мало изменилось, поэтому рассмотрение материалов о фторидах иридия с точки зрения уточнения и определения их термодинамических свойств представляется полезным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работах [2, 3] проводили фторирование порошка металлического иридия в платиновой эффузионной камере фтором, напускаемым из внешнего резервуара, в температурном интервале 654—880 К. Было проведено три опыта с разными диаметрами эффузионных отверстий. Молекулярный состав газообразных продуктов взаимодействия определяли масс-спектрометрически с электронной ионизацией. Для расшифровки суммарного масс-спектра использовали индивидуальные масс-спектра фторидов иридия и платины, полученные на этом же приборе. В результате было установлено присутствие в газовой фазе молекул PtF₄, IrF₄ и IrF₆. Найденные в работах [2, 3] полные ионные токи и рассчитанные в данной работе парциальные давления этих молекул представлены в табл. 1. Парциальные давления рассчитывали с использованием атомных сечений ионизации [4], как и в работах [2, 3].

По величинам парциальных давлений из табл. 1 можно рассчитать константы равновесий гетерогенных реакций, а с использованием термодинамических функций из работ в разделе "Дополнения" — энтальпии реакций.

Проверку достижения реакциями, протекающими в эффузионной камере, равновесия, в работах [2, 3] проводили по независимости расчетных констант равновесия реакций от диаметра эффузионного отверстия. Аналогичная проверка при постоянных температуре и активностях от изменения какого-либо из парциальных давлений в работах [2, 3] оказывается неэффективной из-за изменения напуска фтора. Это может привести к существенному изменению коэффициента чувствительности прибора k [5], а расчеты в табл. 1, как и в работах [2, 3], выполнены с использованием среднего для конкретного опыта значения. Кроме того, нельзя исключить изменение активностей компонентов конденсированной фазы в течение эксперимента. Тем не менее в настоящей работе, как и в работах [2, 3], данные о соответствующих гетерогенных реакциях рассчитывали как равновесные.

ТЕРМОХИМИЯ ФТОРИДОВ ИРИДИЯ

ные ионные	е токи I, коэффи	циенты чувствит	ельности прибој	ра <i>k</i> и парциальн	ные давления <i>Р</i> в
	<i>I</i> , В			$P \times 10^7$ атм	
IrF ₄	IrF ₆	PtF ₄	IrF ₄	IrF ₆	PtF ₄
	Опыт 1	$k = 2.5 \times 10^{-8}$ and	тм/(ВК)		
2.02	0.55	2.04	27.9	6.47	31.1
1.23	0.42	1.81	17.0	4.95	27.6
2.19	0.14	5.27	33.4	1.82	88.6
12.3	1.53	25.2	188	19.9	423
15.0	0.54	39.3	251	7.70	726
25.5	0.25	22.0	464	3.87	442
	Опыт 2	$k = 1.0 \times 10^{-8}$ and	тм/(ВК)	1	I
1.13	0.08	20.0	6.68	0.403	130
0.88	0.11	16.5	5.28	0.562	10.9
1.00	0.037	11.2	6.09	0.192	75.5
0.85	0.049	15.2	5.25	0.258	104
0.73	0.039	11.6	4.51	0.205	79.4
0.43	0.055	20.1	2.66	0.289	137
1.28	0.082	21.3	7.96	0.434	146
0.98	0.042	19.3	6.17	0.225	134
1.73	0.049	40.1	11.6	0.280	29.7
0.90	0.03	36.1	6.08	0.173	26.9

8.65

13.0

14.0

35.2

37.0

38.4

37.9

227

53.4

373

167

Таблица 1. Суммарные системе Pt-Ir-F₂

28.2

44.1

49.4

41.3

47.1

59.4

56.0

Опыт 3. $k = 6.9 \times 10^{-8}$ атм/(В K)

3.77

0.93

7.38

12.0

0.027

0.035

0.04

0.025

0.035

0.03

0.04

1.73

0.49

1.09

0.04

Количественная информация об активностях индивидуальных соединений в конденсированной фазе в системе Pt-Ir-F2 отсутствует, а их расчет по известным литературным или представленным в работах [2, 3] экспериментальным данным невозможен. Поэтому дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили с максимально обоснованным качественным выбором активностей участников гетерогенных реакций при конкретных условиях эксперимента. Причинами кажущегося снижения термодинамических активностей металлов могут быть тонкие пленки и даже слои веществ, адсорбирован-

Т. К

654

655

721

721

792

861

699

710

721

731

731

731

736

745

793

799

799

799

799

873

878

880

880

678

678

705

802

1.28

1.92

2.07

4.77

4.99

5.16

5.09

5.75

1.35

9.06

3.57

ных или образующихся на поверхности при фторировании металла и диффузионно ограничивающих доступ к ней молекул из газовой фазы. Ниже рассмотрены возможности образования таких пленок с использованием термодинамических расчетов.

0.155

0.201

0.23

0.157

0.221

0.19

0.253

58.3

16.5

38.2

1.59

21.0

32.9

36.8

336

386

487

460

165

546

381

40.6

Некоторое представление о диаграмме состояния системы Pt-PtF₄ может быть получено из результатов исследования термического разложения кристаллического фторида платины(IV) [5]. Так, при температурах выше 623 К утверждается сосуществование кристаллического Pt2F6 и твердых растворов PtF_{4-x} , а в интервале 672–723 К –

существование только соединения Pt_2F_6 (видимо, с узкой областью гомогенности со стороны платины). Соединение $PtF_{2\kappa}$ не обнаружено.

В работах [2, 3] отмечено, что давление насыщенного пара PtF_4 превышает измеренное во всех опытах. Из этого следует, что на поверхности платины не может образоваться слой кристаллического тетрафторида или твердых растворов на его основе состава $PtF_{4-x}(\kappa)$. Это подтверждается и данными [6] о еще более высоком давлении насыщенного пара PtF_4 .

Образование подобного слоя может быть связано с образованием кристаллического Pt₂F₆. В работах [5, 7] показано, что фторид платины(III) диспропорционирует по реакции:

$$Pt_{2}F_{6}(\kappa) = 3/2PtF_{4}(r) + 1/2Pt(\kappa), \qquad (1)$$

при этом давление фтора отвечает составу системы Pt_2F_6 —Pt, а их активности равны единице. При значительном напуске F_2 и превышении его давления при диспропорционировании Pt_2F_6 по реакции (1) система может перейти к составу области гомогенности Pt_2F_6 и даже Pt_2F_{6+x} (PtF_{4-x}). Поверхность платины закроется слоем трифторида, а ее активность станет очень малой.

Оценить возможность образования $Pt_2F_6(\kappa)$ можно с использованием температурной зависимости константы равновесия реакции (1):

$$K^{\circ}((1),T) = [a(Pt)^{1/2}/a(Pt_{2}F_{6})]P(PtF_{4})^{3/2},$$

$$lgK^{\circ}((1),T) = (266T - 278)/RT(656 - 717 \text{ K, II закон})[7],$$
(2)

при a(Pt) = 1, как в работах [5, 7], и парциальном давлении PtF_4 из табл. 1:

$$a(Pt_2F_6) = (P(PtF_4)_{Ta6\pi.1}/P(PtF_4)_{yp.(2)})^3.$$

Расчет приводит в большинстве случаев к очень маленькой активности Pt₂F₆ (табл. 2) и не противоречит допушению о единичной активности платины. Исключения - точки 1, 2, 24, 26 можно объяснить достаточно большим давлением фтора и близостью к составу Pt₂F₆. С учетом погрешностей измеренных давлений PtF₄ и $\lg K^{\circ}((1), T)$ расчетная погрешность $a(\operatorname{Pt}_{2}\operatorname{F}_{6})$ достигает коэффициента 2. Следует отметить, что практически эти же точки - 1, 7, 8, 24, 26 - выделены в [8]. Для них пониженная активность платины объясняется близостью к единице активности PtF₄. Последнее утверждение неверно, так как использованное давление насыщенного пара PtF_4 из [9] существенно меньше найденного в [6], а к единице близка активность Pt₂F₆.

Допустимо считать, что и фторирование иридия происходит сходным с платиной образом, т.е. a(Ir) тоже равна 1. Исходя из этого рассмотрим равновесие реакции:

$$Ir(\kappa) + PtF_4(r) = IrF_4(r) + Pt(\kappa), \qquad (3)$$
$$K^{\circ}((3),T) = P(IrF_4)a(Pt)/P(PtF_4)a(Ir).$$

Рассчитанные значения констант равновесия реакции (3) приведены в табл. 2.

Можно ожидать, что они будут находиться в достаточно четкой функциональной зависимости от температуры. Однако на рис. la видно, что это не так, точки расположены хаотически. Наиболее заметно различие результатов опытов 1, 3 и 2. Они образуют две заметно разделенные группы. Это объясняется более высокими температурами и меньшими парциальными давлениями PtF_4 и особенно IrF_4 в опыте 2 (табл. 1), скорее всего, изза относительно малого напуска фтора. Эти благоприятные условия способствуют меньшей адсорбции на поверхности металлов молекул из газовой фазы, т.е. в конденсированной фазе находятся чистые металлы. По точкам 7–23 (табл. 2) получена температурная зависимость $K^{\circ}((3), T)$. Заметно отклоняющиеся от графика точки 9, 12, 16 из расчетов исключены.

Из температурной зависимости lg $K^{\circ}((3), T)$ (II закон) следует $\Delta_r H^{\circ}((3), 790 \text{ K}) = 16.0 \pm 6.2 \text{ кДж/моль и}$ $\Delta_r S^{\circ}((3), 790 \text{ K}) = -3.5 \pm 7.9 \text{ Дж/(моль K)}$. Эти величины хорошо согласуются с рассчитанными по III закону: $\Delta_r H^{\circ}((3), 790 \text{ K}) = 23.2 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r S^{\circ}((3), 790 \text{ K}) = 5.9 \text{ Дж/(моль K)}$ и $\Delta_r H^{\circ}((3), 0 \text{ K}) = 23.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}$. Согласие результатов расчетов по II и III законам подтверждает высказанное предположение об активностях Ir и Pt в опыте 2. Обоснованность этого вывода приведена ниже.

Рассмотрим систему уравнений, используемую при сравнении результатов расчетов констант равновесий для получения энтальпий реакций

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = T(\Delta_r S^{\circ}(T) - R \ln K^{\circ}(T))$$
 III закон,
 $A = RT \left(B - \ln K^{\circ}(T) \right)$ II закон,

где *А* и *В* – экспериментально определенные коэффициенты температурной зависимости кон-

станты равновесия реакции. Исключая $R \ln K_{p,T}^{\circ}$, получим $\Delta_r H^{\circ}(T) - A = T(\Delta_r S^{\circ}(T) - RB)$.

В идеальном случае это равенство превращается в тождество $0 \equiv 0$, что служит подтверждением достижения равновесия при отсутствии система-

ТЕРМОХИМИЯ ФТОРИДОВ ИРИДИЯ

Δ_{r}	$\Delta_{\mu} n (10), 0 \text{ K} \text{K} \text{K} \text{K} \text{K} \text{K} \text{K} K$									
<i>Т</i> , К	$a(Pt_2F_6)^{**}$	<i>K</i> 3 ×10	H3	$K4 \times 10^5$	<i>H</i> 4	a(Pt)	$K5 \times 10^{11}$	<i>H</i> 5	$K6 \times 10^9$	<i>H</i> 6
Опыт 1										
654	1.1	8.97	4.28	5.19	<u>203.7</u>	0.038	3.36	390.1	5.49	287.0
655	0.9	6.16	<u>6.33</u>	2.01	<u>209.2</u>	0.056	997	397.3	4.6	288.4
721	0.05	3.77	<u>9.94</u>	113	<u>206.1</u>	0.119	20.5	<u>419.3</u>	26.4	<u>307.0</u>
721	0.5	4.44	<u>8.94</u>	169	203.7	0.101	335	402.5	275	293.0
792	0.02	3.46	<u>11.5</u>	2700	<u>205.5</u>	0.165	2060	<u>430.2</u>	619	<u>316.4</u>
861	—	10.5	<u>4.57</u>	7×10^{4}	<u>200.5</u>	0.066	25700	<u>449.6</u>	294	<u>349.4</u>
	•				Опыт 2		1			
699	0.36	0.512	21.2	184	210.4	0.805	0.73	<u>425.8</u>	47.0	294.3
710	0.13	0.482	21.9	4.66	221.8	0.893	0.62	<u>438.6</u>	36.2	<u>300.5</u>
721	0.04	0.807	<u>19.2</u>	61.4	<u>209.8</u>	0.556	1.18	<u>436.4</u>	20.8	<u>308.4</u>
731	0.03	0.505	22.3	21.8	219.0	0.922	0.562	<u>446.9</u>	33.5	<u>309.8</u>
731	0.02	0.568	21.6	21.8	219.0	0.819	0.447	<u>448.3</u>	22.4	<u>312.3</u>
731	0.05	0.194	<u>28.1</u>	2.24	<u>232.8</u>	2.40	0.06	<u>460.0</u>	50.6	<u>307.3</u>
736	0.04	0.546	22.0	26.8	219.2	0.869	1.16	<u>445.5</u>	55.8	<u>308.8</u>
745	0.02	0.461	23.3	46.3	218.5	1.06	1.0	<u>451.6</u>	49.0	<u>313.4</u>
793	—	0.391	25.9	199	222.9	1.46	5.57	<u>469.7</u>	162	<u>325.7</u>
799	—	0.226	<u>29.7</u>	75.4	<u>231.1</u>	2.58	1.30	<u>482.9</u>	140	<u>329.2</u>
799	—	0.412	25.7	268	222.7	1.41	4.16	<u>475.2</u>	96.2	<u>331.6</u>
799	—	0.394	26.0	538	218.0	1.48	10.8	<u>468.8</u>	189	<u>327.2</u>
799	—	0.380	26.3	516	218.3	1.53	11.9	<u>468.2</u>	223	<u>326.0</u>
873	—	1.050	21.4	2×10^{4}	212.9	0.684	278	<u>488.7</u>	195	<u>357.2</u>
878	—	0.960	22.1	1×10^{4}	218.0	0.755	230	<u>492.9</u>	240	<u>357.8</u>
880	—	0.787	23.6	2×10^{4}	215.4	0.925	298	<u>492.1</u>	340	<u>356.0</u>
880	—	0.823	23.3	8450	220.0	0.884	214	<u>494.5</u>	312	<u>356.6</u>
Опыт 3										
678	2.22	13.8	<u>2.00</u>	<u>34.6</u>	<u>200.5</u>	0.027	202	381.3	66.7	283.4
678	0.27	13.2	<u>2.28</u>	<u>5.59</u>	<u>210.8</u>	0.029	9.22	398.7	8.18	295.3
705	2.04	6.82	<u>6.23</u>	<u>355</u>	<u>194.8</u>	0.062	1350	385.4	404	284.2
802	—	4.38	<u>10.1</u>	2×10^{4}	<u>195.3</u>	0.134	2920	<u>433.3</u>	235	<u>326.9</u>

Таблица 2. Активности $a(Pt_2F_6)$, a(Pt), константы равновесий $KN = K^{\circ}((N), T)^*$ и энтальпии реакций $H = \Delta_r H^{\circ}((N), 0 \text{ K}) \text{ кДж/моль} (N - номер реакции)$

* Подчеркнутые значения в дальнейших расчетах не использовали.

** Прочерк соответствует $a(Pt_2F_6) < 0.01$.

тических погрешностей измерений и введенных допущений при расчете констант равновесия и т.п.

На практике возможны три случая, когда:

а) Ни левая, ни правая части тождества не равны 0. Это говорит о неверно определенных величинах A и B;

б) $\Delta_r H^{\circ}(T) - R A = 0$; $T(\Delta_r S^{\circ}(T) - R B) \neq 0$. Это соответствует погрешности определения *B* по II закону с точностью до постоянного сомножителя;

в) $T(\Delta_r S^{\circ}(T) - R B) = 0$. Величина $\Delta_r H_T^{\circ}$, рассчитанная по III закону и температурной зависимости $K^{\circ}(T)$, как и A, может иметь любую систематическую погрешность, которая не проявляется из-за взаимной компенсации.

Авторам известен только один пример варианта (в), и то связанный с большой погрешностью измерения температуры [10].

Таким образом, с большой вероятностью для реакции (3) реализуется идеальный вариант. Тем не менее для конкретного случая строго утверждать можно только близость (равенство) отношений активностей Pt и Ir к 1.

Известно, что при высоких температурах платина хорошо растворяет многие металлы. Так, ниже 700°С система Pt–Ir состоит из твердых растворов, содержащих <7 и >99 ат. % Ir [11]. С уменьшением температуры растворимость иридия резко падает. При температурах опытов в работах [2, 3] на 200–300 К ниже можно ожидать очень малой скорости растворения и растворимости иридия и практического равенства активностей платины и иридия единице.

Более подробную информацию об активности иридия можно получить из температурных зависимостей констант равновесия гетерогенных реакций только с его участием. В опыте 2 это реакция

$$2\mathrm{Ir}\mathrm{F}_{6}(\Gamma) + \mathrm{Ir}(\kappa) = 3\mathrm{Ir}\mathrm{F}_{4}(\Gamma), \qquad (4)$$

$$K^{\circ}((4),T) = P(\mathrm{IrF}_{4})^{3} / (P(\mathrm{IrF}_{6})^{2} a(\mathrm{Ir})),$$

$$a(\mathrm{Ir}) = K^{\circ}((4),T) P(\mathrm{IrF}_{6})^{2} / P(\mathrm{IrF}_{4})^{3},$$

константы равновесия которой, рассчитанные в предположении a(Ir) = 1, представлены в табл. 2 и на рис. 16. Из расчетов удалены те же точки, что и в случае реакции (2).

Обработка этих данных по II закону дает $\Delta_r H^{\circ}(4), 790$ K) = 215.9 ± 14.3 кДж/моль и $\Delta S^{\circ}((4), 790 \text{ K}) = 226.8 \pm 18.1 \text{ Дж/(моль K)}. Эти$ величины хорошо согласуются с данными, полученными по III закону: $\Delta_r H^{\circ}((4), 790 \text{ K}) = 210.6 \pm$ ± 8.6 кДж/моль, $\Delta S^{\circ}(4)$, 790 K) = 220.5 Дж/(моль K) и $\Delta_{\mu}H^{\circ}((4), 0 \text{ K}) = 217.7 \pm 8.6 \text{ кДж/моль. Это, как и}$ для реакции (3), полтверждает близость в опыте (2) активностей иридия и, следовательно, платины к единице. В то же время это означает пониженную активность платины в опытах 1, 3. Расчет ее активности возможен по температурной зависимости lg $K^{\circ}((3), T)$ и отношениям давлений PtF₄ и IrF_4 из опытов 1 и 3 – $a(Pt) = K^{\circ}((3), T)$ $P(PtF_4)/P(IrF_4)$ при активности иридия, равной 1. Обоснование последнего допушения приведено в разделе "Обсуждение результатов". Численные значения *a*(Pt) приведены в табл. 2. Для опыта 2 отличие этих величин от единицы отражают погрешности их определения таким способом.

Снижение активности платины связано с присутствием на ее поверхности веществ, детальное выяснение состава которых по литературным данным вряд ли возможно и выходит за рамки данной работы.

По аналогии с фторидами платины наиболее вероятно образование кристаллического Ir_2F_6 с активностью, близкой к единице, при восстановлении IrF_4 и IrF_6 , попадающих на ее поверхность из газовой фазы.

Таким образом, появляется возможность рассчитать константу равновесия реакции:

$$\operatorname{Ir}_{2}F_{6}(\kappa) + \operatorname{Ir}F_{6}(\Gamma) = 3\operatorname{Ir}F_{4}(\Gamma), \qquad (5)$$

$$K^{\circ}((4),T) = P(\mathrm{IrF}_4)^3 / P(\mathrm{IrF}_6) a(\mathrm{Ir}_2\mathrm{F}_6),$$

0 ¥ × × -0.5 $gK^{\circ}(3(T))$ $\lg K^{\circ}(3(T)) = -(0.185 \pm 0.414) - (838.4 \pm 324)/T$ 699-880 K -1.0٠. -1.50.0013 0.0012 0.0014 0.0015 $1/T, K^{-1}$ (б) 0 -1 $\lg K^{\circ}(4(T)) = -(11.845 \pm 0.945) - (11275 \pm 747)/T$ 721-880 K × $gK^{\circ}(4(T))$ -2 -3 -4 * × 0.0012 0.0013 0.0014 0.0015 $1/T, K^{-1}$ ×Опыт 1 ■ Опыт 2 ▲ Опыт 3

(a)

Рис. 1. Температурные зависимости констант равновесия реакций (3) (а) и (4) (б).

по крайней мере, для опытов 1 и 3 (табл. 1). В расчетах использовали самые низкотемпературные измерения опытов 1 и 3 из-за минимального потока IrF₄ с поверхности. Высокотемпературные измерения ($T \ge 721$ K) отвечают составу конденсированной фазы Pt—Ir с единичными активностями во всех опытах. Активность Ir₂F₆ при этом оказывается меньше единицы, так как поток IrF₄ из газовой фазы на поверхность меньше потока, образующегося при диспропорционировании Ir₂F₆(к), с поверхности в газ.

Малый температурный интервал 654—721 К и большой разброс измеренных парциальных давлений приводят к

$$\lg K^{\circ}((5), T) = (18.5 \pm 8.0) - (19019 \pm 5430)/T$$

и обесценивают результаты, рассчитанные по II закону: $\Delta_r H^{\circ}((5), 690 \text{ K}) = 364 \pm 104 \text{ кДж/моль и}$ $\Delta_r S^{\circ}((5), 690 \text{ K}) = 354 \pm 153 \text{ Дж/(моль K)}$. В дальнейших расчетах используется $\Delta_r H^{\circ}((5), 0) =$ = 392.6 ± 21.3 кДж/моль, полученная по III закону. Можно ожидать, что при нагревании фторид иридия(III) диспропорционирует на металл и тетрафторид с единичными активностями так же, как и фторид платины(III):

$$Ir_2F_6(\kappa) = 3/2IrF_4(r) + 1/2Ir(\kappa).$$
 (6)

Рассчитанные константы равновесия реакции (6) приведены в табл. 2. Температурная зависимость

$$\lg K^{\circ}((6), T) = (12.013 \pm 4.277) - (13302 \pm 2921)/T (654 - 721 \text{ K})$$

(точки те же, что и для реакции (5)), обработанная по II закону, дает $\Delta_r H^{\circ}((6), T) = 255 \pm 56 \ \kappa Дж/моль$ и $\Delta_r S^{\circ}((6), 690 \ K) = 230 \pm 82 \ Дж/(моль \ K)$. По тем же причинам, что и для реакции (5), в дальнейших расчетах используется рассчитанная по III закону $\Delta_r H^{\circ}((6), 0 \ K) = 289.4 \pm 12.3 \ \kappa Дж/моль,$ практически совпадающая с $\Delta_r H^{\circ}((1), 0 \ K)$ (см. выше и [7]) для аналогичного фторида платины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материал предыдущего раздела уже показывает сходство термического поведения фторидов иридия и платины, но при более подробном рассмотрении выявляются и различия.

Данные об энтальпиях независимо определенных реакций (3), (4) и $\Delta_f H^{\circ}(\text{PtF}_4(\Gamma), 0 \text{ K}) = -512.8 \pm \pm 6.2 \text{ [12]}$ кДж/моль позволяют рассчитать энтальпии образования $\Delta_f H^{\circ}(\text{IrF}_4(\Gamma), 0 \text{ K}) = -489.8 \pm \pm 7.7, \Delta_f H^{\circ}(\text{IrF}_6(\Gamma), 0 \text{ K}) = -843.6 \pm 12.7$ кДж/моль.

Еще в 1929 г. в [13] экспериментально определен тепловой эффект фторирования металлического иридия фтором:

$$\operatorname{Ir}(\kappa) + 3F_2(\Gamma) = \operatorname{Ir}F_6(\Gamma)$$

и $\Delta_r H^{\circ}(523 \text{ K}) = \Delta_f H^{\circ}(\text{Ir}F_6(\Gamma), 523\text{ K}) < -544 \pm 20 \text{ кДж/моль}, рекомендованная как оценка сверху. До настоящего времени эта величина, пересчитанная к стандартной температуре 298.15 K, безосновательно приводится в самых разных справочниках, например в [14], как энтальпия образования <math>\text{Ir}F_6$ без учета знака неравенства. Однако учет этого снимает противоречие с данной работы.

Таблица 3. Энергия диссоциации гексафторидов платиновых металлов $D_0^{\circ}(\mathrm{MF_4-2F})$

Металл	Энергия, кДж/моль
Ru	351
Rh	—
Pd	_
Os	_
Ir	508
Pt	305

 $3302 \pm 2921)/T(654 - 721 \text{ K})$

Наиболее близкая оценка $\Delta_{f}H^{\circ}(IrF_{6}(r), 298.15 \text{ K}) = -850 \text{ кДж/моль дана в [15] (метод оценки не приведен).}$

Проанализированные в [16] данные о фазовых переходах IrF₆ [17] – $\Delta_s H^{\circ}$ (IrF₆, 298.15 K) = 36.8 ± ± 1.7 и $\Delta_m H^{\circ}$ (IrF₆, 298.15 K) = 5.0 ± 0.4 кДж/моль – приводят к $\Delta_f H^{\circ}$ (IrF₆(к), 298.15 K) = -888.8 ± 12.8 и $\Delta_f H^{\circ}$ (IrF6(ж), 298.15 K) = -883.8 ± 12.7 кДж/моль.

Согласно [18], устойчивость гексафторидов уменьшается с возрастанием порядкового номера в отдельных рядах платиновых металлов, а не в ряду Os–Ir–Pt–Ru–Rh [19]. Это подтверждается расчетами по результатам этой работы и данным [12, 20] (табл. 3).

В [2, 3] нерасшифрованные масс-спектры пара не приведены, а ионы IrF_5^+ полностью отнесены к молекуле IrF_6 . Поэтому IrF_5 и его полимеры в [2, 3] автоматически исключены из рассмотрения. Их реальное содержание в газовой фазе зависит от конкретных условий и может быть значительным. Оценить энтальпию образования IrF_5 можно из соотношения $D_0^{\circ}(IrF_5-F)/D_0^{\circ}(IrF_4-F) \approx 1.065$, такого же как для фторидов платины и рутения [20]

и $D_0^{\circ}(MF_4-F)$ из табл. 3. Отсюда $D_0^{\circ}(IrF_4-F) = 246$,

 $D_0^{\circ}(IrF_5-F) = 262$ (больше, чем для PtF₆, на ~100), и $\Delta_f H^{\circ}(IrF_5, 0 \text{ K}) = -659 \text{ кДж/моль.}$

Отсюда понятна слабая окислительная способность IrF_6 по сравнению с гексафторидами некоторых других благородных металлов. Действительно, гексафториды Rh, Ru и Pt окисляют даже ксенон, образуя ионные соединения $Xe^+(MF_6)^-$, а осмия и иридия – только NO–NO⁺(MF₆)⁻ [18].

Приравняв уменьшение $D_0^{\circ}(MF_4-2F)$ для пар Rh–Pd и Ir–Pt с учетом того, что уже RhF₆ медленно разлагается при комнатной температуре [21], можно сделать вывод о практической невозможности синтеза газообразного PdF₆ в измеримых концентрациях.

В [22] исследовали фторид иридия(IV), полученный восстановлением гексафторида на горячих проволоках из иридия или вольфрама. Отмечено газовыделение из полученного препарата IrF_4 , нагреваемого в контейнере из стекла пирекс при ~453 K, и визуально его взаимодействие со

НИКИТИН, АЛИХАНЯН

IrF ₆	IrF ₅	IrF_4	Ir ₂ F ₆
-843.6 ± 12.7 (г)	—659 (г)	-489.8 ± 7.7 (Γ)	—
$-883.8 \pm 12.7 (\text{x})$	-	—	_
<i>—888.8</i> ± <i>12.8</i> (к)	—	-678 ± 13 (к)	-1024.1 ± 15.5 (к)

Таблица 4. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования фторидов иридия* при 0 К

* Значения, выделенные курсивом, относятся к температуре 298.15 К.

стеклом [22]. Очевидно, считать эту температуру началом возгонки тетрафторида не следует.

При масс-спектрометрическом исследовании состава продуктов испарения фторида иридия(IV) из эффузионной камеры при 573-773 К [22] были зарегистрированы масс-спектры, отвечающие только молекулам IrF₄, причем при высоких температурах происходило удаление фтора, образование Ir₂F₆(к) и в итоге металлического иридия. Можно дать две оценки давления насыщенного пара IrF₄: ≥2.8 × 10⁻⁶ атм при 654 К по данным этой работы (табл. 1 и 2) исходя из верхнего предела давления при молекулярном истечении при 573 К [22] ≤10⁻⁵ атм. Этим величинам отвечают неравенства $204 \ge \Delta_s H^{\circ}(IrF_4, 0 \text{ K}) \ge 173 \text{ кДж/моль.}$ Принятое значение 188 ± 10 кДж/моль соответствует середине этого интервала, погрешность соответствует оценке точности определения давления коэффициентом ~5. Для ближайшего аналога $\Delta_s H^{\circ}(\text{PtF}_4, 0 \text{ K}) = 174.2 \pm 2.9 \text{ кДж/моль [5]}.$ Согласно предложенной величине энтальпии сублимации, стандартное значение энтальпии образования кристаллического тетрафторида иридия оказывается равным $\Delta_{f}H^{\circ}(IrF_{4}(\kappa), 0 \ K) =$ $= -678 \pm 13$ кДж/моль.

Подробности о том, в виде каких молекул удаляется фтор при 773 К, в [22] не приведены. Расчет давления фтора по константе равновесия реакции

$$2\mathrm{Ir}\mathrm{F}_{4}(\kappa) = \mathrm{Ir}_{2}\mathrm{F}_{6}(\kappa) + \mathrm{F}_{2}$$

дает величину 2 × 10⁻¹⁵ атм (выбор $\Delta_{f}H^{\circ}(Ir_{2}F_{6}(\kappa), 0 K)$ см. ниже), которая показывает, что по этой реакции разложение фторида иридия(IV) не происходит. Давление насыщенного пара IrF₄ при этой температуре равно 0.1 атм. Для эффузионного масс-спектрального эксперимента в [22] это невероятно большая величина. Видимо, реально активность IrF₄ сильно понижена.

В этом же опыте при 373—573 К [22] обнаружено наличие в паре IrF_5 и, возможно, его полимеров. В [22] это объясняется возможным присутствием примеси фторида иридия(V), но может быть и следствием диспропорционирования фторида иридия(IV) по реакции:

$$4\mathrm{Ir}\mathrm{F}_{4}(\kappa) = \mathrm{Ir}_{2}\mathrm{F}_{6}(\kappa) + 2\mathrm{Ir}\mathrm{F}_{5}(\Gamma).$$

Расчеты по энтальпиям образования указанных фторидов из этой работы показывают, что при 373 К давление IrF₅ равно ~ 10^{-15} атм, что неизмеримо мало для примененной в [22] методике его измерения и соответствует версии авторов этой работы. Однако при 573 К $P(IrF_5) = 2 \times 10^{-6}$ атм становится надежно измеримым и превышает давление тетрафторида (4×10^{-7} атм), но экспериментально это не подтверждено. Очевидно, это является следствием взаимодействия с материалом реакторов - стеклом, монелем (Fe, Ni). Так, препарат IrF₄ после выдержки в течение 4 ч при 673 К в реакторе из монеля, заполненном Аг (2 атм.), превращается, по данным РФА, во фторид $Ir_{2}F_{6}$. В условиях такого же опыта в реакторе с холодной зоной и в вакууме - эквивалент испарения с открытой поверхности – IrF₄ может перегоняться, практически не диспропорционируя и не разлагаясь. Для более точных заключений о давлении насыщенного пара IrF₄ и возможности его диспропорционирования необходимы дополнительные исследования.

Диспропорционирование $Ir_2F_6(\kappa)$ по реакции (6) рассмотрено ранее. Таким образом, предположение о его термической диссоциации выше 250° С по реакции [23]:

$$\mathrm{Ir}_{2}\mathrm{F}_{6}\left(\kappa\right) = 2\mathrm{Ir}\left(\kappa\right) + 3\mathrm{F}_{2}\left(\Gamma\right)$$

в данной работе не подтверждается. Ее энтальпия $\Delta_r H^{\circ}(0) = 1024.1 \text{ кДж/моль столь велика, что давление F₂ при 600 К неизмеримо мало.$

Комбинация энтальпий реакций (5), (6), определенных по данным опытов 1 и 3 [2, 3] при низких температурах, дает $\Delta_r H^{\circ}((4), 0 \text{ K}) = 206.4 \text{ кДж/моль}$ и в пределах погрешностей хорошо согласуется с величиной $\Delta_r H^{\circ}((4), 0 \text{ K}) = 217.7 \pm 8.6 \text{ кДж/моль}$, рассчитанной по данным опыта 2. Это означает близость активности Ir(к) к единице в опытах 1–3 при всех температурах [2, 3] (см. выше). Поэтому окончательно принята величина $\Delta_f H^{\circ}(\text{Ir}_2\text{F}_6(\text{к}), 0 \text{ K}) = -1024.1 \pm 15.5 \text{ кДж/моль}, основанная на энтальпии реакции (6), полученной по большему числу измерений.$

Хотя теоретические расчеты предсказывают существование высшего фторида IrF₇ [24], энтальпия разрыва связи ΔH_{298}° (IrF₆-F) вряд ли превысит ΔH_{298}° (PtF₅-F) = 164 кДж/моль [12, 20]. Газообразные низшие фториды иридия(I и II) могут быть легко получены фторированием металла при малых давлениях фтора и относительно высоких температурах. Синтез этих кристаллических фторидов иридия, термодинамически неустойчивых из-за диспропорционирования, может оказаться крайне сложным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе данные по энтальпиям образования фторидов иридия приведены в табл. 4.

Величины с приведенными погрешностями (95%-ный доверительный интервал) представляются вполне надежными и могут быть включены в справочные базы данных и использоваться в термодинамических расчетах технологических процессов [25, 26]. Погрешности менее точных величин, носящих ориентировочный характер, не указаны, но сами величины представляются полезными при планировании экспериментов по их уточнению.

ДОПОЛНЕНИЯ

Термодинамические функции газообразных фторидов иридия(IV, VI) табулированы в [27], но в данной работе проведена замена статистического веса основного электронного состояния g_0 для IrF₄ на 4, IrF₆ – 6, PtF₄ – 10. Ф°(IrF₅(г), *T*) принят таким же, как для RuF₅ [27], с заменой g_0 на 5 и введением поправки на соотношение масс этих молекул.

Для кристаллических фторидов IrF₄ и Ir₂F₆ сделаны оценки, так же как и в работах [5, 7] для соответствующих фторидов платины. Приведенный термодинамический потенциал кристаллического тетрафторида иридия $\Phi^{\circ}(IrF4(\kappa), T)$ и его температурная зависимость приняты аналогичными для ZrF₄(к) [28] с учетом разности вкладов по Латимеру для Zr и Ir (прибавлено 13 Дж/(моль K)). $\Phi^{\circ}(Ir_2F_6(\kappa), T)$ и его температурная зависимость приняты такими же, как для GaF₃(к) [29], с учетом разности вкладов по Латимеру для Ga и Ir (прибавлено 16.7 Дж/(моль K)), причем $\Phi^{\circ}(Ir_2F_6(\kappa), T) = 2[\Phi^{\circ}(GaF_3(\kappa), T) + 16.7].$

Для металлических иридия и платины данные взяты из [30].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dzhalavyan A.V., Rakov E.G., Dudin A.S. // Russ. Chem. Rev. 1983. V. 52. № 10. Р. 960. [Джалавян А.Б., Раков Э.Г., Дудин А.С. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 10. С. 1676.]

https://doi.org/10.1070/RC1983v052n10ABEH002908

- 2. Бондаренко А.А. Масс-спектральные термодинамические исследования в условиях напуска сильных фторирующих агентов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 144 с.
- 3. Бондаренко А.А. Масс-спектральные термодинамические исследования в условиях напуска сильных фторирующих агентов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 16 с.
- Mann J.B. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646. https://doi.org/10.1063/1.1840917
- Tressaud A., Pintchoovski F., Lozano L. et al. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 6. P. 689. https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90146-X
- 6. *Nikitin M.I., Karpukhina E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 4. Р. 475. [*Никитин М.И., Карпухина Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 384.]

https://doi.org/10.1134/s003602360704002x

- 7. *Nikitin M.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 8. P. 1292. [*Никитин М.И.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1386.] https://doi.org/10.1134/s0036023608080238
- Коробов М.В. Газообразные неорганические фториды с высоким сродством к электрону. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1989. 317 с.
- Bondarenko A.A., Korobov M.V., Mitkin V.N., Sidorov L.N. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 299. https://doi.org/10.1016/0021-9614(88)90125-5
- Zmbov K.F., Margrave J.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 673. https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80322-1
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1–3. 996 с.
- 12. *Nikitin M.I., Karpukhina E.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 3. Р. 334. [*Никитин М. И., Карпу-хина Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 531.]

https://doi.org/10.1134/s0036023607030072

- Ruff O., Fischer J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1929.
 V. 179. № 1. P. 161. https://doi.org/10.1002/zaac.19291790113
- Binneweis M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. 2002. P. 523. https://doi.org/10.1002/9783527618347
- Раков Э.Г., Джалавян А.В., Дудин А.С. Тез. докл. II совещания по химии и технологии редких и рассеянных элементов. Ереван, 1981. С. 93.
- Термические константы веществ. Справочник в 10 выпусках / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1.
- Cady G.H., Hargreaves G.B. // J. Chem. Soc. 1961.
 P. 1063. https://doi.org/10.1039/jr9610001568

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

- Bartlett N., Lohmann D.H. // Proc. Chem. Soc. 1962. P. 115.
- 19. Бартлет Н. // Синтезы неорганических соединений. М.: Мир, Т. II. 1967. С. 439.
- 20. Nikitin M.I., Zbezhneva S.G. // Russ. High Temperature. 2012. V. 50. № 2. Р. 186. [Никитин М.И., Збежнева С.Г. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 204.] https://doi.org/10.1134/S0018151X12020125
- 21. Chernick C.L., Claasen H.H., Weinstock B. // J. Am. Chem. Soc. Commun. 1961. V. 83. P. 1365.
- Sunder W.A., Falconer W.E. // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1972. V. 8. № 6. P. 537. https://doi.org/10.1016/0020-1650(72)80136-3
- Robinson P.L., Westland G.J. // J. Chem. Soc. 1956. P. 4481. https://doi.org/1039/jr9560004481.

- 24. *Riedel S., Kaupp M.* // Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 3708. https://doi. https://doi.org/10.1002/anie.200600274
- Maklin B.A., Withers J.C. // Proc. II Intern. Conf. Chem. Vapor Deposition (Los Angeles). N.Y. 1970. P. 161.
- Sump K.R., Howard B.D. // Proc. II Intern. Conf. Chem. Vapor Deposition (Los Angeles). N.Y. 1970. P. 521.
- 27. *Кузнецов С.В.* Газообразные неорганические фториды с высоким сродством к электрону. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 157 с.
- 28. JANAF https://janaf.nist.gov/
- 29. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Т. 3. Кн. 2. 400 с.
- 30. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.

1614

____ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ __ ИССЛЕДОВАНИЯ ___

УДК 546.661

ТЕРМИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СТАННАТА ЕВРОПИЯ Eu₂Sn₂O₇

© 2022 г. П. Г. Гагарин^{*a*}, А. В. Гуськов^{*a*}, В. Н. Гуськов^{*a*}, О. Н. Кондратьева^{*a*}, Г. Е. Никифорова^{*a*}, К. И. Печковская^{*a*}, М. А. Рюмин^{*a*}, *, А. В. Тюрин^{*a*}, А. В. Хорошилов^{*a*}, Н. Н. Ефимов^{*a*}, К. С. Гавричев^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

> *e-mail: ryumin@igic.ras.ru Поступила в редакцию 13.04.2022 г. После доработки 20.05.2022 г. Принята к публикации 23.05.2022 г.

Теплоемкость станната европия со структурой пирохлора измерена методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 3–1350 К. Энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса $Eu_2Sn_2O_7$ рассчитаны на основании сглаженных значений теплоемкости. С помощью модели Веструма описана температурная зависимость избыточной теплоемкости, связанной с аномалией Шоттки. На основании литературных и полученных в настоящей работе данных рассчитана энергия Гиббса образования $\Delta_f G^{\circ}(Eu_2Sn_2O_7)$ из элементов и из составляющих оксидов. Изучение магнитных свойств показало отсутствие магнитных фазовых переходов в температурном диапазоне 2–300 К. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определены параметры термического расширения в интервале 300–1273 К, по которым рассчитаны величины коэффициентов термического расширения.

Ключевые слова: пирохлор, термодинамика, теплоемкость, термическое расширение **DOI:** 10.31857/S0044457X22100543

введение

Интерес к станнатам редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой пирохлора [1, 2] объясняется возможностью создания на их основе материалов различного назначения: сенсоров, теплозащитных покрытий, люминофоров, катализаторов и др., которые могут быть использованы при воздействии химически активной среды и высоких температур [3-6]. В литературе имеются сведения об исследовании термодинамических свойств Eu₂Sn₂O₇. Энтальпию растворения измеряли путем сброса образцов в расплав 2РbO · В₂О₃ при 1078 К [7]. Исполученные значения энтальпии пользуя растворения простых оксидов и станната европия, а также справочные величины, авторы рассчитали энтальпию образования Eu₂Sn₂O₇ из простых веществ, $\Delta_t H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -2889.1 \text{ кДж/моль.}$ Теплоемкость Eu₂Sn₂O₇ была измерена в области температур 370-1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [8] и описана уравнением Майера-Келли [9]. Данные по низкотемпературной теплоемкости станната европия в литературе не найдены.

Определение термодинамических функций в широком температурном диапазоне необходимо для проведения оценки вероятности фазовых превращений в веществе и протекания реакций взаимодействия функциональных материалов с химически активными соединениями в газообразном или конденсированном состоянии.

Цель настоящего исследования – экспериментальное определение температурной зависимости теплоемкости станната европия в широком температурном диапазоне (3–1350 К); согласование экспериментальных данных, полученных разными методами; расчет температурных зависимостей термодинамических функций ($S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \Phi^{\circ}(T))$ и стандартных энтропии образования и энергии Гиббса образования Eu₂Sn₂O₇ из элементов ($\Delta_{f}S^{\circ}(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_{f}G^{\circ}(298.15 \text{ K})$); а также оценка вклада аномалии Шоттки в полученную температурную зависимость теплоемкости станната европия. Помимо этого предполагалось экспериментально определить изменение параметров кристаллической решетки станната европия со структурой пирохлора в области высоких температур и оценить коэффициенты термического расширения в диапазоне 300-1273 К. Для



Рис. 1. Дифрактограмма образца станната европия, пр. гр. *Fd3m* (пирохлор).

оценки магнитного поведения планировалось выполнить измерения магнитной восприимчивости и рассчитать эффективный магнитный момент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, идентификация. Образец станната европия $Eu_2Sn_2O_7$ синтезировали по методике, описанной в [10]. В качестве исходных реагентов использовали оксид олова SnO_2 (чистота 99.0%, Русхим) и предварительно прокаленный при 1273 К оксид европия (чистота 99.9%, Химмед). Для получения станната структурного типа пирохлора образец постадийно отжигали, причем на последней стадии отжиг продолжался 4 ч при 1773 К.

Фазовый состав образца в процессе синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа (**РФА**). Исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^{\circ}-100^{\circ}$ с шагом сканирования 0.0133°. Расчет кристаллографических параметров синтезированного станната европия осуществляли с помощью программного обеспечения Bruker TOPAS 4.

Химическую чистоту и соотношение катионов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью Bruker M4 TORNADO µ-X-ray спектрометра.

После проведения синтетического эксперимента был получен образец белого цвета. Незначительное отклонение в синтезе станната европия от применяемой ранее методики заключалось в дополнительном прокаливании в течение 4 ч при 1773 К для окончательного взаимодействия исходных компонентов. При синтезе ранее исследованных станнатов лантана и празеодима [10, 11] для получения однофазного образца хватало 4 ч прокаливания при 1673 К. Исследование полученного поликристаллического образца методом рентгеновской дифракции (рис. 1) показало, что синтезированный образец станната европия Eu₂Sn₂O₇ после прокаливания при температуре 1773 К и охлаждении до 298 К имеет структуру пирохлора с параметром решетки a == 10.4815(1) Å. Опубликованные ранее результаты расчета кристаллографических параметров станната европия отличаются большим разбросом значений: a = 10.474 - 10.489 Å [1, 7–9, 12–16]. Наиболее близкими по величине кристаллографическими параметрами являются: a = 10.4832(1)[8], 10.4822(1) [14] и 10.483 Å [15].

Рентгенофлуоресцентный анализ (рис. S1) показал, что соотношение металлов в образце составляет Eu/Sn (ат. %) = $(51.6 \pm 1.5)/(48.4 \pm 1.5)$, а посторонние примеси отсутствуют. Дальнейшие вычисления выполнены в расчете на стехиометрическое соотношение металлов.

Изучение полученного станната европия методом РЭМ (рис. S2) показало, что частицы вещества не являются наноразмерными и образец может быть использован для получения термодинамических данных без введения поправок на размерный фактор.

Калориметрия. Для определения термодинамических функций в широком температурном диапазоне измерения теплоемкости выполнены тремя калориметрическими методами: релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для расчета молярной теплоемкости использовали величину мольной массы 653.215 г/моль [17]. Измерения теплоемкости в области ниже 35 К методом релаксационной калориметрии выполнены на установке по измерению физических свойств PPMS-9 (Quantum Design Inc.) [18] на образце массой 21.79 ± ± 0.05 мг в режиме охлаждения. При проведении измерений теплоемкости использовали методику, приведенную в [19, 20]. Автоматический адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АОЗТ "Термис") применяли для измерения низкотемпературной теплоемкости в интервале 13-348 К. Масса измеренного образца составила 1.3714 г. Измерения изобарной теплоемкости в области высоких температур (320-1345 К) выполнены методом отношений на образце массой 61.78 мг с помощью установки синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (Netzsch Gmbh). Развернутое описание методик измерений методами адиабатической калориметрии и ДСК приведено нами ранее в работе [10]. Погрешность определения теплоемкости методом адиабатической калориметрии составляет не более 2% (ниже 15 К),

0.8% (15-50 K) и не более 0.2% (выше 50 K), для метода ДСК не превышает 2.2% во всем изучаемом температурном интервале.

Сглаживание данных по теплоемкости в области низких температур, полученных методами релаксационной и адиабатической калориметрии, выполнено методом, описанным в работах [21, 22].

Высокотемпературная порошковая дифрактометрия. Для структурных исследований использовали порошковый рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover A25 (излучение Cu K_{α} , Ni-фильтр, LynxEye детектор), оснащенный высокотемпературной камерой HTK 1200N. Съемку проводили в интервале углов 10°-65° с шагом 0.02° (длительность шага 0.35-0.4 с). Измерения выполняли в интервале температур 299-1273 К с шагом 150 К. Образец нагревали со скоростью 10 град/мин с выдержкой образца при каждой температуре перед съемкой 15 мин.

Магнитные свойства. Магнитные свойства станната европия измеряли в интервале температур 2–300 К в магнитном поле 5000 Э с использованием установки PPMS-9 фирмы Quantum Design с опцией определения намагниченности [23https://www.qdusa.com/products/ppms.html].

Измерения проводили в процессе охлаждения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Низкотемпературная теплоемкость

Измерение теплоемкости станната европия в области низких температур выполнено методом адиабатической калориметрии при 136 значениях температуры в интервале 13.84-348.34 К и методом релаксационной калориметрии в режиме охлаждения (27 точек в интервале 3.01–35.00 К). Значения, полученные обоими методами (рис. 2, вставка), удовлетворительно согласуются между собой. Разница полученных значений теплоемкости находится в пределах ошибки определения теплоемкости методом релаксационной калориметрии [19] и не превышает 5%. Температурная зависимость теплоемкости не имеет выраженных аномалий, свидетельствующих о структурных превращениях (рис. 2). Уравнения, использованные для расчета сглаженных значений теплоемкости [21, 22], и их параметры приведены в табл. S1.

Высокотемпературная теплоемкость

Температурная зависимость $C_p(T)$ станната европия, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании с шагом 5 К в интервале температур 320–1345 К, не имеет видимых аномалий (рис. 3). Для согласования данных ДСК и значений низкотемпературной теплоемкости, полученных абсолютным



Рис. 2. Теплоемкость станната европия в области низких температур. Символы на вставке: квадраты – релаксационная калориметрия, ромбы – адиабатическая калориметрия.

методом адиабатической калориметрии, выполнена корректировка высокотемпературных данных во всем температурном интервале измерений на величину 0.9 Дж/(К моль), что допустимо в пределах неопределенности метода ДСК. Теплоемкость в области высоких температур можно описать уравнением Майера–Келли [24]:

$$C_p(320 - 1345K) = 266.35 + 0.043314856T -$$

- 4219003.72T⁻²(R² = 0.999987). (1)

На рис. 3 приведены результаты настоящей работы и для сравнения литературные данные [9], а также величины, рассчитанные по методу Неймана—Коппа [25] из теплоемкостей SnO_2 [26] и Eu_2O_3 [27]:

$$C_{p} (\operatorname{Eu}_{2}\operatorname{Sn}_{2}\operatorname{O}_{7}, T) =$$

$$= 2C_{p} (\operatorname{SnO}_{2}, T) + C_{p} (\operatorname{Eu}_{2}\operatorname{O}_{3}, T).$$
(2)

Видно, что все три зависимости хорошо укладываются в приведенный в [10] коридор ошибок метода ДСК (2.2%), хотя кривые имеют разную форму, это может привести к ошибкам при экстраполяции в область более высоких температур.

Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции в изученном интервале температур (3–1350 K) приведены в табл. 1.

Магнитные свойства

Для оценки магнитного поведения станната европия выполнены измерения магнитной вос-

 Image: Second second

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости Eu₂Sn₂O₇: незакрашенные ромбы – результаты ДСК (неопределенность величин теплоемкости составляет 2.2%), залитые ромбы – результаты адиабатической калориметрии, сплошная линия – данные работы [9], штриховая линия – оценка по Нейману–Коппу [25].

приимчивости образца массой 0.0843 г и рассчитан эффективный магнитный момент. Вид зависимости χT от температуры образца Eu₂Sn₂O₇ характерен для соединений Eu³⁺ (рис. 4) [28, 29].

Ион Eu³⁺ имеет диамагнитное основное состояние ${}^{7}F_{0}$, а заметное значение величины $\chi T = 3.58$ см³ К/моль ($\mu = 5.35 \mu_B$) при 300 К для соединения Eu₂Sn₂O₇ обусловлено заселением низколежащего мультиплета ${}^{7}F_{1}$. Возбужденное состояние ${}^{7}F_{1}$ отстоит от основного незначительно - на величину спин-орбитального взаимодействия (λ), которая, в отличие от других ионов трехвалентных лантанидов, составляет всего лишь несколько сотен обратных сантиметров. При понижении температуры уменьшается вероятность заселения состояний ${}^{7}F_{1}$, что приводит к значительному уменьшению величины χ T с уменьшением температуры до 2 К ($\chi T = 0.04$ см³ К/моль ($\mu = 0.53 \mu_B$). Зависимость χT от температуры в приближении слабого поля может быть аппроксимирована уравнением Ван Флека [30, 31]:

$$\chi = (N\beta^2/3kTx) [24 + (27x/2 - 3/2)e^x + (135x/2 - 5/2)e^{-3x} + (189x - 7/2)e^{-6x} + (405x - 9/2)e^{-10x} + (1485x/2 - 11/2)e^{-15x} + (3) + (2457x/2 - 13/2)e^{-21x}]/[1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}],$$



Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (точки) и χT (квадраты) образца $Eu_2Sn_2O_7$ ($H = 5 ext{ k}$ Э). Линия – теоретическая кривая для $\lambda = 216 ext{ cm}^{-1}$.

где N – число Авогадро, β – магнетон Бора, k – постоянная Больцмана, $x = \lambda/kT$.

Таким образом, лишь одного параметра спинорбитального взаимодействия λ достаточно для описания экспериментальных данных. В случае соединения Eu₂Sn₂O₇ наилучшая аппроксимация получена для параметра $\lambda = 216 \pm 4$ см⁻¹ (сплошная линия на рис. 4).

Линейный ход зависимостей намагниченности от величины приложенного внешнего магнитного поля при гелиевых температурах (рис. 5) указывает на отсутствие ферромагнитных примесей и, возможно, связан с заселением низколежащих возбужденных состояний или микроколичеств парамагнитной примеси (<1% при S = 7/2для Eu²⁺).

Аномальная теплоемкость Шоттки

Теплоемкость соединений лантаноидов, за исключением лантана и лютеция, характеризуется наличием аномального вклада, обусловленного взаимодействием электронов на 4*f*-орбитали с кристаллическим полем. Известно, что степень вырождения сложных магнитных структур может быть понижена одним из двух возможных механизмов. В некоторых веществах магнитные моменты перестраиваются кооперативно (например, в антиферро- или ферромагнетиках) при достаточно низких температурах. В этом случае на теплоемкости появляется аномалия в виде λ-пика. С другой стороны, симметрия электрического поля, образованного статическими зарядами анионов вокруг парамагнитных металлических ионов, влияет на степень снятия вырождения созданием ряда состояний с различной энергией. Статистическое распределение электронов на

340

320

<i>Т</i> , К	$C^{\circ}_{p}(T), Дж/(моль K)$	<i>S</i> °(<i>T</i>), Дж/(моль К)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0),$ Дж/моль	$\Phi^{\circ}(T)^*$, Дж/(моль К)
3	0.03721	0.04130	0.05967	0.02141
4	0.04824	0.05349	0.1023	0.02792
5	0.06179	0.06564	0.1570	0.03424
6	0.08076	0.07847	0.2277	0.04053
7	0.1086	0.09288	0.3215	0.04695
8	0.1492	0.1099	0.4491	0.05372
9	0.2068	0.1306	0.6256	0.06107
10	0.2859	0.1563	0.8699	0.06926
12	0.5272	0.2278	1.662	0.08930
14	0.9108	0.3359	3.074	0.1163
16	1.473	0.4920	5.425	0.1529
18	2.244	0.7078	9.104	0.2020
20	3.248	0.9940	14.55	0.2663
22	4.498	1.360	22.26	0.3484
24	5.993	1.814	32.71	0.4510
26	7.750	2.360	46.38	0.5763
30	11.64	3.736	85.01	0.9019
35	16.85	5.917	156.1	1.457
40	22.70	8.549	255.0	2.174
45	28.82	11.57	383.7	3.047
50	35.18	14.94	543.6	4.065
60	48.28	22.50	960.5	6.494
70	61.63	30.95	1510	9.375
80	75.00	40.05	2193	12.63
90	88.16	49.65	3009	16.21
100	100.9	59.60	3955	20.05
110	113.0	69.79	5025	24.11
120	124.4	80.11	6213	28.34
130	135.0	90.49	7510	32.72
140	144.8	100.9	8910	37.22
150	153.9	111.2	10404	41.81
160	162.2	121.4	11985	46.46
170	170.0	131.4	13646	51.16
180	177.1	141.4	15382	55.90
190	183.8	151.1	17 187	60.66
200	189.9	160.7	19056	65.42
210	195.7	170.1	20985	70.18
220	201.0	179.3	22968	74.93
230	206.0	188.4	25003	79.67
240	210.7	197.2	27087	84.39
250	215.0	205.9	29216	89.07
260	219.2	214.5	31 387	93.73
270	223.0	222.8	33 598	98.36
280	226.6	231.0	35846	102.9
290	230.1	239.0	38130	107.5
298.15	232.7	245.4	40016	111.2
300	233.3	246.8	40447	112.0

Таблица 1. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции станната европия (М.м. = 653.3438 г/моль, *p* = 101.3 кПа)

<i>Т</i> , К	$C^{\circ}_{p}(T), Дж/(моль К)$	$S^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), $ Дж/моль	$\Phi^{\circ}(T)^*$, Дж/(моль К)
310	236.3	254.5	42795	116.5
320	239.2	262.1	45 173	120.9
330	241.9	269.5	47 578	125.3
340	244.4	276.8	50010	129.7
350	246.9	283.9	52467	134.0
400	257.2	317.5	65079	154.8
500	271.5	376.6	91 566	193.5
600	281.0	427.0	119210	228.3
700	288.2	470.8	147690	259.9
800	294.5	509.7	176830	288.7
900	300.2	544.8	206560	315.2
1000	305.7	576.7	236860	339.8
1100	310.8	606.1	267690	362.7
1200	315.7	633.3	299020	384.1
1300	320.2	658.8	330820	404.3
1350	322.4	670.9	346880	413.9

Таблица 1. Окончание

 ${}^{*} \Phi = -\{[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]/T - S^{\circ}(T)\}.$

уровнях с различной энергией, созданных потенциалом поля, ведет к появлению постоянно проявляющегося вклада в теплоемкость, названного аномалией Шоттки [32]. Наличие этой характерной аномалии теплоемкости колоколообразной формы было показано в свое время в работе [33] для теплоемкости этилсульфатов ряда лантаноидов. Аномальная электронная теплоемкость может быть оценена из спектральных данных [34] (при их наличии) с помощью уравнения:

$$\Delta C_{el} = Q^{-2} R^{-1} T^{-2} \left\{ Q \sum_{i=1}^{n} g_i E_i^2 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) - \left[\sum_{i=1}^{n} g_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)\right]^2 \right\},\tag{4}$$

где $Q = \sum_{i=1}^{n} g_i \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right)$ – статистическая сумма, *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – абсолютная температура, *g* — степень вырождения, *E_i* — энергия *i*-го уровня, или из данных по тепло-емкости магнитного вещества и его диамагнитно-



Рис. 5. Зависимость удельного магнитного момента $M[\mu_B]$ образца $Eu_2Sn_2O_7$ от напряженности магнитного поля (а) и H/T (б) при температурах 2, 4 и 6 К.
го структурного аналога. Модель такого расчета была предложена Веструмом [35].

Для станнатов РЗЭ величина аномальной теплоемкости рассчитывается по уравнению:

$$C_{\rm Sch} = C_p \left(\mathrm{Ln}_2 \mathrm{Sn}_2 \mathrm{O}_7 \right) - C_{\rm lat} \left(\mathrm{Ln}_2 \mathrm{Sn}_2 \mathrm{O}_7 \right), \qquad (5)$$

где C_{Sch} – аномальная (или избыточная) теплоемкость Шоттки, $C_p(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ – измеренная теплоемкость станната РЗЭ, $C_{\text{lat}}(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ – решеточная теплоемкость, вычисленная по данным для соединений лантана, лютеция или гадолиния. По модели Веструма решеточная теплоемкость может быть определена по формуле:

$$C_{p,\text{lat}} = (1 - f)C_p (\text{La}_2 \text{Sn}_2 \text{O}_7) + fC_p (\text{Gd}_2 \text{Sn}_2 \text{O}_7).$$
(6)

У соединений гадолиния аномалия теплоемкости Шоттки находится в области самых низких температур, в связи с этим она имеет уже незначимые значения при температуре выше 20 К, поэтому ее также можно использовать для оценки решеточной теплоемкости магнитных соединений.

В ходе расчета по формуле (6) принимаются во внимание величины объемов элементарных ячеек (*V*) исследуемых соединений и соединений диамагнитных лантаноидов и гадолиния:

$$f = [V(La_2Sn_2O_7) - V(Ln_2Sn_2O_7)]/[V(La_2Sn_2O_7) - V(Gd_2Sn_2O_7)].$$
(7)

Необходимые для расчета объемов элементарных ячеек параметры кубических решеток для станнатов "легких" лантаноидов заимствованы из работ [10, 36] и настоящей работы и составляют 1226.8, 1151.5 и 1144.2 Å для La₂Sn₂O₇, Eu₂Sn₂O₇ и Gd₂Sn₂O₇ соответственно. Рассчитанная величина *f* для станната европия равна 0.9116. Эта величина близка к единице, в связи с чем мы полагаем, что в качестве решеточной теплоемкости для Eu₂Sn₂O₇ можно обоснованно использовать теплоемкость Gd₂Sn₂O₇, тем более что у соединений европия электронные уровни лежат достаточно высоко (например, по данным работ [37] и [38], у фосфата европия уровень ${}^{7}F_{1}$ имеет самую низкую частоту около 300 см⁻¹) и значимые величины аномальной теплоемкости Шоттки появляются в той области, где вклад магнитной аномалии и аномалии Шоттки в теплоемкость $Gd_2Sn_2O_7$ можно не учитывать.

Для оценки аномальной теплоемкости мы использовали данные измерений теплоемкости станната гадолиния [36, 39] и теплоемкость Eu₂Sn₂O₇, измеренную в настоящей работе.

Определенная из экспериментальных данных по теплоемкости кривая аномальной теплоемкости имеет в области ниже комнатных температур вид плавной ступени (рис. 6). Выше комнатных температур после некоторого снижения аномальной теплоемкости происходит ее возрастание, что может свидетельствовать о наличии уровней с энергиями выше 1000 см⁻¹.

Выполненная нами оценка частот электронных уровней, ответственных за появление избыточной теплоемкости на начальной стадии (рис. 6), показала, что полученные в эксперименте значения можно в первом приближении описать вкладом с частотой 360 см⁻¹, которая удовлетворительно согласуется с величинами для уровня ⁷ F_1 у свободного иона Eu³⁺ – 379 см⁻¹ [40] и некоторых

соединений европия: EuCl₃ - 355 [41] и 363 [37], Eu(OH)₃ – 335 [42] и EuPO₄ – 292 см⁻¹ [38]. Однако, судя по ширине максимума и форме кривой избыточной теплоемкости, в спектре станната европия присутствуют другие уровни с более высокими частотами. На рис. 6 показано, что избыточная теплоемкость может быть удовлетворительно оценена с использованием произвольно выбранного набора частот (312, 407, 507, 2500 см⁻¹) с vчетом соответствующих степеней вырождения. Можно сравнить эти величины с похожими значениями для фосфата европия из работы [39], полученными расчетом с использованием спектроскопических данных (см⁻¹): ⁷*F*₀: 0; ⁷*F*₁: 292, 409, 456; ⁷*F*₂: 1006, 1012, 1016, 1078, 1185; 7F_3 : 1863, 1889, 1934, 1941, 1945, 1946, 1958. Температурная зависимость избыточной теплоемкости для Eu₂Sn₂O₇ отличается от зависимости для станната празеодима, представленной в [11], как по виду, так и по амплитуде максимума за счет наличия в спектре $Pr_{2}Sn_{2}O_{7}$ уровня с частотой ~50 см⁻¹. Следует отметить, что при 298.15 К избыточная энтропия, рассчитанная по значениям аномальной теплоемкости Шоттки $Eu_2Sn_2O_7$ ($\Delta S_{\mu_{36}} = 20.94 \ Дж/(К моль))$, со-ставляет почти 10% от общей величины (S°(298.15 К) = 245.4 Дж/(К моль)). На рис. 7, изображающем изменение избыточной энтропии, видно, что величина, приведенная на 1 г-атом европия, увеличивается во всем изученном диапазоне температур, и при высоких температурах этот фактор обязательно должен учитываться при расчетах термодинамических величин.

Энергия Гиббса образования Eu₂Sn₂O₇

Энергия Гиббса образования позволяет оценить термодинамическую стабильность вещества в широком температурном диапазоне. Она может быть рассчитана из полученных нами данных по энтропии $Eu_2Sn_2O_7$, стандартных энтропий простых веществ: европия (77.822 \pm 0.836 Дж/(К моль)), белого олова (51.546 \pm 0.209 Дж/(К моль)), кислорода (205.036 \pm 0.033 Дж/(К моль)) [43] и литературных значений по энтальпии образования Eu₂Sn₂O₇ из

простых веществ при стандартных условиях ($\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -2889.1 \text{ кДж/моль})$ [7]. Энергия Гиббса при температуре 298.15 К может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta_f G^{\circ}(\mathrm{Eu}_2 \mathrm{Sn}_2 \mathrm{O}_7) = \Delta_f H^{\circ}(\mathrm{Eu}_2 \mathrm{Sn}_2 \mathrm{O}_7) - T \{ S^{\circ}(\mathrm{Eu}_2 \mathrm{Sn}_2 \mathrm{O}_7) - [2S^{\circ}(\mathrm{Eu}) + 2S^{\circ}(\mathrm{Sn}) + 3.5S^{\circ}(\mathrm{O}_2)] \}.$$
(8)

Рассчитанная по этому уравнению величина $\Delta_f G^{\circ}(Eu_2Sn_2O_7)$ составляет —2673.8 кДж/моль. Термодинамическая оценка вероятности распада станната европия на оксиды по реакции:

$$Eu_2Sn_2O_7 \rightarrow Eu_2O_3 + 2SnO_2 \tag{9}$$

была выполнена с использованием данных по теплоемкости и энтальпиям образования из данной работы, а также работ [26, 27]. Величина энергии Гиббса реакции (9) составляет $\Delta G_r(298.15 \text{ K}) = +63.14 \text{ кДж/моль при комнатной температуре и не изменяет знак при увеличении температуры до 1800 K, что свидетельствует о стабильности станната европия в данном температурном интервале.$

Полученные в работе термодинамические величины обобщены в табл. 2.



Рис. 6. Избыточная теплоемкость $Eu_2Sn_2O_7$ в интервале температур 0–1300 К, определенная по уравнению (5) (незакрашенные и залитые ромбы). Сплошной линией показана аномальная теплоемкость Шоттки, рассчитанная по уравнению (4), для набора частот 312, 407, 507, 2500 см⁻¹. Для сравнения штриховой линией показан вид кривой теплоемкости Шоттки для частоты 360 см⁻¹, вертикальными линиями – коридор ошибок, равный 1% от измеренной величины теплоемкости станната европия.

Термическое расширение

Термическое расширение станната европия изучено методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–273 К. Температурная зависимость параметра *а* кубической ячейки удовлетворительно описывается линейной зависимостью (рис. 8):

$$a(\text{\AA}) =$$

= 10.4523 + 9.01532 × 10⁻⁵ $T(R^2 = 0.9983),$ (10)

что свидетельствует о постоянстве линейного относительного коэффициента термического расширения:

$$\alpha_{298}(K^{-1}) = 1/a (298K) da(T)/dT = 8.38 \times 10^{-6}.$$
 (11)

Температурные зависимости параметра кубической решетки *а* и линейного относительного термического расширения (*TE*) приведены в табл. 3.



Рис. 7. Температурная зависимость избыточной энтропии $Eu_2Sn_2O_7$ для 1 г-атома Eu в интервале 0–1300 К.

Таблица 2. Термодинамические функции станната европия

Функция	Величина	Источник
Δ _f H°(298.15 K), кДж/моль	$-2\ 889.1\pm7.6$	[7]
<i>С</i> [°] (298.15 К), Дж∕(К моль)	232.7 ± 1.2	Наст. работа
<i>S</i> °(298.15 К), Дж/(К моль)	245.4 ± 2.8	Наст. работа
$H^{\circ}(298.15 \text{ K}) - H^{0}(0), $ кДж/моль	40.02 ± 0.30	Наст. работа
∆ _f S°(298.15 К), Дж/(К моль)	730.962*	Наст. работа, [43]
$\Delta_{\rm f} G^{\circ}(298.15~{\rm K}),$ кДж/моль	-2 671.1	Наст. работа, [7, 43]
$\Delta_{\rm f} G^{\circ}{}_{ox}$ (298.15 K), кДж/моль	-63.14	Наст. работа, [26, 27]

* Число значащих цифр соответствует приведенному в [43].

Таблица 3. Температурные зависимости параметра кубической решетки *а* и линейного относительного термического расширения (*TE*) станната европия $Eu_2Sn_2O_7$ со структурой пирохлора, *p* = 101.3 кПа

<i>Т</i> , К	a, Å	TE, %
298	10.4815	0.00
423	10.4898	0.08
573	10.5025	0.20
723	10.5159	0.33
873	10.5307	0.47
1023	10.5450	0.61
1173	10.5590	0.74
1273	10.5671	0.82



Рис. 8. Температурная зависимость параметра *а* кристаллической решетки Eu₂Sn₂O₇.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение теплоемкости станната европия со структурой пирохлора методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 3-1350 К позволило рассчитать энтропию, изменение энтальпии и приведенную энергию Гиббса. Вылелена теплоемкость аномалии Шоттки и оценены частоты электронных уровней для ее описания. Исходя из литературных и полученных в настоящей работе данных рассчитана энергия Гиббса образования $\Delta_t G^{\circ}(Eu_2 Sn_2 O_7)$ из элементов. С помощью магнитных исследований в интервале температур 2-300 К показано определяющее влияние ионов Eu³⁺ с диамагнитным основным состоянием на магнитное поведение станната европия, а также отсутствие аномалий, связанных с переходом в иное магнитное состояние. На основании измерений, проведенных методом высокотемпературной рентгеновской дифракции, определен линейный характер увеличения параметра а кубической элементарной ячейки в интервале температур 300-1273 К и рассчитаны параметры термического расширения Eu₂Sn₂O₇.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. № 1. P. 58. https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7277

- Subramanian M.A., Aravamudan G., SubbaRao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8
- Subramanian M.A., Sleight A.W. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A., Eyring L. Amsterdam: Elsevier, 1993. V. 16. Ch. 107. P. 225. https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80018-2
- Cheng H., Wang L., Lu Z. // Nanotechnology. 2008.
 V. 19. P. 025706. https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/02/025706
- Coles G.S.V., Bond S.E., Williams G. // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. № 1. P. 23. https://doi.org/10.1039/jm9940400023
- 6. *Babu M.S., Kiruba M., Dharuman N. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 14. P. 17620. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.327
- Lian J., Helean K.B., Kennedy B.J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2343. https://doi.org/10.1021/jp055266c
- Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 8. Р. 811. [Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2016. № 8. С. 874.] https://doi.org/10.1134/S0020168516080057
- 9. Denisova L.T., Kargin Yu.F., Denisov V.M. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 9. Р. 956. [Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. // Неорган. материалы. 2017. № 9. С. 975.] https://doi.org/10.1134/S0020168517090059
- 10. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 1. Р. 97. [*Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 102.] https://doi.org/10.1134/S0020168520010148
- 11. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. Р. 1891. [*Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1668.] https://doi.org/10.1134/S0036023620120207
- Brisse F., Knop O. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 6. P. 859. https://doi.org/10.1139/y68_148
 - https://doi.org/10.1139/v68-148
- Whinfrey C.G., Eckart D.W., Tauber A. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 11. P. 2695. https://doi.org/10.1021/ja01496a010
- Douma M., Chtoun El H., Trujillano R., Rives V. // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45 P. 29. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.09.011
- Lobenstein H.M., Zilber R., Zmora H. // Phys. Lett. 1970. V. 33A. P. 453. https://doi.org/10.1016/0375-9601(70)90604-3
- Powell M., Sanjeewa L.D., McMillen C.D. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 4920. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01889
- 17. *Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. № 3. P. 265. https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305

- Shi Q., Boerio-Goates J., Woodfield B.F. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 43. № 8. P. 1263. https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.03.018
- Dickson M.S., Calvin J.J., Rosen P.F., Woodfield B.F. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 136. P. 170. https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.009
- Rosen P.F., Calvin J.J., Dickson M.S. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 136. P. 160. https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.008
- Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
- Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. https://doi.org/10.1021/je400316m
- 23. https://www.qdusa.com/products/ppms.html
- 24. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. https://doi.org/10.1021/ja01347a029
- 25. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002
- 26. Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. // Геохимия. 2004. № 10. С. 1096.
- Konings R.J.M., Benes O., Kovacs A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101. https://doi.org/10/10631/1.4825256
- Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 499. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.11.006
- 29. Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 11806. https://doi.org/10.1039/c7dt02175e
- Kahn O. Molecular Magnetism. VCH Publishers Inc., 1993. 380 p.
- Andruh M., Bakalbassis E., Kahn O. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1616. https://doi.org/10.1021/ic00061a017
- 32. Schottky W. // Physik. Zeitschr. 1922. Bd. 23. S. 448.
- Meyer H., Smith P.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1959.
 V. 9. P. 285. https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90105-2
- 34. Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 339. https://doi.org/10.1021/j100796a031
- Westrum E.F., Jr. // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. № 6. P. 1209. https://doi.org/10.1007/bf01914288
- 36. Pechkovskaya K.I., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. Р. 472. [Печковская К.И., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 476.] https://doi.org/10.1134/S0036023622040155

- Kowalski P.M., Beridze G., Vinograd V.L., Bosbach D. // 40.
 J. Nucl. Mater. 2015. V. 464. P. 147.
 - https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.032
- Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 131. https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.07.031
- Khoroshlov A.V., Guskov V.N., Guskov A.V. et al. // Russ.
 J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. Р. 918. [Хорошилов А.В., Гуськов В.Н., Гуськов А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 621. https://doi.org/10.31857/S0044453722050144]
- 40. *Binnemans K.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015
- 41. *Westrum E.F., Jr., Chirico R.D.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 717. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90169-X
- Chirico R.D., Westrum E.F.Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4
- 43. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М., 1965–1982.

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ____ ИССЛЕДОВАНИЯ ____

УДК 544.33+546.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА, ГАДОЛИНИЯ, НЕОДИМА И КОБАЛЬТА

© 2022 г. Н. И. Мацкевич^{*a*, *}, А. Н. Семерикова^{*a*}, Д. А. Самошкин^{*a*, *b*}, С. В. Станкус^{*b*}, В. П. Зайцев^{*a*, *c*}, А. А. Федоров^{*a*}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^bИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия ^cСибирский государственный университет водного транспорта, ул. Щетинкина, 33, *Новосибирск, 630099 Россия* *e-mail: nata.matskevich@yandex.ru Поступила в редакцию 06.05.2022 г. После доработки 23.05.2022 г. Принята к публикации 27.05.2022 г.

Методом калориметрии растворения определены стандартные энтальпии образования соединений $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$, $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$: $\Delta_f H^0(Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3, s, 298.15 \text{ K}) = -849.7 \pm 4.9 \text{ кДж моль}^{-1}$, $\Delta_f H^0(Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}, s, 298.15 \text{ K}) = -5115.5 \pm 15.4 \text{ кДж моль}^{-1}$. С использованием цикла Борна–Габера рассчитаны энтальпии решетки вышеуказанных соединений. Теплоемкость $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 350–1000 К. Показано, что данное соединение имеет два фазовых перехода при температурах выше 720 К, это делает его перспективным для применения в интервале температур 350–720 К.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид гадолиния, оксид кобальта, оксид неодима, энтальпия, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044457X22600724

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, оксид трехвалентного висмута (Bi_2O_3) в δ-форме имеет высокую ионную проводимость [1–12]. Однако б-форма стабильна в очень узком температурном интервале (100-1097 К) [1]. δ-Форма оксида висмута имеет структуру флюорита. Для стабилизации структуры флюорита до комнатных температур проводится замещение различными элементами, в частности, редкоземельными и переходными металлами. Так, в работах [5, 6] исследован оксид висмута, замещенный гадолинием. На основании результатов исследований авторы утверждают, что существует область замещения оксида висмута гадолинием, где структура исследуемых соединений близка к δ -Bi₂O₃ и они обладают достаточно высокой ионной проводимостью. Термодинамика соединений на основе оксида висмута, замещенных гадолинием, в литературе отсутствует.

Следует отметить, что в работе [1] изучены перспективные перренаты висмута, замещенные всеми редкоземельными элементами от лантана до лютеция. Они обладают высокой ионной проводимостью. Однако, как известно, рений является дорогостоящим металлом, к тому же перренаты высокогигроскопичны. В перренатах висмута рений, окруженный кислородом, имеет тетрагональную конфигурацию. Тетрагональной конфигурацией в ряде оксидных соединений обладает также кобальт. Поэтому в настоящей работе мы обратились к синтезу и исследованию висмут-кобальтового соединения, замещенного неодимом, состава Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}. Данное соединение является новым.

Известно, что для перспективного использования соединений необходимо исследовать их стабильность. Термодинамические исследования являются важными для изучения стабильности перспективных, особенно новых соединений.

В настоящей работе методом твердофазного синтеза синтезированы соединения $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$, $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ и определены их параметры решетки.

1627

Цель работы — определение стандартных энтальпий образования и энтальпий решетки синтезированных нами соединений $Bi_{1,2}Gd_{0,8}O_3$ и $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$, а также изучение теплоемкости $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения $Bi_{1,2}Gd_{0.8}O_3 Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ синтезировали методом твердофазного синтеза из Bi_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Nd_2O_3 (99.99%), Co_3O_4 (99.99%).

Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивали в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6) в течение 50 ч с промежуточными перетираниями. Промежуточные перетирания проводили по следующей причине — в процессе перетирания вещество через некоторое время прилипало к стенкам ступки. Для повышения эффективности измельчения мельницу останавливали и убирали вещество со стенок в середину ступки, после чего мельницу снова включали. Далее полученную смесь спрессовывали в таблетки и помещали в печь (СНОЛ 4/1200). Смесь выдерживали в печи при температуре 1073 К в течение 70 ч.

Индивидуальность соединений была подтверждена с помощью рентгенофазового и химического анализа. Рентгенофазовый анализ соединений $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$ и $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_{α} -излучение). Содержание Bi, Gd, Nd, Co определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание кислорода было определено методом восстановительного плавления. Результаты анализов показали, что соединения являются индивидуальными фазами и в пределах погрешности соответствуют формулам $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$ и $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$.

Измерения стандартной энтальпии образования соединений $Bi_{1,2}Gd_{0,8}O_3$ и $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ проводили в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой при температуре 298.15 К, которые детально описаны в работах [13, 14]. Метод калориметрии растворения является одним из самых распространенных и надежных для исследования термохимических характеристик смешанных оксидов [15–17]. Для проверки правильности работы калориметра в нем растворяли стандартное вещество — хлорид калия. Полученная нами теплота растворения хлорида калия в пределах погрешности совпадала с рекомендованной в литературе величиной [18, 19].

Измерения теплоемкости соединения Ві_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} осуществляли в интервале температур 350–1000 К на дифференциальном сканирующем калориметре. В настоящее время метод ДСК является одним из наиболее перспективных для изучения теплоемкости [20–22].

Для исследований использовали калориметр DSC 404 F1. Измерения проводили в платиновых тиглях с корундовыми вкладышами и платиновыми крышками со скоростью нагрева 6 град/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Проведение измерений детально описано в работах [23, 24]. Массу образцов взвешивали на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0.03 мг. Масса образца для измерения высокотемпературной теплоемкости составляла 117.45 мг. После проведения всех измерений масса образцов не изменялась. Перед проведением каждого термического цикла рабочий объем установки откачивали до вакуума 1 Па и несколько раз промывали аргоном, чистота которого составляла 99.992 об. %. В качестве калибровочного образца использовали сапфир массой 85.28 мг. Перед проведением измерений калориметр был прокалиброван по стандартным веществам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 приведена дифрактограмма соединения $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$, на рис. 2 – дифрактограмма $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$. Анализ дифрактограмм с использованием программы FullProf показал, что оба соединения ($Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$ и $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$) имеют кубическую структуру, пр. гр. $Fm\overline{3}m$. Для соединения $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$ параметр решетки a = 5.4869 Å, для $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} a = 5.5998$ Å.

Для определения теплоты образования соединений $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$ и $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ были составлены термохимические циклы.

Основными реакциями цикла для определения стандартной энтальпии образования $Bi_{1,2}Gd_{0.8}O_3$ являлись реакции растворения $Bi_{1,2}Gd_{0.8}O_3$, Bi_2O_3 и Gd_2O_3 в 2 М HCl. Схема термохимического цикла представлена ниже:

$$0.6\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{O}_{3}(\mathrm{s}) + 3.6\mathrm{HCl}(\mathrm{sol}) + \mathrm{solution} = \mathrm{solution} \ 1 + 0.6\Delta_{\mathrm{sol}}H_{1}^{0}, \tag{1}$$

$$0.4Gd_2O_3(s) + 2.4HCl(sol) + solution 1 = solution 2 + 0.4\Delta_{sol}H_2^0$$
, (2)

$$Bi_{1,2}Gd_{0,8}O_3(s) + 6HCl(sol) + solution = solution \ 2 + \Delta_{sol}H_3^0.$$
 (3)

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022



Рис. 1. Дифрактограмма Bi_{1.2}Gd_{0.8}O₃.

С использованием закона Гесса на основе термохимических реакций (1)—(3) была рассчитана энтальпия образования соединения $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$ из оксидов:

$$0.6Bi_{2}O_{3}(s) + 0.4Gd_{2}O_{3}(s) = = Bi_{1,2}Gd_{0,8}O_{3}(s) + \Delta_{r}H_{4}^{0},$$
(4)

где $\Delta_r H_4^0 = 0.6 \Delta_{\text{sol}} H_1^0 + 0.4 \Delta_{\text{sol}} H_2^0 - \Delta_{\text{sol}} H_3^0$.

Измеренные энтальпии растворения для оксида висмута, оксида гадолиния и соединения $Bi_{1,2}Gd_{0,8}O_3$ при температуре 298.15 К составляют:

$$\Delta_{\text{sol}} H_1^0 (\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{ s}, 298.15 \text{ K}) =$$

= -114.4 ± 1.1 кДж моль⁻¹;
 $\Delta_{\text{sol}} H_2^0 (\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{ s}, 298.15 \text{ K}) =$
= -422.9 ± 1.4 кДж моль⁻¹;
 $\Delta_{\text{sol}} H_3^0 (\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3, \text{ s}, 298.15 \text{ K}) =$
= -243.5 ± 2.1 кДж моль⁻¹;

Случайные погрешности рассчитаны для 95%-го доверительного интервала.

С использованием полученных нами энтальпий растворения и стандартных энтальпий образования для оксидов висмута и гадолиния, взятых из справочника [25], была рассчитана стандартная энтальпия образования исследуемого соединения Bi_{1.2}Gd_{0.8}O₃:

$$\Delta_f H^0$$
 (Bi_{1.2}Gd_{0.8}O₃, s, 298.15 K) =
= - 849.7 ± 4.9 кДж моль⁻¹.

Взятые из справочника [25] стандартные энтальпии образования оксидов висмута и гадолиния составляют: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -577.8 \pm$



Рис. 2. Дифрактограмма Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}.

 ± 4.2 кДж моль⁻¹; $\Delta_f H^0$ (Gd₂O₃, s, 298.15 K) = = -1271.9 ± 8.4 кДж моль⁻¹.

С помощью значения стандартной энтальпии образования рассчитана энтальпия решетки $(\Delta_{lat}H^0)$ для соединения $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$. Для расчета применяли цикл Борна–Габера:

$$1.2Bi(s) + 0.8Gd(s) + 1.5O_2(g) =$$

= $Bi_{1,2}Gd_{0,8}O_3(s) + \Delta_f H^0$, (5)

$$1.2\mathrm{Bi}^{3+}(g) = 1.2\mathrm{Bi}(s) + 1.2\Delta_r H^0, \qquad (6)$$

$$0.8 \text{Gd}^{3+}(g) = 0.8 \text{Gd}(s) + 0.8 \Delta_r H^0, \qquad (7)$$

$$3O^{2-}(g) = 1.5O_2(g) + 3\Delta_r H^0.$$
 (8)

По приведенному циклу можно рассчитать энтальпию решетки $\Delta_{\text{lat}} H^0$ для $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$ по уравнению:

1.2Bi³⁺ (g) + 0.8Gd³⁺ (g) +
+ 3O²⁻ (g) = Bi_{1.2}Gd_{0.8}O₃ (s),
$$\Delta_{\text{lat}}H^0$$
 (Bi_{1.2}Gd_{0.8}O₃) = -12823 кДж моль⁻¹. (9)

Для расчета энтальпии решетки соединения Bi₁₂Gd_{0.8}O₃ требуются данные по стандартным

в1_{1.2}Gd_{0.8}O₃ треоуются данные по стандартным энтальпиям образования ионов Bi³⁺, Gd³⁺, O²⁻. Данные были взяты из справочника [25]: $\Delta_f H^0$ (Bi³⁺) = 4994.0 кДж моль⁻¹; $\Delta_f H^0$ (Gd³⁺) = = 4079.4 кДж моль⁻¹; $\Delta_f H^0$ (O²⁻) = 905.8 кДж моль⁻¹.

Далее перейдем к определению стандартной энтальпии образования висмут-кобальтового оксида, замещенного неодимом, Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}.

Для определения этой величины сравнивали энтальпии растворения в 1 М соляной кислоте для оксида висмута, хлорида неодима и хлорида

1



Рис. 3. Теплоемкость Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} в интервале температур 350–720 К.

кобальта с энтальпией растворения исследуемого соединения Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}. Термохимический цикл подобен циклу для висмут-кобальтового соединения, замещенного эрбием, и подробно описан в нашей работе [26].

Измеренные нами энтальпии растворения Bi₂O₃ и Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} в 1 М соляной кислоте составляли:

$$\Delta_{sol}H^0$$
 (Bi₂O₃, s, 298.15 K) =
= -115.6 ± 4.4 кДж моль⁻¹;
 $\Delta_{sol}H^0$ (Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}, s, 298.15 K) =
= -1226.8 ± 10.2 кДж моль⁻¹.

Случайные погрешности рассчитаны для 95%-го доверительного интервала. Энтальпия растворения хлорида неодима взята из работы [27] и составляет: $\Delta_{sol}H^0 = -144.0 \pm 0.6 \text{ кДж моль}^{-1}$. Энтальпия образования хлорида кобальта взята из справочника [25] и составляла:

 $Co(s) + Cl_2(g) + [HCl(sol)] = CoCl_2(sol) + \Delta_r H^0$, где $\Delta_r H^0 = -383.7 \pm 2.1$ кДж моль⁻¹.

На основе полученных экспериментальных и литературных данных была рассчитана стандартная энтальпия образования соединения Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}:

$$\Delta_f H^0$$
 (Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}, s, 298.15 K) =
= -5115.5 ± 15.4 кДж моль⁻¹.

Необходимые для расчета литературные данные для стандартных энтальпий образования оксида висмута, хлорида кобальта, воды, соляной кислоты были взяты из справочника [25].

С использованием цикла Борна–Габера была рассчитана энтальпия решетки соединения

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

Ві_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}. Цикл Борна–Габера представлен ниже:

$$12.5Bi(s) + 1.5Nd(s) + Co(s) + 11.15O_2(g) =$$

= Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}(s) + $\Delta_f H^0$, (10)

$$2.5\mathrm{Bi}^{3+}(g) = 12.5\mathrm{Bi}(g) + 12.5\Delta_r H^0, \qquad (11)$$

$$1.5 \text{Nd}^{3+}(g) = 1.5 \text{Nd}(s) + 1.5 \Delta_r H^0, \qquad (12)$$

$$0.35 \text{Co}^{2+}(g) = 0.35 \text{Co}(s) + 0.35 \Delta_r H^0, \qquad (13)$$

$$0.65 \text{Co}^{3+}(\text{g}) = 0.65 \text{Co}(\text{s}) + 0.65 \Delta_r H^0, \qquad (14)$$

$$22.3O^{2-}(g) = 11.15O_2(g) + 22.3\Delta_r H^0.$$
(15)

Энтальпия решетки соединения Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} рассчитана по следующей реакции:

12.5Bi³⁺ (g) + 1.5Nd³⁺ (g) + Co³⁺ (g) + 22.3O²⁻ (g) =
= Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} (s) +
$$\Delta_{\text{lat}}H^0$$
,
 $\Delta_{\text{lat}}H^0$ (Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}) = -98630 кДж моль⁻¹.

Необходимые для расчета стандартные энтальпии образования ионов были взяты из справочника [25] и составили: $\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}) = 4994.0 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}) = 905.8 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{Nd}^{3+}) =$ = 4028.3 кДж моль $^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{Co}^{3+}) = 5981.4 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{Co}^{2+}) = 2749.2 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Для измерения теплоемкости соединения Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Проводили три цикла измерений в интервале температур 350–1000 К. Данные второго и третьего нагрева хорошо согласуются между собой. Данные первого нагрева отличаются, это связано с отжигом образца и удалением абсорбированных примесей с его поверхности.

Полученные значения теплоемкости соединения Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} представлены на рис. 2 и 3. Представление разделили теплоемкости на два температурных интервала: 350–720 и 720–1000 К. Это сделано для наглядного представления фазовых переходов соединения Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}.

Кривая теплоемкости в интервале температур 350—720 К является гладкой (рис. 3). Для сглаживания теплоемкости в интервале 350—720 К использовали полином третьей степени следующего вида:

 $C_p = 1002.81682 - 1.28343T + 0.00346T^2 - 2.09522 \times 10^{-6}T^3$ (Дж К⁻¹ моль⁻¹). Сглаживание проводили с помощью программ Origin. Отклонение экспериментально измеренной теплоем-кости от сглаженного значения не превышало 0.3%.



Рис. 4. Теплоемкость $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ в интервале температур 720–1000 К.

На температурной кривой теплоемкости соединения $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ наблюдали два фазовых перехода (рис. 4), природа которых пока неизвестна. Максимум первого фазового перехода наблюдался при температуре 896 К, а максимум второго фазового перехода — при 990 К. По аналогии с другими соединениями на основе δ -формы оксида висмута можно предположить, что фазовые переходы связаны с переходом из кубической симметрии в более низкую, например, тетрагональную симметрию.

Таким образом, в настоящей работе были определены стандартные энтальпии образования и энтальпии решетки Bi₁₂Gd_{0.8}O₃ и Bi₁₂₅Nd₁₅CoO₂₂₃. Соединения были синтезированы методом твердофазного синтеза, имели кубическую структуру флюорита, пр. гр. *Fm*3*m*. Теплоемкость Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3} измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что соединение Ві_{12 5}Nd_{1 5}CoO_{22 3} имеет два фазовых перехода при температурах 896 и 990 К. Это делает данное соединение перспективным для применения в интервале температур 350-720 К, т.е. до начала фазовых переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом калориметрии растворения определены стандартные энтальпии образования соединений $Bi_{1.2}Gd_{0.8}O_3$, $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$. С использованием цикла Борна—Габера рассчитаны энтальпии решетки вышеуказанных соединений. Теплоемкость $Bi_{12.5}Nd_{1.5}CoO_{22.3}$ измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что соединение имеет два фазовых перехода при температурах 896 и 990 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова и А.А. Федоров благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект 121031700314-5) за использование калориметра.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Punn R., Feteira A.M., Sinclair D.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386. https://doi.org/10.1021/ja065961d
- Dergacheva P.E., Kul'bakin I.V., Ashmarin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1229. https://doi.org/10.1134/S0036023621080040
- Zahariev A., Kaloyanov N., Parvanova V. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 683. P. 178436. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178436
- Ershov D.S., Besprozvanykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105. https://doi.org/10.1134/S003602362201003X
- Ito Y., Mukoyama T., Mori H. et al. // Solid State Ionics. 1995. V. 79. P. 81. https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00034-4
- Saha S., Chanda S., Dutta A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 360. P. 80. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.075
- Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 943. https://doi.org/10.1134/S0036023621060036
- Dmitriev A.V., Vladimirov E.V., Kellerman D.G. et al. // J. Electron. Mater. 2019. V. 48. P. 4959. https://doi.org/10.1007/s11664-019-07227-1
- Buyanova E.S., Emel'yanova Yu.V., Morozova M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1297. https://doi.org/10.1134/S0036023618100042
- Hervoches C.H., Greaves C. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6759. https://doi.org/10.1039/c0jm01385d
- Drache M., Roussel P., Wignacourt J.P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 80. https://doi.org/10.1021/cr050977s
- Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 163. https://doi.org/10.1134/S0036023621020157
- Matskevich N.I., Wolf T., Greaves C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 253. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.135
- Matskevich N.I., Wolf Th. // Themochim. Acta. 2008. V. 467. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.10.013
- Kalinyuk D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A. et al. // J. Chem. Thermodynam. 2021. V. 162. P. 106581. https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106581

- Shelyug A., Navrotsky A. // ACS Earth Space Chem. 2021. V. 5. P. 703. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00199
- 17. *Bannikov D.O., Safronov A.P., Cherepanov V.A.* // Thermochim. Acta. 2006. V. 451. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.08.004
- Kilday M.V. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1980. V. 85. P. 467.
- Gunther C., Pfestorf R., Rother M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 1988. V. 33. P. 359. https://doi.org/10.1007/BF01914624
- Tyurin A.V., Gavrichev K.S., Khoroshilov A.V. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 233. https://doi.org/10.1134/S0020168514030157
- Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. P. 289. https://doi.org/10.1007/s10973-006-7925-3

- 22. *Shelyapina M., Zvereva I., Yafarova L. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. P. 71. https://doi.org/10.1007/s10973-018-7016-2
- 23. *Matskevich N.I., Wolf T., Pishchur D.P. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 124. P. 1745. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5316-y
- 24. *Matskevich N.I., Wolf Th., Le Tacon M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6493-z
- 25. *Glushko V.P.* Termicheskie konstanty veshchestv (Thermal Constants of Substances). M.: VINITI, 1965–1982. № 1–10.
- Matskevich N.I., Kellerman D.G., Gelfond N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 720. https://doi.org/10.1134/S0036023620050150
- Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 65. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00510-X

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КОНВЕРСИЯ СОЛЕЙ В СИСТЕМЕ Zn²⁺,Na⁺//SO₄²⁻,HCOO⁻-H₂O ПРИ 25°C

© 2022 г. А. М. Елохов^{а, b,} *, О. С. Кудряшова^{b, c}

^аПермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

^bЕстественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

^сПермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова,

ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru Поступила в редакцию 04.05.2022 г. После доработки 17.05.2022 г. Принята к публикации 18.05.2022 г.

Исследованы фазовые равновесия в четверной взаимной системе $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^--H_2O$ при 25°C. На основании теоретического расчета установлено, что в системах стабильными парами солей являются формиат цинка и сульфат натрия. Анализ полученной фазовой диаграммы показал, что максимальными по величине являются поля кристаллизации дигидрата формиата цинка и безводного сульфата натрия, минимальными – поля кристаллизации формиата натрия и гептагидрата сульфата цинка. Теоретически обоснован и экспериментально осуществлен процесс получения дигидрата формиата цинка с содержанием основного вещества >99% из формиата натрия и сульфата цинка.

Ключевые слова: формиат цинка, формиат натрия, многокомпонентные водно-солевые системы, конверсия солей

DOI: 10.31857/S0044457X22600694

введение

Формиат цинка является востребованным продуктом во многих отраслях промышленности. В сельском хозяйстве он используется в составе ингибиторов нитрификации азотных удобрений [1], а также в качестве стабилизатора ферментов при производстве пищевых гранул [2]. Предложено использовать формиат цинка в качестве катализатора термического разложения октогена [3]. В медицине он входит в состав нераздражающих композиций для нанесения, например, на перчатки [4]. Кроме того, формиат цинка является прекурсором для синтеза нанодисперсного оксида цинка и композитов на его основе, обладающих различными функциональными свойствами [5, 6]. Оксид цинка, допированный кобальтом, обладает высокой фотокаталитической активностью [7, 8], оксиды $Zn_{1-x}Fe_xO$, где $0.01 \le x \le 0.75$, – ферромагнитными свойствами [9], тонкие пленки ZnO, легированные In, Ga, P, – полупроводниковыми свойствами [10. 11]. Cu/Zn/Al-катализаторы, получаемые термолизом формиатов, пригодны для синтеза и риформинга метанола, а

также для низкотемпературной конверсии монооксида углерода [12].

Формиат цинка может быть получен реакцией металлического цинка с окислителем (карбонатом гидроксомеди) и раствором муравьиной кислоты в присутствии диметилформамида в качестве стимулирующей добавки [13] или при взаимодействии водных растворов сульфата цинка и формиата натрия при производстве пентаэритрита [14], а также в качестве промежуточного продукта при получении формиата калия мембранным методом [15].

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в четверной взаимной системе $Zn^{2+},Na^+//SO_4^{2-},HCOO^--H_2O$ при 25°C, которые позволили обосновать оптимальные концентрационные параметры процесса конверсионного получения формиата цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали формиат натрия, предварительно очищеннный двукратной перекристаллизацией с последующим высушиванием при $105 \pm 5^{\circ}$ С до постоянной массы, безводный сульфат натрия и гептагидрат сульфата цинка квалификации "ч. д. а.", а также дигидрат формиата цинка, синтезированный путем взаимодействия оксида цинка и муравьиной кислоты марки "ч. д. а.".

Фазовые равновесия в тройных системах, разрезах четверной и четверной взаимной систем изучены изотермическим методом сечений, сушность которого заключается в установлении графической зависимости показателя преломления жидкой фазы смесей-навесок, расположенных в некотором сечении треугольника состава от содержания одного из компонентов системы. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная линия. Точки пересечения линий отвечают составам, лежащим на границах полей с разным фазовым состоянием [16]. Эксперимент осуществляли следующим образом. Герметично закрытые пробирки со смесями-навесками по 5.0000 г при точности взвешивания ±0.0002 г термостатировали при 25.0 ± $\pm 0.2^{\circ}$ C до установления равновесия, которое подтверждалось постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Показатель преломления жидкой фазы определяли при 25.0 ± $\pm 0.2^{\circ}$ С на рефрактометре ИРФ-454Б2М с точностью ±0.0005.

Состав образующихся кристаллогидратов подтвержден термогравиметрическим анализом, выполненным на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 (Netzsch).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность получения формиата цинка из сульфата цинка и формиата натрия по реакции:

$$ZnSO_4 + 2NaHCOO \leq Zn(HCOO)_2 + Na_2SO_4(1)$$

можно определить, рассчитав произведение растворимости взаимных пар солей. Если при какойлибо температуре произведение растворимости одной из пар солей больше, чем другой, то эта пара является неустойчивой и переходит из осадка в раствор, превращаясь во вторую — стабильную пару [17]. Используя справочные данные [18, 19], установили, что в интервале от 0 до 50°С произведения растворимости пары NaHCOO–ZnSO₄ больше, чем пары Zn(HCOO)₂–Na₂SO₄, следовательно, пара NaHCOO–ZnSO₄ является неустойчивой, и эти соли не могут одновременно существовать в твердой фазе, а равновесие в реакции (1) смещено в сторону образования формиата цинка.

Для определения оптимальных концентрационных параметров синтеза формиата цинка исследованы фазовые равновесия в четверной взаимной системе $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO-H_2O$ при 25°C. Выбор температуры обусловлен тем, что ре-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

ализация процесса при температуре, близкой к комнатной, позволит минимизировать затраты энергии.

Для построения фазовой диаграммы четверной взаимной системы $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^- H_2O$ исследована растворимость в диагональных разрезах $ZnSO_4$ -NaHCOO- H_2O и $Zn(HCOO)_2 Na_2SO_4-H_2O$, оконтуривающих тройных системах $Zn(HCOO)_2-NaHCOO-H_2O$, $Zn(HCOO)_2 ZnSO_4-H_2O$, $Na_2SO_4-NaHCOO-H_2O$ [20], $Na_2SO_4-ZnSO_4-H_2O$ [19] и в разрезах четверной системы [80% $ZnSO_4$ + 20% Na_2SO_4]- $Zn(HCOO)_2 H_2O$, [95% $ZnSO_4$ + 5% Na_2SO_4]- $Zn(HCOO)_2 H_2O$, [30% NaHCOO + 70% Na_2SO_4]- $Zn(HCOO)_2 H_2O$, [70% NaHCOO + 30% Na_2SO_4]- $Zn(HCOO)_2 H_2O$.

Система ZnSO₄—NaHCOO—H₂O является нестабильным диагональным разрезом исследуемой четверной системы, изотерма ее растворимости (рис. 1) состоит из четырех линий, отвечающих кристаллизации безводных формиата и сульфата натрия, дигидрата формиата и гептагидрата сульфата цинка. Появление области кристаллизации дигидрата формиата цинка доказывает возможность осуществления конверсии и подтверждает, что сульфат цинка и формиат натрия являются нестабильной парой солей. Фазовая диаграмма стабильного диагонального разреза Zn(HCOO)₂—Na₂SO₄—H₂O содержит области кристаллизации дигидрата формиата цинка и декагидрата сульфата натрия (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные позволили построить фазовую диаграмму четверной взаимной системы (рис. 3, табл. 1). Большую часть фазовой диаграммы занимают области кристаллизации $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, безводного Na_2SO_4 и двойной соли $Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot$ · 4H₂O. Области кристаллизации ZnSO₄ · 7H₂O и безводного NaHCOO минимальны вследствие максимальной растворимости этих солей. Линии двояконасыщенных растворов пересекаются в точках нонвариантного равновесия $E_1 - E_4$. Стабильная пара солей Zn(HCOO)₂-Na₂SO₄ входит в состав твердой фазы, находящейся в равновесии с растворами составов E₁-E₄, которые являются конгруэнтно насыщенными. Так как целью исследования являлось определение условий синтеза формиата цинка из сульфата цинка и формиата натрия, линии областей совместной кристаллизации $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и Na_2SO_4 , $Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot$ \cdot 4H₂O и Na₂SO₄ \cdot 10H₂O, Na₂SO₄ \cdot ZnSO₄ \cdot 4H₂O и ZnSO₄ · 7H₂O, а также точки $E_2 - E_4$ изображены схематично.



Рис. 1. Изотерма растворимости системы NaHCOO–ZnSO₄–H₂O при 25°C. Линии кристаллизации: $1 - E_1$ –NaHCOO, $E_1 - E_2$ –Na₂SO₄, $E_2 - E_3$ –Zn(HCOO)₂ · 2H₂O; $2 - E_3$ –ZnSO₄ · 7H₂O.



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Zn(HCOO)₂-Na₂SO₄-H₂O при 25°C.

В качестве критерия оптимизации концентрационных параметров процесса получения формиата цинка из формиата натрия и сульфата цинка принят выход формиата цинка (количество г дигидрата формиата цинка из 100 г исходной смеси). Из фазовой диаграммы четверной системы $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^--H_2O$ следует, что максимальный выход формиата цинка при 25°C по-



Рис. 3. Перспективная проекция фазовой диаграммы четырехкомпонентной взаимной системы $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ при 25°C.

лучится, если конечный состав реакционной смеси будет располагаться на стабильной диагонали $Zn(HCOO)_2 - Na_2SO_4$. По уравнению реакции (1) рассчитано, что из смеси исходных солей с соотношением сульфата цинка и формиата натрия, равным 54.2: 45.8 (т. *I*', рис. 3), образуется смесь с соотношением формиат цинка : сульфат натрия = = 52.2 : 47.8, лежащая в области кристаллизации $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (т. 1, рис. 3). Оптимальная концентрация воды в реакционной смеси (55.5 мас. %) определена по фазовой диаграмме стабильной диагонали Zn(HCOO)₂-Na₂SO₄-H₂O (рис. 2). Максимальному выходу $Zn(HCOO)_2$ · · 2H₂O соответствует т. *1*", лежащая на пересечении луча кристаллизации H₂O-1 и предельной ноды $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O-E$. Если концентрация воды будет меньше, то состав смеси попадет в область трехфазного равновесия и Zn(HCOO)₂ · · 2H₂O будет кристаллизоваться совместно с $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Из более разбавленного раствора будет кристаллизоваться чистый Zn(HCOO)₂ · $\cdot 2H_2O$, но с меньшим выходом.

Проведенный лабораторный эксперимент подтвердил правильность теоретических расче-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

тов. В стеклянный термостатируемый реактор помещали 36.7 г воды и 20.5 г NaHCOO и перемешивали до полного растворения соли. В полученный раствор постепенно вносили 42.8 г ZnSO_{4c} · ·7H₂O, при этом происходила кристаллизация $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Гетерогенную смесь выдерживали при температуре 25°С в течение 30 мин при постоянном перемешивании, после чего образовавшийся осадок отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера и сушили до постоянной массы при 60°С. Из 100 г исходной смеси получили 31.7 г Zn(HCOO)₂ · 2H₂O (содержание основного вещества 79.7%). Перекристаллизация позволила получить Zn(HCOO)₂ · 2H₂O с содержанием примесей 0.7%. Повысить чистоту соли можно и путем промывания на фильтре насыщенным раствором формиата цинка. При выпаривании маточного раствора получили смесь, содержащую 77.5 мас. % безводного Na₂SO₄ и 22.5 мас. % $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Полученное соотношение солей практически соответствует таковому в эвтоническом растворе системы Zn(HCOO)₂-Na₂SO₄-Н₂О (т. *Е*, рис. 2).

ЕЛОХОВ, КУДРЯШОВА

Состав насыщенного раствора, мас. %		Солевой состав раствора, мас. %			гвора,				
NaHCOO	Zn(HCOO) ₂	$ZnSO_4$	Na_2SO_4	H ₂ O	NaHCOO	Zn(HCOO) ₂	$ZnSO_4$	Na_2SO_4	Твердая фаза
0.0	0.0	13.2	19.9	66.9	0.0	0.0	39.9	60.1	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$
0.0	0.0	34.2	4.8	61.0	0.0	0.0	87.6	12.4	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$
0.5	0.0	0.0	33.5	66.0	1.5	0.0	0.0	98.5	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4$
49.3	0.0	0.0	0.8	50.0	98.5	0.0	0.0	1.5	$NaHCOO + Na_2SO_4$
51.5	5.5	0.0	0.0	43.0	90.4	9.6	0.0	0.0	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + NaHCOO$
0.0	4.5	29.0	0.0	66.5	0.0	7.5	92.5	0.0	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
0.0	6.5	0.0	27.5	66.0	0.0	19.1	0.0	80.9	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
8.1	4.4	0.0	19.0	68.5	25.7	14.0	0.0	60.3	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4$
18.5	3.6	0.0	7.9	70.0	61.7	12.0	0.0	26.3	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4$
0.0	2.6	38.7	9.7	49.0	0.0	5.1	75.9	19.0	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$
0.0	2.9	36.2	1.9	59.0	0.0	7.1	88.3	4.6	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
0.0	2.6	7.0	27.9	62.5	0.0	6.9	18.7	74.4	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$
_*	_	_	_	_	88.5	10.0	0.0	1.5	$NaHCOO + Na_2SO_4 + Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
_*	_	_	_	_	13.0	16.5	0.0	70.5	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
*	_	_	_	_	0.0	5.5	34.5	60.0	$\begin{array}{l} Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O + \\ + Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \end{array}$
_*	—	_	_	_	0.0	6.5	81.0	12.5	$ \begin{aligned} &ZnSO_4 \cdot 7H_2O + Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O + \\ &+ Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \end{aligned} $

Таблица 1. Состав насыщенных растворов системы $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ при 25°C

* Состав насыщенных растворов, отвечающих эвтоническим точкам, не определяли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазовых равновесий в четвер-

ной взаимной системе Zn²⁺, Na⁺//SO₄²⁻, HCOO⁻– H₂O позволило показать принципиальную возможность и оптимизировать концентрационные параметры получения дигидрата формиата цинка из формиата натрия и сульфата цинка. Проведенные лабораторные эксперименты показали, что указанным способом может быть получен дигидрат формиата цинка с содержанием основного вещества >99%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра "Рациональное недропользование", 2022 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хакимова В.К., Тухтаев С.Т., Трубачев В.И. и др. Ингибитор нитрификации мочевины. Пат. 1669909 (РФ). 1991.
- 2. *Marcussen E., Jensen P.E.* Enzyme granules for animal feed. Pat. 3072399 (EP). 2016.
- 3. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М., Пехотин К.В. // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 5. С. 86.
- Модак Ш.М., Шинтре М.С., Караос Л. и др. Нераздражающие композиции, содержащие соли цинка. Пат. 2408359 (РФ). 2006.
- Yan X., Zhang X., Li Q. // Environ. Sci. Poll. Res. 2018. V. 25. № 22. P. 22244.
- 6. Indumathi M.P., Sarojini K.S., Rajarajeswari G.R. // Int. J. Biology. Macromolecules. 2019. V. 132. P. 1112.
- Martínez B., Sandiumenge F., Balcells L. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 165202.
- Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 179.

1637

- 9. Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Дьячкова Т.В. и др. Способ получения нанодисперсного ферромагнитного материала. Пат. 2572123 (РФ). 2014.
- 10. *Levy D.H., Scuderi A.C., Irving L.M.* Methods of making thin film transistors comprising zinc-oxide-based semiconductor materials and transistors made thereby. Pat. 7402506 (US). 2008.
- Pasquarelli R.M., Curtis C.J., Miedaner A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 5424. https://doi.org/10.1021/ic902430w
- 12. Полир З., Хике М., Хинце Д. Получение Cu/Zn/Alкатализаторов формиатным способом. Пат. 2372987 (RU). 2009. Б.И. № 32.
- 13. Иванов А.М., Макеева Т.В. Способ получения формиата цинка. Пат. 2567384 (RU), 2015.
- 14. Method for producing pentaerythritol with co-production of zinc formate and sodium sulfate from waste liq-

uid generated in pentaerythritol preparation. Pat. N 102115384 (CN). 2010.

- 15. Method for preparing potassium formate by means of membrane method. Pat. № 105967995 (CN). 2018.
- 16. *Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. //* Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
- 17. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 462 с.
- UPAC-NIST Solubility Data Series. 73. // JPCRD. 2001. V. 30. № 1. P. 1.
- 19. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. Кн. 1–2.
- 20. *Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Бабченко Н.А. и др. //* Башкирский хим. журн. 2012. Т. 19. № 3. С. 29.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.01;546.273;661.635

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ MgO-B₂O₃-P₂O₅

© 2022 г. М. Н. Смирнова^{а, *}, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а, Г. Е. Никифорова^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г. После доработки 11.05.2022 г. Принята к публикации 11.05.2022 г.

Образцы $Mg_{1-x}(BP)_{x/2}O_{1+x}$, $Mg_3B_{2-2x}P_{2x}O_{6+2x}$, $Mg_2B_{2-2x}P_{2x}O_{5+2x}$ и $MgB_{2-2x}P_{2x}O_{4+x}$ ($0 \le x \le 1$, шаг x = 0.1), полученные методами сжигания геля или твердофазного спекания и отожженные при 1000°С, исследованы методом рентгенофазового анализа. Получена и исследована методом инфракрасной спектроскопии кристаллическая фаза Mg_3BPO_7 . Построены диаграммы стабильных и метастабильных равновесий для квазитройной системы $2MgO-B_2O_3-P_2O_5$.

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые равновесия, борофосфаты **DOI:** 10.31857/S0044457X22600591

введение

Борофосфаты щелочноземельных металлов в качестве основных структурных единиц содержат одновременно тетраэдры PO_4 и тригональные (либо тетраэдрические) боратные группы BO_3 , связанные между собой вершинами и образующие бесконечные цепочки. Такое разнообразие кристаллической структуры создает перспективы для направленного поиска новых функциональных материалов на основе борофосфатных соединений.

В качестве матриц для создания люминесцентных материалов активно изучаются борофосфаты, образующиеся в квазитройных системах $MO-B_2O_3-P_2O_5$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) [1-8]: M_3BPO_7 (M = Mg, Ba) [9–11], MBPO₅ (M = Ca, Sr, Ba) [12–15], Ba₃BP₃O₁₂ [15–17] и Sr₆BP₅O₂₀ [18, 19], который, вероятно, является одним из составов твердого раствора (SrO)₂(B₂O₃)_n(P₂O₅)_{1 - n} (n = = 0.1–0.5) с гексагональной структурой [20].

В квазитройной системе $MgO-B_2O_3-P_2O_5$ обнаружен тройной оксид Mg_3BPO_7 , низкотемпературная α -форма которого имеет орторомбическую структуру, а при температуре ~1200°С происходит обратимый фазовый переход в гексагональную β -модификацию [10]. В работе [21] сообщалось о получении борофосфата магния состава $Mg_6BP_5O_{20}$, однако его кристаллическая структура не была определена. В настоящей работе экспериментально исследованы разрезы $MgO-BPO_4$, $Mg_3B_2O_6-Mg_3P_2O_8$, $Mg_2B_2O_5-Mg_2P_2O_7$ и MgB_2O_4 ($Mg_2B_4O_8$)- MgP_2O_6 ($Mg_2P_4O_{12}$) квазитройной системы $MgO-B_2O_3-P_2O_5$ с целью оценки возможности получения тройных оксидов Mg_3BPO_7 , $Mg_6BP_5O_{20}$ и установления фазовых состояний с их участием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез BPO₄ осуществляли путем смешивания эквимолярных количеств борной кислоты H_3BO_3 (х. ч.) и дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (х. ч.) с водой. В результате реакции (1) образовывалась пена, которую затем нагревали на водяной бане в течение 1 ч. Полученную смесь переносили в керамический тигель и прокаливали при 600°C в течение 10 ч.

$$\mathrm{H_{3}BO_{3}+NH_{4}H_{2}PO_{4} \rightarrow BPO_{4}+NH_{3}+3H_{2}O.} \hspace{0.2cm} (1)$$

Твердые растворы состава $Mg_{1-x}(BP)_{x/2}O_{1+x}$ (шаг x = 0.1) получали твердофазным методом. В качестве исходных соединений использовали MgO и синтезированный BPO_4 . Рассчитанные количества реагентов перетирали и прокаливали при 1000 и 1100°С.

Образцы для разрезов $Mg_3B_2O_6-Mg_3P_2O_8$, $Mg_2B_2O_5-Mg_2P_2O_7$ и $MgB_2O_4-MgP_2O_6$ синтезировали твердофазным методом, исходными реагентами служили MgO (х. ч.), H_3BO_3 (х. ч.) и/или



Puc. 1. Рентгенограммы образцов, принадлежащих разрезу MgO–BPO₄. Mg_{1-x}(BP)_{x/2}O_{1 + x}: x = 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.8 (8), 0.9 (9) и 1 (10).

 $NH_4H_2PO_4$ (х. ч.). Температурную обработку образцов проводили при 1000 и 1100°С.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (Си K_{α} -излучение) в интервале углов 2 $\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$ с шагом сканирования 0.0133° и выдержкой 0.3 с/шаг. Обработку результатов проводили с помощью программного пакета DIFFRAC. EVA.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области 4000— 400 см^{-1} с разрешением 2 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разрез MgO–BPO₄. Термическая обработка образцов с высоким содержанием бора и фосфора при 1100°С приводила к стеклованию, поэтому для определения фазовых равновесий температу-

ра отжига образцов была снижена до 1000°С. На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов $Mg_{1 - x}(BP)_{x/2}O_{1 + x}$ (шаг x = 0.1). Для составов Mg_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_{1.1} и Mg_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_{1.2} (рис. 1, кривые 1 и 2) реализуется стабильное равновесие MgO + $+ \alpha - Mg_3 BPO_7$. Однако при увеличении в составе бора и фосфора тройной оксид Мg₃BPO₇ не образуется, а возникает метастабильное состояние $Mg_2B_2O_5 + Mg_3P_2O_8$ (рис. 1, кривая 3). Дальнейшее снижение содержания магния способствует образованию магний-боратного стекла в сочетании с кристаллическими магний-фосфатами. Для состава Mg_{0.6}B_{0.2}P_{0.2}O_{1.4} это ортофосфат магния Mg₃P₂O₈ (рис. 1, кривая 4), а для $Mg_{0.5}B_{0.25}P_{0.25}O_{1.5}$ – пирофосфат $Mg_2P_2O_7$ (рис. 1, кривая 5). Начиная с состава Mg_{0.4}B_{0.3}P_{0.3}O_{1.6} до Mg_{0.1}B_{0.45}P_{0.45}O_{1.9} на дифрактограммах наряду с



Рис. 2. Диаграмма метастабильных состояний системы MgO-B₂O₃-P₂O₅.

 $Mg_2P_2O_7$ наблюдаются рефлексы фосфата бора BPO₄ (рис. 1, кривые 6-9).

Следует отметить, что на дифрактограммах отсутствуют рефлексы, относящиеся к магний-боратным фазам, за исключением слабых пиков Mg₂B₂O₅ (рис. 1, кривая 3). Анализ литературы показал, что в бинарной системе MgO-B₂O₃ существуют три кристаллические фазы: 1) ортоборат магния $Mg_3B_2O_6$ со структурой котоита (пр. гр. *Pnmn*, $t_{пл} = 1410^{\circ}$ C), 2) фаза $Mg_2B_2O_5$, имеющая метастабильную триклинную модификацию $(P\overline{1})$ и стабильную моноклинную $(P2_1/c)$ структуру суанита, устойчивую до ~1330°С, 3) орторомбическая фаза MgB₄O₇ (Pbca), инконгруэнтно плавящаяся при 995°С [22-24]. Существование метабората магния MgB₂O₄ экспериментально не подтверждено [22]. С учетом вышеизложенного, по данным рентгенофазового анализа была построена диаграмма метастабильных состояний системы MgO-B₂O₃-P₂O₅, представленная на рис. 2.

Разрез Мg₃B₂O₆–Mg₃P₂O₈. На рис. За приведены дифрактограммы образцов Mg₃B_{2 – 2x}P_{2x}O_{6 + 2x} (шаг x = 0.1), отожженных при 1000°С. За исключением краевых составов Mg₃B₂O₆ (x = 0) и Mg₃P₂O₈ (x = 1) (рис. За, кривые *I* и *II*), для промежуточных составов идентифицируется двухфазная смесь $Mg_3B_2O_6 - Mg_3P_2O_8$ (рис. 3а, кривые 2–10).

На рис. Зб приведены дифрактограммы образцов $Mg_3B_{2-2x}P_{2x}O_{6+2x}$ (шаг x = 0.1), отожженных при 1100°С. В результате увеличения температуры отжига появляется фаза Mg_3BPO_7 [10], существующая в интервале $0.1 \le x \le 0.4$ совместно с $Mg_3B_2O_6$ (рис. 36, кривые 7–10), а в интервале $0.6 \le x \le 0.9$ совместно с $Mg_3P_2O_8$ (x = 1) (рис. 36, кривые 2–5). При длительной временной выдержке Mg_3BPO_7 содержание примесей снижается (рис. 36, спектр 6).

Разрез $Mg_2B_2O_5-Mg_2P_2O_7$. На рис. 4 приведены дифрактограммы образцов $Mg_2B_{2-2x}P_{2x}O_{5+2x}$ (шаг x = 0.1). При x = 0 (рис. 4, кривая 11) наблюдается образование бората магния $Mg_2B_2O_5$ с триклинной структурой ($P\overline{1}$), а при x = 1 образуется однофазный пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$ (рис. 4, кривая 1). При увеличении x от 0.1 до 0.9 постоянно сосуществуют $Mg_2B_2O_5$ с фаррингтонитом $Mg_3P_2O_8$, (рис. 4, кривые 2–10). Кристаллическая фаза $Mg_6BP_5O_{20}$ на разрезе $Mg_2B_2O_5-Mg_2P_2O_7$ не обнаружена. При этом дифрактограмма, приведенная в работе [21], по общему виду и положению основных рефлексов совпадает с дифрактограммой $Mg_2B_{0.2}P_{1.8}O_{6.8}$ (рис. 4, кривая 2). Воз-



Рис. 3. Рентгенограммы образцов, принадлежащих разрезу $Mg_3B_2O_6-Mg_3P_2O_8$, после отжига при 1000 (а) и 1100°С (б). $Mg_3B_2 - {}_{2x}P_{2x}O_6 + {}_{2x}: x = 0$ (11), 0.1 (10), 0.2 (9), 0.3 (8), 0.4 (7), 0.5 (6), 0.6 (5), 0.7 (4), 0.8 (3), 0.9 (2) и 1 (1).

можно, это связано с тем, что авторы [21] получили композитный материал или синтез методом горения раствора способствует встраиванию бора в позиции фосфора в структуре пирофосфата магния.

Разрез MgB_2O_4—MgP_2O_6. На рис. 5 приведены дифрактограммы образцов и $MgB_2 = {}_{2x}P_{2x}O_4 + {}_{x}$

(шаг x = 0.1). Образец состава MgB₂O₄ (x = 0) представляет собой смесь MgB₄O₇ и Mg₂B₂O₅ (триклинная и моноклинная сингонии), а фосфат магния MgP₂O₆ (x = 1) представляет собой однофазный поликристаллический материал (рис. 5, кривые *11* и *1*). При высоком содержании бора в образцах интерпретация усложняется образованием

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022



Рис. 4. Рентгенограммы образцов, принадлежащих разрезу $Mg_2B_2O_5-Mg_2P_2O_7$. $Mg_2B_{2-2x}P_{2x}O_{5+2x}$: x = 0 (11), 0.1 (10), 0.2 (9), 0.3 (8), 0.4 (7), 0.5 (6), 0.6 (5), 0.7 (4), 0.8 (3), 0.9 (2) и 1 (1).

метастабильного $Mg_3P_2O_8$, однако можно выделить характерное равновесие $MgB_4O_7-Mg_2P_2O_7$ при x = 0.7 (рис. 5, кривые 2–10).

На рис. 6 приведена диаграмма стабильных субсолидусных фазовых равновесий системы $MgO-B_2O_3-P_2O_5$, построенная на основе экспериментальных данных и диаграмм граничных бинарных систем $MgO-B_2O_3$ [22], $MgO-P_2O_5$ [25] и $B_2O_3-P_2O_5$ [26, 27]. Цифрами выделены XI областей трехфазных равновесий: $I - MgO-Mg_3B_2O_6-Mg_3BPO_7$, $II - MgO-Mg_3B_2O_6-Mg_3BPO_7-Mg_3P_2O_8$, $III - Mg_3B_2O_6-Mg_3B_2O_5-Mg_3BPO_7$, $IV - Mg_2B_2O_5-Mg_3BPO_7-Mg_3P_2O_8-Mg_2P_2O_7, VI - Mg_2B_2O_5-MgB_4O_7-Mg_2P_2O_7-MgP_2O_6-BPO_4, IX - MgB_4O_7-B_2O_3-BPO_4, X - MgP_2O_6-MgP_4O_{11}-BPO_4$ и XI - MgP_4O_{11}-P_2O_5-BPO_4.

Инфракрасная спектроскопия Mg₃BPO₇. На рис. 7 представлены ИК-спектры Mg₃B₂O₆,

 $Mg_3P_2O_8$, а также образца, в котором доминирует фаза Mg_3BPO_7 (рис. 7, спектры $Mg_3B_2O_6$, $Mg_3P_2O_8$ и [Mg_3BPO_7] соответственно).

Для котоита $Mg_3B_2O_6$ полосы поглощения при 1280 и 1190 см⁻¹ соответствуют асимметричным, а при 910 см⁻¹ – симметричным валентным колебаниям B–O в пирамидах BO₃ [28]. Деформационным колебаниям BO₃ отвечают пики при 730, 650, 610, 500, 450 и 420 см⁻¹ [28]. В случае ортофосфата $Mg_3P_2O_8$ асимметричные и симметричные валентные колебания P–O наблюдаются при 1070/1040 и 980 см⁻¹, а деформационные колебания в тетраэдре PO₄ – при 630, 590 и 500 см⁻¹ [29, 30].

ИК-спектр Mg_3BPO_7 соответствует спектру, полученному в работе [10]. Наблюдаются валентные асимметричные/симметричные колебания B–O при 1230/1050 см⁻¹ и P–O при 1050/990 см⁻¹, а также деформационные колебания треугольни-



Рис. 5. Рентгенограммы образцов, принадлежащих разрезу $MgB_2O_4-MgP_2O_6$. $MgB_{2-2x}P_{2x}O_{4+x}$: x = 0 (11), 0.1 (10), 0.2 (9), 0.3 (8), 0.4 (7), 0.5 (6), 0.6 (5), 0.7 (4), 0.8 (3), 0.9 (2) и 1 (1).

ков BO_3 при 790, 750 и 660 см⁻¹ совместно с тетраэдрами PO_4 при 560 и 420 см⁻¹.

В завершение отметим, что получение стабильных кристаллических фаз в системах, содержащих одновременно B_2O_3 и P_2O_5 [30], представляет самостоятельную материаловедческую задачу, решение которой предусматривает, наряду с баротермическими условиями синтеза, обоснованный выбор прекурсоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы $Mg_{1-x}(BP)_{x/2}O_{1+x}, Mg_3B_{2-2x}P_{2x}O_{6+2x}, Mg_2B_{2-2x}P_{2x}O_{5+2x}$ и $MgB_{2-2x}P_{2x}O_{4+x}$ ($0 \le x \le 1$, шаг x = 0.1), полученные методами сжигания геля или

твердофазного спекания и отожженные при 1000°С, исследованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Показано влияние прекурсоров и способа синтеза на фазообразование в системе MgO–B₂O₃–P₂O₅. Построены диаграммы стабильных и метастабильных равновесий для квазитройной системы 2MgO–B₂O₃–P₂O₅. Полученные сведения расширяют представления о фазообразовании в системе MgO–B₂O₃–P₂O₅ и имеют важное практическое значение для создания новых люминесцентных материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022



Рис. 6. Диаграмма стабильных субсолидусных фазовых равновесий системы MgO-B₂O₃-P₂O₅.





ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Aziz S.M., Umar R., Yusoff N.B.M. et al.* // Malaysian J. Fundam. Appl. Sci. 2020. V. 16. № 4. P. 524.
- Qiu K., Xu S.-C., Tian H. et al. // Optoelectron. Lett. 2011. V. 7. № 5. P. 0350. https://doi.org/10.1007/s11801-011-1030-y
- Zhang J., Zhang X., Chen C. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 8. P. 6543. https://doi.org/10.1007/s10854-018-8636-9
- 4. *Kharabe V.R., Dhoble S.J., Moharil S.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. № 20. P. 205413. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/20/205413
- Li W., Feng X., Duan C. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 3. P. 385. https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/3/005
- Pan S., Wu Y., Fu P. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 11. P. 2218. https://doi.org/10.1021/cm020878k
- 7. *Qin C., Huang Y., Zhao W. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 121. № 1–2. P. 286. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.037

- Duan C.-J., Wu X.-Y., Li W.-F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 201917-3 https://doi.org/10.1063/1.2130728
- Liebertz J., Stähr S. // Z. Kristallogr. 1982. V. 160. P. 135.
- 10. *Gözel G., Baykal A., Kizilyalli M. et al.* // J. Eur. Ceram Soc. 1998. V. 18. № 14. P. 2241. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00152-6
- Duan C.-J., Li W.-F., Wu X.-Y. et al. // J. Lumin. 2006. V. 117. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.03.016
- Wei Z., Lu Y., Li X. et al. // J. Appl. Biomater. Funct. Mater. 2016. V. 14. Suppl. 1. P. S83. https://doi.org/10.5301/jabfm.5000320
- Huang Y., Zhao W., Shi L. et al. // J. Alloys. Compd. 2009. V. 477. № 1–2. P. 936. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.016
- Zeng Q., Kilah N., Riley M. // J. Limin. 2003. V. 101. № 3. P. 167.
- https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00410-6
- 15. *Kniep R., Gözel G., Eisenmamm B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. № 7. P. 749.
- Zhang Z.-J., Hu G.-Q, Wang H. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 52. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.004
- 17. *Kuo T.-W., Liu W.-R., Chen T.-M.* // Opt. Express. 2010. V. 18. № 3. P. 1888.
- Komatsu Y., Komeno A., Toda K. et al. // J. Alloys. Compd. 2006. V. 408–412. P. 903. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.098
- Sohn K.-S., Cho S.H., Park S.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 051106-3. https://doi.org/10.1063/1.2245218

- Wang F, Song H., Pan G. et al. // J. Lumin. 2008.
 V. 128. № 12. P. 2013. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.06.012
- *Kim H., Park K.* // J. Ceram. Proc. Res. 2014. V. 15. № 3. P. 162.
- Chen S.-H., Su J., Wang Y. et al. // Calphad: Comp. Coupl. Phase Diagrams Thermochem. 2015. V. 51. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.07.004
- Mutluer T., Timucin M. // J. Am. Ceram. Soc. 1975. V. 58. № 5–6. P. 196. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb11442.x
- 24. Guo G.C., Cheng W.D., Chen J. // Acta Crystallogr., Sect. C: Crystal Structure Communications. 1995. V. 51. № 3. P. 351. https://doi.org https://doi.org/10.1107/s0108270194009303
- 25. *Ding G.-H., Xie W., Jung I.-H.* // Acta Phys. Chem. Sin. 2015. V. 31. № 10. P. 1853. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201508121
- 26. Ananthanarayanan K.P., Mohanty C., Gielisse P.J. // J. Cryst. Growth. 1973. V. 20. P. 63. https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90038-9
- Schmidt M., Ewald B., Prots Yu. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 655. https://doi.org/10.1002/zaac.200400002
- Morkan A., Gul E., Morkan I. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 6. P. 1584. https://doi.org/10.1111/ijac.13024
- Manajan R., Prakash R. // Mater. Chem. Phys. 2020.
 V. 246. P. 122826. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122826
- 30. *Смирнова М.Н., Копьева М.А., Никифорова Г.Е. и др. //* Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 167. https://doi.org/10.31857/S0044457X21120187

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.650+546.03

КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА И ТЕРМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР

© 2022 г. Е. Н. Заполоцкий^{*а*}, С. П. Бабайлов^{*а*, *}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: babajlov@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 27.04.2022 г. После доработки 08.06.2022 г. Принята к публикации 09.06.2022 г.

Методом ¹Н ЯМР исследованы парамагнитные, термосенсорные и молекулярно-динамические свойства комплексов $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm). Максимальная температурная чувствительность парамагнитных химических сдвигов $d(\delta_{exp})/dT$ равна 0.48 м.д./К для комплекса Tb. Установлено, что внутримолекулярная динамика обусловлена инверсией этиленового цикла и согласованной переориентацией ацетатных групп. Найденная для комплекса европия величина активационного барьера $\Delta G_{298}^{\neq} = 49 \pm 3$ кДж/моль. Комплексы $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ можно рассматривать как перспективные соединения для дизайна термочувствительных ЯМР-зондов, направленных на определение локальной температуры в водных средах.

Ключевые слова: этилендиаминтетраацетат, парамагнитный ЯМР, химический сдвиг, температурная зависимость

DOI: 10.31857/S0044457X22600657

введение

Комплексы переходных 3d- и 4f-элементов рассматриваются некоторыми специалистами как перспективные диагностические реагенты для MPT [1], например для температурного мониторинга, благодаря существенной температурной зависимости парамагнитных сигналов этих соединений (концепция "Parashift"). В основе этой концепции лежит измерение локальной температуры по изменению парамагнитных химических сдвигов в спектрах ЯМР. Считается, что чем больше температурная зависимость химического сдвига и чем менее он уширен, тем точнее можно определить температуру образца, анализируя положение сигнала. С учетом этого принципа были предложены методические приемы МРТ для диагностики воспалений и онкозаболеваний [2-9]. Комплексы 4f-элементов с полиаминополикарбоксилатами, такими как EDTA-, DTPA- и DOTA-подобные, рассматривались как наиболее простые и перспективные для подобного применения. Комплексы лантанидных катионов с ED-ТА, наряду с другими полиаминополикарбоксилатными лигандами, могут представлять интерес благодаря их термодинамической и кинетической стабильности, растворимости в водных средах и умеренной токсичности [10-16]. Эти комплексы, при всей их кажущейся простоте и доступности, обладают разнообразными свойствами, в частности, они характеризуются с учетом данных спектроскопии ЯМР в растворах:

1) наличием межмолекулярной динамики, связанной с лигандным обменом;

2) наличием конформационной динамики, связанной с инверсией этилендиаминового фрагмента и синхронной переориентацией ("переключением") ацетатных групп;

3) химическим обменом молекул воды между внутренней и внешней координационными сферами комплексов [17];

4) зависимостью парамагнитных лантанидиндуцированных сдвигов не только от температуры, но и от pH [18];

5) кроме того, при различном соотношении металл : лиганд образуются комплексы со стехиометрией не только 1 : 1, но и 1 : 2, 2 : 3, которые, по нашему мнению, имеют индивидуальные особенности с точки зрения конформационной динамики и парамагнитных свойств.

Кинетика лигандного обмена, проявляющаяся в спектрах ЯМР в форме химического обмена между сигналами протонов лиганда в связанном и свободном состоянии, ранее была изучена на



Рис. 1. Конформационная динамика $\delta \leftrightarrow \lambda$ в растворах комплексов [[Eu(H₂O)_n(DTPA)]⁻ (n = 2, 3).

примере широкого ряда комплексов Ln [19]. Показано, что значение энергии Гиббса активации данных процессов испытывает скачок при переходе от комплексов легких лантанидов (цериевой подгруппы) к тяжелым (иттриевой подгруппы) [19]. Данный вид динамических процессов проявляется в спектрах ЯМР при повышенных температурах. Можно сказать, что этот тип динамики для стехиометрических комплексов LnEDTA относительно хорошо изучен.

Напротив, второй тип динамических процессов (конформационная динамика) проявляется при низких температурах для полиаминополикарбоксилатных комплексов, в том числе и ЭДТА [20]. Как правило, в твердой фазе комплексы MLn³⁺EDTA (М – катион щелочного металла, Ln = La - Er) существуют в 9-координационном состоянии (с тремя молекулами координационной воды), а комплексы с более тяжелыми лантанидами (Tm, Yb) – в 8-координационном (с двумя молекулами связанной воды) [21]. Строение комплекса можно описать в виде искаженной квадратной антипризмы с катионом Ln в центре. где одну плоскость образуют два атома О ацетатных групп и два атома О связанной воды, а другую два атома N этилендиаминового фрагмента и другие два ацетатных атома О (рис. 1). В ряду лантанидных комплексов происходит структурное изменение, которое включает не только вариации числа координированных молекул воды, но и изменение конформации лиганда. Конформации лигандов в комплексах $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ (*n* = 1, 2, 3) могут быть описаны кодами $\delta_E(\delta\lambda\delta\lambda)/\lambda_E(\lambda\delta\lambda\delta)$, где нижний индекс Е указывает на конформацию пятичленного хелатного кольца, образующуюся в результате координации этилендиаминового фрагмента, а ($\delta\lambda\delta\lambda$) (или ($\lambda\delta\lambda\delta$)) описывает конформации четырех хелатных колец, образующихся при координации ацетатных групп [17]. В результате инверсии этилендиаминового фрагмента и согласованного "переключения" ацетатных групп происходит взаимопревращение между конформерами.

Динамика подобного типа также известна и хорошо описана для комплексов лантанидов с DTPA и DOTA. Удивительно, что изучение такого типа конформационных процессов мало представлено в литературе. На сегодняшний день изучены комплексы EDTA с диамагнитными металлами [22], а из парамагнитных комплексов изучены только комплексы Fe(II) [17] и Er(III) [23].

Что же касается комплексов с различной стехиометрией металл/лиганд, то на эту тему еще меньше законченных исследований. Так, изменение состава комплексов в зависимости от pH, измеренное с помощью ЯМР, изучено лишь в единичных работах на примере комплексов Eu с EDTA [24] и смешанных комплексов Ln с EDTA и NTA (нитрилтриацетатом) [25–27].

Настоящая работа связана с возможным применением комплексов Ln с EDTA в качестве магниторезонансных зондов для определения температуры методами ЯМР и МРТ. Ранее с этой целью практически всегда применяли прочные гадолиниевые комплексы с DOTA и DTPA. Благодаря умеренной токсичности некоторых лантанидных катионов [28] комплексы с EDTA и EDTA-подобными лигандами также могут быть использованы в этих целях. В этом случае наличие конформационной динамики в "физиологическом" температурном диапазоне (25-45°С) является критичным, поскольку динамические процессы, проявляющиеся в спектрах ЯМР, существенно изменяют привычную эффективную температурную зависимость парамагнитных сигналов Кюри-Вейсса и являются осложняющим интерпретацию фактором, который необходимо учитывать при попытке практического применения исследуемых комплексов в качестве ЯМР/МРТ-термосенсоров. Это справедливо также для широкого ряда полиаминополикарбоксилатных комлексов, таких как DTPA, DOTA, DOTP, и их производных [20]. Кроме того, некоторые сигналы могут не проявляться в спектрах при тех или иных температурах в результате сильного уширения вследствие химического обмена.

Цель настоящей работы — исследование температурной зависимости парамагнитных химических сдвигов для ряда комплексов $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm), описание конформационной динамики на примере комплексов европия и оценка перспектив их применения в качестве ЯМР-термосенсоров для измерения локальной температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления комплекса Ln с DTPA в экспериментах ЯМР использовали Na₂H₂EDTA и LnCl₃ · 6H₂O (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm) (Sigma Aldrich). Растворитель — тяжелая вода D₂O (99.8%) производства Черкасского завода "Изотоп" (ТУ 95.669-79). Исходные растворы в D₂O имели концентрацию по обоим компонентам $C_{\rm EDTA} = C_{\rm M} = 0.020 \pm 0.001$ моль/л; pH 7.0–7.4. Величину pH растворов контролировали добавками 0.1 н соляной кислоты и NaOH в D₂O с использованием pH-метра Мультитест ИПЛ 311 со стеклянным электродом ЭСК61, объем измерительной ячейки составлял 2 мл.

Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на серийных импульсных спектрометрах Bruker MSL-300 (комплексы с катионами Ho³⁺ и Tm³⁺) и Avance-III-500 (комплексы с катионами Pr³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ и Er³⁺). Контроль корректного измерения температуры осуществляли с помощью специальных стандартных образцов (этиленгликоль) с известной температурной зависимостью XC от температуры. Эксперименты проводили в ампулах с диаметром 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексон EDTA образует термодинамически устойчивые комплексы состава 1:1 со всеми лантанидами (с константами устойчивости lgβ в диапазоне от 15 до 19) [10]. В комплексы $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ состава 1 : 1 входит также несколько молекул координационной воды (n = 1. 2, 3), где *n* зависит от катиона лантаноида. Так, в кристаллической фазе были выделены комплексы Na[Er(H₂O)₂(EDTA)] с координационным числом (**KЧ**), равным 8, и Na[Nd(H₂O)₃(EDTA)] с KY = 9 [10]. В разных условиях образуются комплексы различного состава: [Ln₂(OH)₂(EDTA)]_{аq} при избытке катиона металла и рН > 6, [Ln₄(EDTA)₃]_{ад} при pH 2–6 и [Ln(EDTA)₂]^{5–} при избытке лиганда. В зависимости от рН образуются [LnH(EDTA)]_{ад} (pH 2–3), моногидроксокомплексонат $[Ln(OH)(EDTA)]_{aq}^{2-}$ (pH > 12). Нормальный комплексонат $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ образуется в широком диапазоне pH 3–12 и соотношений металл/лиганд.

В настоящей работе проанализированы данные ¹Н ЯМР-спектров комплексов $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm) в растворе D₂O в разных температурных диапазонах (рис. 2). Теоретически в спектрах ЯМР должны детектироваться два сигнала от протонов CH₂ ацетатных аксиальных H_{ac}^{ax} и экваториальных H_{ac}^{eq} групп (рис. 1) и один сигнал от протонов этиленовых H_{eth} групп. В случае комплексов Pr, Eu, Ho, Er и Tm были обнаружены все три сигнала, а в случае комплекса Tb – только два сигнала: H_{ac}^{ax} и H_{eth} ; сигнал H_{ac}^{eq} протонов, по-видимому, сильно уширен или сдвинут в слабое поле.

Отнесение сигналов ацетатных и этиленовых протонов было выполнено с помощью анализа интегральных интенсивностей. Обращает на себя внимание тот факт, что в большинстве случаев сигналы неэквивалентных СН₂-протонов были уширены при низкой температуре, и для ряда комплексов (в частности, для Tb, Er и Tm) некоторые сигналы не детектировались в широком температурном интервале. Такое поведение сигналов характерно для системы при наличии в ней химического обмена [29] или в случае спинового вклада Кюри в увеличение скоростей релаксации [30]. В данном случае химический обмен связан с наличием конформационной динамики, а именно с инверсией этилендиаминового цикла координированного аниона EDTA и "переключением" ацетатных групп [23].

Кроме того, при низких температурах в спектрах комплексов европия и эрбия обнаружены сигналы, принадлежащие разным конформерам (рис. 3). С ростом температуры сигналы конформеров меняют форму вследствие химического обмена. При этом наблюдаемый химический обмен идет между парами протонов $H_{ac}^{ax}(\delta) \leftrightarrow H_{ac}^{ax}(\lambda)$ и

 $H_{ac}^{eq}(\delta) \leftrightarrow H_{ac}^{eq}(\lambda)$. Можно утверждать, что динамика такого рода однотипна и для ранее описанного нами комплекса эрбия [23], и для комплексов европия, изученных в настоящей статье. Для других комплексов лантанидов (Pr, Tb, Ho, Tm) в данных условиях не удалось обнаружить сигналов отдельных конформеров, хотя несомненно, что наблюдаемое в спектрах ЯМР изменение формы усредненных сигналов H_{ac} и H_{eth} , характерное для быстрого химического обмена, обусловлено именно конформационной динамикой.

С использованием методики нахождения энергетических параметров химического обмена по формуле Эйринга [29] для комплекса европия



Рис. 2. 300 (*) и 500 (&) МГц ¹Н ЯМР-спектры комплексов [[Eu(H₂O)_n(DTPA)]⁻ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm) в растворе D_2O (pH 7.0) при различных температурах.

была рассчитана свободная энергия Гиббса акти-

вации конформационной динамики $\Delta G_{298}^{\neq} = 49 \pm 3$ кДж/моль (рис. 3, табл. 1). Это значение близко к ранее полученной энергии Гиббса активации для комплекса эрбия $\Delta G_{298}^{\neq} = 50 \pm 3$ кДж/моль [23]. Можно отметить, что значение энергии Гиббса активации для родственных комлексов Dy(DTPA) также равно ~50 кДж/моль, что указывает на общую природу этих конформационных переходов в комплексах EDTA и DTPA. В этом контексте лимитирующей стадией процессов конформационной динамики, по-видимому, является внутрилигандный процесс. в то время как в более структурно-жестких комплексах Ln с DOTA значение соответствующей энергии Гиббса активации несколько выше и находится в диапазоне от 60 до 65 кДж/моль. Кроме того, в последних комплексах прослеживается зависимость ΔG_{298}^{\neq} от лантанидного катиона. Интересно, что в спектрах $[Tm(H_2O)_n(EDTA)]^-$ при температурах от 276 до 343 К (рис. 2) наблюдается "пересечение" сигналов ацетатных H_{ac} и этиленовых H_{eth} протонов. Нельзя исключить, что этот результат обусловлен изменением соотношения между комплексными

формами с различным содержанием молекул воды в зависимости от температуры. При этом признаков химического обмена, аналогичного с комплексами Ег и Еu, не обнаружено, и количественно описать параметры динамики для комплексов тулия пока не удалось. По-видимому, комплекс тулия в этом отношении несколько отличается от других лантанидных комплексов $[Ln(H_2O)_n(ED-TA)]^-$.



Рис. 3. Температурная зависимость констант скоростей химического обмена, связанного с процессами конформационной динамики в растворах комплексов $[Eu(H_2O)_n(DTPA)]^-$.

Можно сделать вывод, что в 9-координационных комплексах $[Ln(H_2O)_n(EDTA)]^-$ (Ln = Pr–Er) процессы конформационной изомеризации проходят аналогично. Лимитирующая стадия процессов, по-видимому, не зависит от катиона Ln. Активационный барьер для такого типа конформационной динамики составляет $\Delta G_{298}^{\neq} \sim 50 \pm$

± 3 кДж/моль. При увеличении атомного номера лантанида (Tm, Yb) наряду с конформационной

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса ΔG^{\neq}_{298} активации конформационной динамики, температурная чувствительность индивидуальных сигналов $|CT| = |d(\delta_{exp})/dT|$, м.д./К) и разность двух сигналов ($|d(\delta_1 - \delta_2)/dT|$, м.д./К), соотношения |CT|/W(W – полуширина сигнала в м.д.) для парамагнитных химических сдвигов для 3*d*- и 4*f*-комплексов в растворах по данным ¹Н ЯМР-спектроскопии (растворитель – D₂O)

Соединение	ΔG^{\neq}_{298} , кДж/моль	<i> СТ</i> , м.д./К	$ CT /W, \mathrm{K}^{-1}$	Источник
$[Pr(H_2O)_n(EDTA)]^-$	_	0.04	0.06	Наст. работа
$[Eu(H_2O)_n(EDTA)]^-$	49 ± 3	0.01	0.03	»
$[Tb(H_2O)_n(EDTA)]^-$	—	0.48	0.35	»
$[Ho(H_2O)_n(EDTA)]$	—	0.33	0.24	»
$[Er(H_2O)_n(EDTA)]$	50 ± 3	0.18	0.09	[23]
$[Tm(H_2O)_n(EDTA)]$	—	0.09	0.22	Наст. работа
[Co(DTPA)] ^{3–}	—	0.68	0.51	[33]
$[Dy(H_2O)(DTPA)]^{2-}$	50 ± 3	2.20	1.41	[32]
[Ho(H ₂ O)(DOTA)] ⁻	65 ± 3	1.46	0.78	[5]
$[Tm(H_2O)(DOTA)]^-$	65 ± 2	1.90	1.30	34]
Na[Tm(DOTP)]	—	1.00	0.70	[35]



Рис. 4. Температурная зависимость парамагнитных ЛИС для сигналов ацетатных протонов в 1Н ЯМР-спектрах комплексов $[Eu(H_2O)_n(DTPA)]^-$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm).

динамикой в спектрах ЯМР, по-видимому, происходит межмолекулярный химический обмен, связанный с равновесием между 9-, 8- и 7-координационными комплексами (за счет потери одной или нескольких молекул координированной воды), что усложняет количественную интерпретацию спектральных данных.

Экспериментально полученные зависимости парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в ¹Н ЯМР-спектрах для протонов H_{ac} комплекса [Ln(H_2O)_n(EDTA)]⁻ имеют линейный характер от обратной температуры (рис. 4) аналогично другим ранее исследованным комплексам [6–9, 18, 20, 23, 31]. Для всех сигналов комплексов [Ln(H_2O)_n(EDTA)]⁻ в "физиологическом" температурном диапазоне (25–45°С) не наблюдали отклонений ЛИС от линейного хода зависимости от 1/*T*.

Параметры температурной зависимости лантанид-индуцированных сдвигов приведены в табл. 1. Можно отметить, что по температурной чувствительности комплексы Ln с EDTA уступают более прочным комплексам с DTPA и DOTA. Среди изученных соединений наибольшая температурная чувствительность ($|CT| = |d(\delta_{exp})/dT|$, м.д./К) и приведенная к полуширине сигнала температурная чувствительность |CT|/W наблюдались для комплексов Tb (0.48 м.д./К и 0.35 К⁻¹ соответственно). Анализируя данные табл. 1, можно предположить, что именно соединения тербия вместе с диспрозием [32] наиболее перспективны для дизайна термосенсорных реагентов благодаря большим магнитным моментам этих катионов и, соответственно, парамагнитным химическим сдвигам [33]. Следует также отметить, что положение сигналов в ЯМР-спектрах комплексов Ln с EDTA может изменяться в зависимости от pH раствора [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью ЯМР изучены процессы конформационной динамики в комплексах [Ln(H₂O)_n(EDTA)]⁻ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm), для комплекса европия найдена величина свободной энергии Гиббса активации процессов с $\Delta G_{298}^{\neq} = 49 \pm 3$ кДж/моль. Данный тип динамики определяется инверсией этиленового цикла и согласованной переориентацией ацетатных групп. В ряду комплексов [Ln(H₂O)_n(EDTA)]⁻ (Ln = Pr–Er) процессы конформационной изомеризации протекают аналогичным образом. Активационный барьер для такого типа динамики составляет ~50 кДж/моль.

С помощью ЯМР исследованы температурные зависимости парамагнитных химических сдвигов в комплексах [Ln(H₂O)_n(EDTA)]⁻ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm), линейно зависящие от обратной температуры. Максимальная температурная чувствительность химических сдвигов $d(\delta_{exp})/dT$ оказалась равной 0.48 м.д./К для комплекса [Tb(H₂O)_n(EDTA)]⁻, который можно рассматривать как перспективное соединение для дизайна термочувствительных ЯМР-зондов, направленных на определение локальной температуры в водных средах, и перспективной диагностики заболеваний с помощью МРТ-технологий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-46026).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Zhang D.W., Yang Z.Y., Zhang S.P. et al.* // Transit. Met. Chem. 2006. V. 31. № 3. P. 333.
- 2. *Tsitovich P.B., Tittiris T.Y., Cox J.M. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 3. P. 916.
- 3. *Tsitovich P.B., Cox J.M., Benedict J.B. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 55. № 2. P. 700.
- 4. Burns P.J., Tsitovich P.B., Morrow J.R. // J. Chem. Educ. 2016. V. 93. № 6. P. 1115.
- Babailov S.P., Dubovskii P.V., Zapolotsky E.N. // Polyhedron. 2014. V. 79. P. 277. https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.067
- Babailov S.P., Polovkova M.A., Kirakosyan G.A. et al.// Sensors Actuators A Phys. 2021. V. 331. № 555. P. 112933. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424721003988
- Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 527. P. 120555. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002016932100311X
- Zapolotsky E.N., Babailov S.P. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 983. https://doi.org/10.1134/S0022476622060166
- Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 517. P. 120153. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169320313530
- 10. *Dyatlova N.M.* Complexones and Compexonates of Metals. M.: Khimiya, 1988. 544 p.
- 11. *Jenkins B.G., Lauffer R.B.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. Nº 26. P. 4730.
- 12. Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // Polyhedron. 2020. P. 114908.
- 13. Jacques V., Desreux J.F. // Inorg. Chem. 1994. № 8. P. 4048.
- 14. Aime S., Botta M., Fasano M. et al. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 10. P. 2059.

- 15. *Aime S., Botta M., Ermondi G. //* Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 21. P. 4291.
- Babailov S.P., Zapolotsky E.N., Kruppa A.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 340. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.044
- 17. *Maigut J., Meier R., Zahl A., Van Eldik R. //* Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 13. P. 5702.
- Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // Polyhedron. 2018.
 V. 139. P. 323. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.007
- Babailov S.P., Chuikov I.P., Kruppa A.I. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 439. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.10.009
- Zapolotsky E.N., Qu Y., Babailov S.P. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2021. P. 1. https://link.springer.com/10.1007/s10847-021-01112-3
- Peters J.A., Djanashvili K., Geraldes C.F.G.C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 406. P. 213146. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213146
- Ba Y., Han S., Ni L. et al. // J. Chem. Educ. 2006. V. 83. № 2. P. 296. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ ed083p296
- 23. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Zapolotsky E.N. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 9. P. 5564.
- 24. Brücher E., Király R., Nagypál I. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. № 4. P. 1009. https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190275806889
- 25. *Mathur J.N., Thakur P., Dodge C.J. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 20. P. 8026. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic052166c
- 26. Krivonogikh T.S., Titova E.S., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 1. P. 128. https://doi.org/10.1134/S0036023611010153
- Krivonogikh T.S., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V., Titova E.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 4. P. 634. https://doi.org/10.1134/S0036023612040158
- 28. *Pagano G*. Rare Earth Elements in Human and Environmental Health. N.Y.: Jenny Stanford Publishing, 2016. 292 p. https://www.taylorfrancis.com/books/97-89814745017.
- 29. *Sandstrom J.* Dynamic NMR Spectroscopy. London: Acad. Press, 1982. 226 p.
- Clore G.M., Iwahara J. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 9. P. 4108. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr90-0033p.
- Babailov S.P., Zapolotsky E.N., Basova T.V. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 493. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.003
- Babailov S.P., Peresypkina E.V., Journaux Y. et al. // Sensors Actuators B: Chem. 2017. V. 239. P. 405. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.015
- Заполоцкий Е.Н., Бабайлов С.П. // Журн. структур. химии. 2021. V. 62. № 11. Р. 1852. https://jsc.niic.nsc.ru/article/83811/
- Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 517. P. 120153. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120153
- 35. *Coman D., Trubel H.K., Hyder F. //* NMR Biomed. 2010. V. 23. № 3. P. 277.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:[.822+.62+.881.2]

СИНТЕЗ И ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСЛОЙНОГО МАКСЕНА Ті₂СТ,

© 2022 г. Е. П. Симоненко^{*a*}, *, Н. П. Симоненко^{*a*}, И. А. Нагорнов^{*a*}, Т. Л. Симоненко^{*a*}, Ф. Ю. Горобцов^{*a*}, А. С. Мокрушин^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru Поступила в редакцию 14.06.2022 г. После доработки 29.06.2022 г. Принята к публикации 30.06.2022 г.

В рамках исследования разработан метод получения однослойного максена Ti_2CT_x в результате взаимодействия Ti_2AIC со смесью соляной кислоты и фторида натрия с последующей деламинацией с применением раствора гидроксида тетраметиламмония и ультразвукового воздействия. Полученная устойчивая водная дисперсия Ti_2CT_x наносилась методом микроплоттерной печати на специализированный сенсорный чип, сушка выполнялась при температуре $150^{\circ}C$ и при пониженном давлении. Покрытие исследовано с применением современных физико-химических методов анализа. По данным рентгеноспектрального элементного микроанализа, соотношение $n(Ti) : n(F + Cl) = 2 : (0.82-0.85), n(F) : n(Cl) \approx 6 : 4$, примесь алюминия не превышает 1.5-2.0%. Получены данные о локальных электрофизических свойствах покрытия Ti_2CT_x : о значении работы выхода электрона с поверхности материала, распределении носителей заряда и градиенте емкости конденсатора "острие зонда—микрообласть образца". Впервые при рабочей температуре $30^{\circ}C$ показаны чрезвычайно высокие хеморезистивные отклики рецепторного слоя Ti_2CT_x на содержание 1 и 5% кислорода в азоте, которые составили 8.6 и >276 соответственно.

Ключевые слова: МХепе, газовый сенсор, Ti₂CT_{*x*}, Ti₂AlC **DOI:** 10.31857/S0044457X22600992

введение

В настоящее время высокий научный и технологический интерес вызывает такой относительно новый и широкий класс двумерных наноматериалов, как максены. Как известно, общая формула данных веществ представляет собой $M_{n+1}X_nT_x$, в которой М – переходный металл, Х – углерод или азот, Т – поверхностные функциональные группы (чаще всего F^- , OH^- , Cl^- или кислород), а *n* составляет 1, 2 и 3 [1–4]. Благодаря большой вариативности составов и структуры максенов их практически значимые свойства могут быть целенаправлено изменены, однако из общих характеристик необходимо отметить высокую электропроводность, способность к упрочнению при их введении в композиционные материалы различной природы за счет большой удельной площади поверхности [5-9], а также возможность интеркаляции между их слоями различных ионов [10-12].

Наибольшее внимание сосредоточено на применении максенов в составе устройств генерации и хранения энергии — литий/натрий-ионных батареях и суперконденсаторах [13—19], топливных элементах [20, 21]. Однако широкое распространение они также получили и как материал для прозрачных проводящих покрытий, и в оптоэлектронике [22, 23], фото- и электрокаталитических процессах (очистка промышленных вод, получение водорода, восстановление CO₂, электрокаталитическое восстановление азота с образованием аммиака и др.) [24–26].

Свойственные максенам уникальные электрические характеристики. возможность их направленной трансформации путем изменения химического состава и структуры, высокое значение удельной площади поверхности, свойственное для 2D-наноматериалов, востребованы и при создании газовых сенсоров [27-33]. Отдельный интерес вызывает задача создания эффективных портативных устройств [27], работающих при минимальной (оптимально – комнатной) температуре [34]. В качестве рецепторного материала преимущественно апробируется максен, исторически полученный первым, $-Ti_3C_2T_x[34-37]$, в то время как для другого представителя титансодержащих карбидных максенов Ti₂CT_x информация о возможных хеморезистивных свойствах в литературе практически отсутствует. Имеющиеся исследования по большей части являются расчетными, экспериментальные же работы единичны и выполнены для ограниченного ряда газообразных аналитов. Так, на примере M_2CS_2 (M = Ti, Zr, Hf) с сульфидными поверхностными группами теоретически показаны предпосылки данного материала к повышенной газочувствительности по отношению к оксидам азота NO_x [38]. В расчетных работах [39–41], применяющих DFT-метол. высказаны выволы о перспективности однослойного максена Ti₂CO₂ в качестве хемосенсорного материала на газообразный аммиак. В исследовании [42] по данным квантово-химических расчетов для максеновых фаз с различными поверхностными группами (Ti₂C, Ti₂CF₂ и Ti₂C(OH)₂) прогнозируется высокий потенциал при летектировании фосгена, особенно для последнего гидроксозамещенного соединения.

В работе [43] для многослойного Ti_2CT_x , проявляющего полупроводниковые свойства *p*-типа, экспериментально показана возможность детектирования при комнатной температуре и фотовозбуждении видимым светом такого практически важного взрывоопасного аналита, как метан: отклик на 1% CH₄ составил 142%, а на 1000 ppm — 68% при умеренных временах отклика и восстановления сенсора (38 и 47 с соответственно).

Цель настоящей работы — синтез и комплексное изучение газочувствительных свойств максена состава Ti₂CT_x при использовании его в качестве материала хеморезистивного газового сенсора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза максена Ti_2CT_x использовали порошок MAX-фазы Ti_2AlC , методика синтеза которого подробно описана в [44]; содержание основного вещества составляло 86%, в качестве кристаллических примесей найдены 1.6% TiC, а также интерметаллиды Ti_3Al (3.8%) и TiAl (8.6%). Синтез Ti_2AlC выполнен на основе порошков металлов и графита в соотношении n(Ti): n(Al): n(C) == 2: 1.2: 0.8 при температуре 1000°C на воздухе в защитном расплаве KBr [45, 46].

Предварительные эксперименты по удалению слоя алюминия из состава Ti_2AlC путем травления в растворе HF, описанные в работах [45, 47–50], показали, что данные подходы недостаточно эффективны для получения максена Ti_2CT_x . В связи с этим изучена эффективность селективного вытравливания алюминия с использованием выделяющегося *in situ* фтороводорода при вза-имодействии раствора соляной кислоты и фторида щелочного металла (рис. 1а). В большинстве источников для этих целей предлагается использовать LiF [43, 51, 52], данная система достаточно эффективна для большинства MAX-фаз, напри-

мер, Ti₃AlC₂. Однако в настоящем эксперименте во избежание загрязнения продукта малорастворимым в воде LiF нами предложено использовать NaF (ос. ч. 9-2, Реахим, Россия), который ранее применялся для менее реакционно-способных МАХ-фаз состава M₂AlC, например, с целью получения максена V_2CT_x [53–57], синтез которого происходит в существенно более жестких условиях. Для получения Ti₂CT_x в 20 мл 6 М раствора соляной кислоты (>99%, Сигма Тек, Россия) растворяли навеску 1 г фторида натрия. К полученному раствору по частям вволили 1 г синтезированной ранее МАХ-фазы Ti₂AlC. После этого реакционную систему помещали в водяную баню и выдерживали при перемешивании и температуре 40 ± \pm 5°C в течение 24 ч. Образующуюся темную суспензию центрифугировали при 3500 об./мин в течение 60 мин, болотно-зеленый супернатант декантировали, а твердый продукт реакции многократно промывали дистиллированной водой с отделением твердой фазы центрифугированием до достижения р $H \sim 5-6$.

Деламинацию полученного многослойного максена выполняли раствором гидроксида тетраметиламмония (CH₃)₄N(OH) (25%, водный раствор, Technic, Франция) под ультразвуковым воздействием [58–60] (рис. 1а), затем проводили отделение остаточной твердой фазы центрифугированием с последующей промывкой обескислороженной водой до pH ~ 6–7 в образующейся дисперсии максена.

Для создания покрытий максена применяли образец водной дисперсии, который после синтеза и деламинации хранили в темноте и при пониженной температуре в течение 15 сут. Нанесение слоев максена Ті₂СТ_х проводили на поверхность стеклянной пластины и специализированного чипа методом микроплоттерной печати с использованием трехкоординатной системы позиционирования и стеклянного капилляра с диаметром выходного отверстия 150 мкм. Формирование покрытия с латеральными размерами 5 × 3 мм на лицевой поверхности чипа, который представляет собой пластину из Al_2O_3 ($R_a = 100$ нм) с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне, осуществляли по заданной программе со скоростью 100 мм/мин. Сушку покрытий выполняли при температуре 150°С при пониженном давлении в течение 30 мин.

Рентгенограммы исходного образца МАХ-фазы Ti_2AlC , а также слоев максена Ti_2CT_x на стекле и специализированном датчике записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_{α} , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Im-



Рис. 1. Схема получения максена Ti_2CT_x (а) и рентгенограммы (б) исходной MAX-фазы Ti_2AlC и слоев полученного продукта Ti_2CT_x на стеклянной и сенсорной подложках.

pact, Germany), база данных Crystallography Open Database (COD), дополненная данными для гексагональной фазы Ti₂AlC.

Микроструктуру полученного максена Ti_2CT_x изучали с использованием просвечивающей (ПЭМ, прибор Jeol JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, трехлучевая рабочая станция NVision 40, Carl Zeiss). Элементный состав образцов оценивали в областях размером 45 × 60 мкм с помощью приставки для рентгеноспектрального элементного микроанализа EDX Oxford Instrumets X-MAX 80.

Полученные пленки максена Ti_2CT_x исследовали методом атомно-силовой микроскопии (ACM) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro-M (производство NT-MDT) с использованием зондов ETALON HA-HR с проводящим покрытием на основе W_2C (резонансная частота ~367 кГц, радиус скругления <35 нм). Измерения выполняли при помощи как ACM с записью то-

пографии поверхности материала, так и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (**K3CM**).

Измерения газочувствительных свойств проводили на специальной прецизионной установке с применением модельной сенсорной подложки [61-65]. Газовую среду создавали в кварцевой ячейке с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента контролировали с помощью платинового микронагревателя на оборотной стороне датчика. Полученную пленку изучали на чувствительность к различным газам-аналитам: H_2 , CO, NH₃, NO₂, бензол (C₆H₆), ацетон (C_3H_6O) , этанол (C_2H_5OH) и O_2 . Сопротивление рецепторных материалов измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. В качестве газа сравнения при детектировании кислорода использовали азот (99.9995%), а для других газов-аналитов - синтетический воздух.

Отклики (%) на H_2 , CO, NH₃, NO₂, C₆H₆, C₃H₆O и C₂H₅OH вычисляли по формуле:

$$S = \left| R_{\rm g} - R_{\rm air} \right| \times 100 / R_{\rm air} \,, \tag{1}$$

где $R_{\rm g}$ — сопротивление при заданной концентрации газа-аналита; $R_{\rm air}$ — сопротивление на воздухе.

Отклики (отн. ед.) на О2 вычисляли по формуле:

$$S = R_{\Omega_2} / R, \tag{2}$$

где R_{O_2} — сопротивление при заданной концентрации кислорода; R — сопротивление в атмосфере азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА показал (рис. 1б), что после воздействия смеси соляной кислоты и фторида натрия в составе покрытий продукта Ti₂CT_x отсутствуют примеси исходной МАХ-фазы, а также обычно трудно отделяемых фторидов алюминия и высокодисперсного карбида титана. Присутствующие в исходном Ti₂AlC примеси интерметаллических соединений Ti₃Al и TiAl также не найдены. Характерное смещение рефлекса (002) в сторону меньших углов ($2\theta = 7.3^{\circ} - 7.5^{\circ}$) свидетельствует о существенном увеличении межслоевого расстояния в покрытиях Ti_2CT_x как на стекле, так и на керамической подложке Al₂O₃ (рис. 16, красная и зеленая кривые) в результате удаления прослойки атомов алюминия в составе MAX-фазы Ti₂AlC, замены его поверхностными группами – F, – Cl и -ОН и деламинации.

По данным ПЭМ (рис. 2), полученный Ti_2CT_x является однослойным, что свойственно продуктам травления системами HCl + MF, где M = Li⁺, Na⁺, K⁺, NH⁺₄, с их последующей деламинацией гидроксидами четвертичных аминов. При этом формируются пластинки ллиной ~200-500 нм (ло 1 мкм), в которых встречаются дефекты. На краях пластин максенов образуются агломераты мелких частиц продолговатой формы (диаметр 3-5 нм, длина 6-20 нм): вероятно, по мере хранения дисперсии даже в отсутствии света и при пониженных температурах (~5-10°С) максены подвергаются деструкции растворенным в воде кислородом, как и утверждается в литературных источниках [66]. Данный процесс выражается также в потере агрегативной устойчивости дисперсии и формировании при хранении творожистого осадка, который практически не поддается редиспергированию в воде. Тем не менее даже через 45 сут хранения при температуре 4-6°С в темноте в образцах продолжает сохраняться некоторая часть максеновых слоев Ti_2CT_x (рис. 3).

Для изучения элементного состава и микроструктуры образующего покрытия максена Ti_2CT_x водную суспензию наносили на поверхность специализированного керамического датчика с последующим высушиванием в вакууме при температуре 150°С. По данным РЭМ (рис. 4), при формировании покрытия отдельные слои максена ориентируются вдоль плоскости подложки и создают сплошную непрерывную пленку со складчатым рельефом. Встречающиеся глобулярные частицы размером ~50–100 нм могут относиться к примеси как AIF₃, так и исходной MAX-фазы.

При помощи EDX-анализа установлено, что содержание остаточного алюминия не превышает 1.5–2.0%. При этом количество галогенидных поверхностных групп варьируется в зависимости от изученного участка в соответствии с соотношением n(Ti) : n(F + Cl) = 2 : (0.82-0.85), соотношение же количеств F⁻ и Cl⁻ ориентировочно составляет 6 : 4.

Для полученных покрытий максена Ti_2CT_x методом ACM записана топография поверхности материала (рис. 5), а с применением методики K3CM получены данные о локальных электрофизических свойствах, таких как работа выхода электрона с поверхности материалов, распределение носителей заряда, градиента емкости конденсатора "острие зонда—микрообласть образца".

Исследования в рамках ACM хорошо согласуются с данными, полученными с помощью РЭМ и ПЭМ. Из приведенного на рис. 5а топографического изображения видно, что на поверхности материала присутствует множество вытянутых образований, возвышающихся на ~200 нм над поверхностью вокруг. В данных образованиях четко выделяются слои толщиной не более 40–50 нм. Скорее всего, это расположенные вертикально




Рис. 2. Микроструктура (по данным ПЭМ) частиц Ti_2CT_x , хранение водной дисперсии при температуре 5–10°С в темноте в течение 15 сут.

складки листов максена. Между этими складками располагаются достаточно ровные участки горизонтальной поверхности, покрытые вытянутыми наночастицами длиной до 80 нм и шириной до ~30 нм, которые хорошо видны на изображении, полученном при сканировании такого участка поверхности в режиме фазового контраста (рис. 5б). Подобные частицы присутствуют на микрофотографиях ПЭМ и относятся, скорее всего, к агрегатам продуктов деструкции Ti_2CT_x .

Помимо топографии в результате ACM получены карты распределения поверхностного потенциала (режим K3CM, рис. 5в) и градиента емкости конденсатора "острие зонда—микрообласть образца" (режим CEM, рис. 5г). При рассмотрении результатов K3CM можно сделать вывод, что поверхностный потенциал не полностью равномерно распределен по площади образца и есть области, заметно различающиеся по его значению. Складкам листов максена присуща наибольшая контактная разность потенциалов (наиболее светлые участки на рис. 5в), покрытые же наночастицами участки поверхности различаются между собой: контактная разность потенциалов на таком участке поверхности, находящемся в центре, изменяется в диапазоне 570-580 мВ, а на участке в правом нижнем углу выделяются области с разностью 549-555 мВ. Скорее всего, эту разницу можно объяснить различным содержанием кислорода в продуктах деструкции Ti₂CT, на разных участках образца. Результаты СЕМ показывают, что градиент принимает меньшее значение на складках максена и наибольшее – во впадинах и на некоторых границах между складками листов и участками, покрытыми продуктами деструкции, что говорит о смещении носителей заряда на эти участки. Заметны темные линии, особенно в правой нижней части рис. 5г, на которых градиент также понижается; часть подобных линий присутствует и на некоторых границах между складками листов максена и поверхностью, покрытой продуктами разложения Ti₂CT_x. Возможно, данные линии показывают локализацию примеси AlF₃, существенно отличающегося по электропроводности, либо отмечают границы между различными фазами, однако в целом его природа ясна не до конца. В правой нижней части рис. 5г также заметна область с сильно пониженным зна-



Рис. 3. Микроструктура (по данным ПЭМ) частиц Ti_2CT_x , хранение водной дисперсии при температуре 5–10°С в темноте в течение 45 сут.



Рис. 4. Микроструктура поверхности участка сенсорной подложки со встречно-штыревыми электродами с нанесенным рецепторным слоем Ti₂CT_x, по данным РЭМ.

чением градиента практически на том же участке, где на рис. 5в наблюдается пониженная контактная разность потенциала, что косвенно подтверждает предположение о разнице в составе продуктов деструкции максена на разных участках образца.

С помощью данных, полученных в ходе K3CM, рассчитана работа выхода для образца. Полученное значение 4.32 эВ ниже, чем наблюдаемое для Ti_2CT_x с поверхностью, модифицированной фторидными или фторидными и гидроксильными функциональными группами, а именно 4.98–5.00 эВ



Рис. 5. Результаты АСМ пленки Ti₂CT_x: топография (а), фазовый контраст (б), карта поверхностного потенциала (в), карта градиента емкости конденсатора "острие зонда—микрообласть образца" (г).

[67, 68]. Более высокая работа выхода должна наблюдаться и в случае Ti₂C без каких-либо функциональных групп – порядка 4.5 эВ [68]. К сожалению, в работе [67], где экспериментально определена работа выхода максена Ti₂C(OH)_xF_v c помощью КЗСМ, не указано, на воздухе или в вакууме определена работа выхода, что является весьма важным, так как часто слой влаги, образующийся на поверхности материала, снижает измеряемое значение работы выхода. Таким образом, можно предположить, что в данном случае пониженная работа выхода может объясняться присутствием поверхностного слоя влаги воздуха либо повышенным количеством гидроксильных групп на поверхности образца, а также наличием примесей AlF₃ и продуктов деструкции максена.

Скрининг хеморезистивных свойств полученной пленки Ті₂СТ, выполнен на следующем ряду газообразных аналитов: 100 ррт СО, 100 ррт NH₃, 500 ppm H₂, 100 ppm NO₂, 100 ppm C₆H₆, 100 ppm C_3H_6O и 100 ppm C_2H_5OH , среди которых можно отметить аммиак и диоксид азота, для которых такая чувствительность предсказана в теоретических работах ([38, 69] для NO_x и [39-41] для NH₃). Предварительно установлено, что электропроводность покрытия в атмосфере сухого воздуха при повышении температуры с 30 до 50°С резко возрастает с 9.3 до 450 МОм, что свидетельствует о металлическом характере проводимости образца. На рис. 6 приведены отклики на указанные газы, измеренные при температурах детектирования 30 и 50°С. Видно, что при рабочей температуре 30°С у пленки отсутствует чувствитель-



Рис. 6. Результаты скрининга газочувствительности покрытия Ti₂CT_x к различным аналитам при 30 (а) и 50°С (б).



Рис. 7. Изменение сопротивления рецепторного материала покрытия Ti_2CT_x при напуске газовой смеси с 1 и 5% O_2 (a), а также соответствующие отклики в отн. ед. R_{O_2}/R (б), рабочая температура 30°С.

ность ко всем газам, кроме NO_2 . Отклик на NO_2 составил порядка 6%, сопротивление базовой линии после прекращения напуска газа необратимо выросло, что может свидетельствовать о необратимых процессах на поверхности рецепторного материала и/или высокой энергии адсорбции.

При увеличении рабочей температуры до 50° С (рис. 6б) наблюдается существенное увеличение сопротивления покрытия Ti_2CT_x , как это было отмечено выше, и значительный рост шума при снятии сигнала. Отклик на H_2 , CO, NO₂, C₆H₆, C₃H₆O и C₂H₅OH соизмерим с величиной шума и не превышает 5–6%. Наибольший отклик (13%)

при температуре 50°С наблюдается на NH₃. Причем и в данном случае не происходит быстрого возвращения значения сопротивления при напуске чистого воздуха, что может быть связано с отмеченными в теоретических работах [39–41] сильными адсорбционными взаимодействиями между максеном, особенно содержащим гидроксидные поверхностные группы, и молекулой аммиака.

Наиболее интересными оказались результаты детектирования полученным рецепторным материалом кислорода в сравнении с индивидуальным азотом. На рис. 7 приведены кинетические кривые изменения сопротивления покрытия при

напуске газовой смеси и соответствующие отклики на 1 и 5% О₂ (в отн. ед., рассчитанных в соответствии с уравнением (2)). При напуске 1 и 5% О2 наблюдается существенное увеличение сопротивления, отклик на 1% O₂ равен 8.6, а на 5% O₂ – существенно выше 276. Точно определить последнее значение не удалось, так как при напуске 5% О₂ сопротивление возрастает выше 1 ГОм. Стоит отметить, что после прекращения напуска кислорода сопротивление возвращается до первоначальных значений, что говорит о воспроизволимости сигналов. При лальнейшем увеличении рабочей температуры в атмосфере азота наблюдается существенное увеличение сопротивления, препятствующее определению отклика на газ-окислитель даже при температуре 50°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования разработан метод получения однослойного максена Ti₂CT_x в результате взаимодействия Ti₂AlC со смесью соляной кислоты и фторида натрия с последующей деламинацией в растворе гидроксида тетраметиламмония и при ультразвуковом воздействии. Наблюдающееся на рентгенограммах покрытий, нанесенных из полученных водных дисперсий на стекло и специализированную сенсорную керамическую подложку, смещение рефлекса (002) в сторону меньших углов (к $2\theta = 7.3^{\circ} - 7.5^{\circ}$) при отсутствии прочих рефлексов МАХ-фазы Ti₂AlC свидетельствует о существенном увеличении межслоевого расстояния между слоями Ti₂CT_x после удаления из межслоевого пространства алюминия и замены его поверхностными группами -F, -Cl и -OH. Coothomenue n(F) : n(Cl), определенное с применением рентгеноспектрального элементного микроанализа покрытия на датчике, ориентировочно составляет 6 : 4, а n(Ti) : n(F + Cl) = 2 : (0.82–0.85). При этом содержание остаточного алюминия не превышает 1.5-2.0%. Методом ПЭМ показано, что для полученного максена Ti₂CT_x размер пластин составляет ~200-500 нм (до 1 мкм). По мере хранения даже при пониженной температуре и в темноте происходит деградация данного максена — на краях слоев образуются агломераты наночастиц продолговатой формы (диаметр 3-5 нм, длина 6-20 нм). Однако и при длительном (до 45 сут) хранении количество максеновых частиц остается значительным.

Для нанесенных на сенсорный чип покрытий максена Ti_2CT_x получены данные о локальных электрофизических свойствах: о работе выхода электрона с поверхности материала, распределении носителей заряда и градиенте емкости конденсатора "острие зонда—микрообласть образца".

Скрининг хеморезистивных свойств полученной пленки Ti₂CT_x показал повышенную газочувствительность к NO_2 (при рабочей температуре $30^{\circ}C$) и NH_3 (при $50^{\circ}C$) в воздушной среде с необратимым ростом сопротивления либо со слиш-ком большим временем восстановления сенсора.

Изучение чувствительности к кислороду (1 и 5% О₂ в азоте) привело к получению чрезвычайно высоких откликов при температуре детектирования 30°С, близкой к комнатной. При напуске 1% O_2 отклик составил 8.6 (R_{O_2}/R), отклик на 5% O_2 значительно превысил 276. Механизм детектирования кислорода хеморезистивными газовыми сенсорами в настоящее время достоверно не исследован и требует дополнительных экспериментов. Сложная форма кривой сорбции 1% О₂, полученная в настоящей работе, свидетельствует о возможности многостадийных поверхностных взаимодействий, на природу которых значительное влияние может оказывать химический состав поверхностных заместителей Ті₂СТ_х (присутствие и количественное соотношение F⁻, Cl⁻ и OH⁻групп, что определяется методом синтеза вещества и режимом нанесения рецепторных слоев), а также степень и продукты деградации плоскостей максена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251), https://rscf.ru/project/21-73-10251/.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. //* Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 2. P. 16098. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98
- 2. *Naguib M., Mochalin V.N., Barsoum M.W. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 7. P. 992. https://doi.org/10.1002/adma.201304138
- 3. *Naguib M., Mashtalir O., Carle J. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 2. P. 1322. https://doi.org/10.1021/nn204153h
- Anasori B., Xie Y., Beidaghi M. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 10. P. 9507. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03591
- Li W., Zhao B., Bai J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022.
 V. 599. P. 153910. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153910
- Malaki M., Varma R.S. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 38. P. 2003154. https://doi.org/10.1002/adma.202003154
- Zeng Z.-H., Wu N., Wei J.-J. et al. // Nano-Micro Lett. 2022. V. 14. № 1. P. 59. https://doi.org/10.1007/s40820-022-00800-0

- Chen W., Liu P., Liu Y. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 446. P. 137239. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137239
- Jasim S.A., Hadi J.M., Opulencia M.J.C. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 917. P. 165404. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165404
- Lukatskaya M.R., Mashtalir O., Ren C.E. et al. // Science. 2013. V. 341. № 6153. P. 1502. https://doi.org/10.1126/science.1241488
- Wang Z., Wang Y., Gu Q. et al. // Particuology. 2023. V. 72. P. 10. https://doi.org/10.1016/i.partic.2022.02.006
- Zhou X., Wen J., Ma X. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 624. P. 505. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.166
- Aslam M.K., Xu M. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 30. P. 15993. https://doi.org/10.1039/D0NR04111D
- 14. *Kumar K.S., Choudhary N., Jung Y. et al.* // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 2. P. 482. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01169
- 15. *Hong Ng V.M., Huang H., Zhou K. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 7. P. 3039. https://doi.org/10.1039/C6TA06772G
- Naguib M., Come J., Dyatkin B. et al. // Electrochem. Commun. 2012. V. 16. № 1. P. 61. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.01.002
- 17. Lukatskaya M.R., Kota S., Lin Z. et al. // Nat. Energy. 2017. V. 2. № 8. P. 17105. https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105
- Pang J., Mendes R.G., Bachmatiuk A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 1. P. 72. https://doi.org/10.1039/C8CS00324F
- Bharti B., Kumar Y., Gupta M. et al. // ECS Trans. 2022.
 V. 107. № 1. P. 1751. https://doi.org/10.1149/10701.1751ecst
- Khan K., Tareen A.K., Aslam M. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. № 45. P. 21622. https://doi.org/10.1039/C9NR05919A
- Zhong Y., Xia X., Shi F. et al. // Adv. Sci. 2016. V. 3. № 5. P. 1500286. https://doi.org/10.1002/advs.201500286
- Shang C., Zhang Y., Wang G. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 918. P. 165580. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165580
- 23. *Pacheco-Peña V., Hallam T., Healy N.* // Light Sci. Appl. 2022. V. 11. № 1. P. 22. https://doi.org/10.1038/s41377-022-00710-1
- 24. Xie X., Zhang N. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30.
 № 36. P. 2002528. https://doi.org/10.1002/adfm.202002528
- Li K., Zhang S., Li Y. et al. // Chinese J. Catal. 2021. V. 42. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63630-0
- 26. Naseem F., Lu P., Zeng J. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14. № 7. P. 7734. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02731
- 27. *Xin M., Li J., Ma Z. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00297

- Liu X., Zhang H., Song Y. et al. // Sensors Actuators, B: Chem. 2022. V. 367. P. 132025. https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132025
- Wang B., Gu Y., Chen L. et al. // Nanotechnology. 2022.
 V. 33. № 25. P. 252001. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac5df5
- 30. *Nahirniak S., Saruhan B.* // Sensors. 2022. V. 22. № 3. P. 972. https://doi.org/10.3390/s22030972
- Li Q., Li Y., Zeng W. // Chemosensors. 2021. V. 9. № 8. P. 225. https://doi.org/10.3390/chemosensors9080225
- 32. *Bhardwaj R., Hazra A.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 44. P. 15735. https://doi.org/10.1039/D1TC04085E
- 33. Mehdi Aghaei S., Aasi A., Panchapakesan B. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 4. P. 2450. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05766
- 34. *Lee E., VahidMohammadi A., Prorok B.C. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 42. P. 37184. https://doi.org/10.1021/acsami.7b11055
- 35. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248. https://doi.org/10.1002/adma.201102306
- 36. Kim S.J., Koh H.-J., Ren C.E. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. № 2. P. 986. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07460
- 37. *Pei Y., Zhang X., Hui Z. et al.* // ACS Nano. 2021. V. 15. № 3. P. 3996. https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00248
- Hu C., Yu X., Li Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 592. P. 153296. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153296
- Li X.-H., Cui H.-L., Zhang R.-Z. et al. // Vacuum. 2020. V. 179. P. 109574. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109574
- 40. Xiao-Hong L., Shan-Shan L., Yong-Liang Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 504. P. 144325. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144325
- Yu X., Li Y., Cheng J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 24. P. 13707. https://doi.org/10.1021/acsami.5b03737
- Thomas S., Asle Zaeem M. // Adv. Theory Simulations. 2021. V. 4. № 3. P. 2000250. https://doi.org/10.1002/adts.202000250
- Wang J., Xu R., Xia Y. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 24. P. 34437. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.357
- 44. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705. https://doi.org/10.1134/S0036023622050187
- 45. Bärmann P., Haneke L., Wrogemann J.M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 22. P. 26074. https://doi.org/10.1021/acsami.1c05889
- 46. Dash A., Vaβen R., Guillon O. et al. // Nat. Mater. 2019. V. 18. № 5. P. 465. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0328-1
- 47. Sun Q., Wang J., Wang X. et al. // Nanoscale. 2020.
 V. 12. № 32. P. 16987. https://doi.org/10.1039/C9NR08350B

- 48. Zhu K., Jin Y., Du F. et al. // J. Energy Chem. 2019. V. 31. P. 11. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.03.010
- 49. *Rakhi R.B., Ahmed B., Hedhili M.N. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 15. P. 5314. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01623
- 50. Li J.X., Du Y.L., Cui C. // Mater. Sci. Forum. 2015. V. 833. P. 44. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.833.44
- Wang Y., Zheng W., Zhang P. et al. // J. Mater. Sci. 2019.
 V. 54. № 18. P. 11991. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03756-6
- 52. Yazdanparast S., Soltanmohammad S., Fash-White A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 17. P. 20129. https://doi.org/10.1021/acsami.0c03181
- 53. Wu M., He Y., Wang L. et al. // J. Adv. Ceram. 2020. V. 9. № 6. P. 749. https://doi.org/10.1007/s40145-020-0411-8
- 54. *Wu M., An Y., Yang R. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 6. P. 6257. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01059
- 55. *He H., Xia Q., Wang B. et al.* // Chinese Chem. Lett. 2020. V. 31. № 4. P. 984. https://doi.org/10.1016/i.cclet.2019.08.025
- 56. Wu M., Wang B., Hu Q. et al. // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 11. P. 2112. https://doi.org/10.3390/ma11112112
- 57. Wang B., Zhou A., Liu F. et al. // J. Adv. Ceram. 2018. V. 7. № 3. P. 237. https://doi.org/10.1007/s40145-018-0275-3
- Zhang L., Huang D., Zhao P. et al. // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 288. P. 120718. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120718

- 59. Song X., Wang H., Jin S. et al. // Nano Res. 2020. V. 13. № 6. P. 1659. https://doi.org/10.1007/s12274-020-2789-6
- 60. *Maleski K., Shuck C.E., Fafarman A.T. et al.* // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. № 4. P. 2001563. https://doi.org/10.1002/adom.202001563
- 61. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 152974. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974
- 62. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 539. https://doi.org/10.1134/S0036023622040143
- Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984
- 64. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P. 46. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957
- 66. Xue N., Li X., Han L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. № 14. P. 7960. https://doi.org/10.1039/D1TA09981G
- 67. *Xu J., Shim J., Park J.-H. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. № 29. P. 5328. https://doi.org/10.1002/adfm.201600771
- Khazaei M., Arai M., Sasaki T. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. № 7. P. 075411. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075411
- 69. Hajian S., Tabatabaei S.M., Narakathu B.B. et al. // Chlorine-terminated Titanium Carbide MXene as Nitrogen Oxide Gas Sensor: A First-Principles Study. 2021 IEEE Int. Conf. Flex. Printable Sensors Syst., IEEE, 2021. P. 1–4. https://doi.org/10.1109/FLEPS51544.2021.9469784

_____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ _____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.73+546.74

МИКРОПЛОТТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР СОСТАВА NiC02O4

© 2022 г. Т. Л. Симоненко^{*a*, *}, Н. П. Симоненко^{*a*}, Е. П. Симоненко^{*a*}, И. С. Власов^{*b*}, И. А. Волков^{*b*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^b Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com Поступила в редакцию 20.06.2022 г. После доработки 30.06.2022 г. Принята к публикации 01.07.2022 г.

Изучен процесс формирования планарных электродов состава NiCo₂O₄ с применением высокопроизводительной технологии микроплоттерной печати высокого разрешения с использованием функциональных чернил на основе нанопорошков (средний размер области когерентного рассеяния 14 нм) аналогичного состава, полученных методом программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов. С помощью комплекса методов физико-химического анализа исследованы термические и спектральные характеристики полупродукта и целевого оксида, а также особенности их кристаллической структуры и микроструктуры. По данным рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии, полученные покрытия являются однофазными и характеризуются кубической кристаллической структурой типа шпинели. Результаты растровой электронной микроскопии показали, что полученные иерархически организованные покрытия являются однородными и не содержат дефектов в виде разрывов или отслоений. Показана перспективность разработанной технологии для изготовления современных электродных материалов состава NiCo₂O₄.

Ключевые слова: программируемое совместное осаждение, нанопорошок, покрытие, шпинель, микроплоттерная печать, электрод, суперконденсатор, газовый сенсор **DOI:** 10.31857/S0044457X22601006

введение

Стремительно возрастающий мировой спрос на портативную электронику и электротранспорт является мощным стимулом для активных исследований по разработке высокопроизводительных устройств накопления и хранения электрической энергии [1, 2]. В этом отношении суперконденсаторы вызывают особый интерес благодаря их высокой емкости, способности быстро отдавать накопленную энергию и так же быстро накапливать ее вследствие высокой скорости протекающих в них процессов заряда/разряда, а также длительному ресурсу работы (вплоть до нескольких миллионов циклов заряда/разряда) и циклической стабильности. В зависимости от механизма накопления энергии суперконденсаторы можно разделить на две группы: двойнослойные и псевдоконденсаторы [3]. В устройствах первого типа накопление заряда происходит за счет работы двойного электрического слоя, формирующегося на границе электрод/электролит. Накопление энергии псевдоконденсаторами реализуется за счет фарадеевских процессов переноса зарядов между электролитом и электродом в результате протекания обратимых окислительно-восстановительных реакций. Как правило, второй тип устройств имеет преимущество перед двойнослойными суперконденсаторами с точки зрения более высокой удельной емкости и плотности энергии [4, 5]. В качестве электродов псевдоконденсаторов чаще всего используются материалы на основе оксидов переходных металлов (например, NiO, Co₃O₄ и RuO₂), однако в последнее время с этой целью все более активно исследуются оксиды сложного состава со структурой шпинели, демонстрирующие высокую электропроводность и окислительно-восстановительную активность, что является важным при создании современных высокоемких суперконденсаторов. Так, одним из наиболее востребованных материалов является NiCo₂O₄, обладающий такими преимушествами, как высокая удельная емкость, электрохимическая активность, циклическая ста-

бильность, а также коммерческая доступность и низкая токсичность [6-8]. Функциональные характеристики электродов суперконденсаторов, как известно, существенно зависят не только от химического состава, но и от микроструктуры (размер и форма частиц) получаемого материала [9]. В последние годы наблюдается растушая тенденция к созданию материалов на основе NiCo₂O₄ в виде 0-3D иерархически организованных наноструктур, демонстрирующих улучшенные характеристики по сравнению с изотропными материалами аналогичного состава. Имеется значительный ряд работ по формированию подобных материалов с анизотропной микроструктурой, состоящих из наносфер [10, 11], нанокубов [12, 13], наностержней [14, 15], нанолистов [16, 17] и наноцветов [18, 19], для альтернативной энергетики, катализа и газовой сенсорики с применением различных методов (совместное химическое осаждение [20], золь-гель технология [6, 8, 21], синтез в микроэмульсиях [22], а также гидротермальный метод [23-25]). При этом одним из наиболее удобных и эффективных методов контролируемого получения оксидных наночастиц сложного химического состава заданной формы и размера является программируемое совместное химическое осаждение гидроксидов металлов, которое позволяет тонко управлять кинетикой процесса смешения реагентов с учетом изменяющегося в результате их взаимодействия значения рН реакционной системы. Как уже отмечалось выше, одной из основных областей применения суперконденсаторов является микроэлектроника, которая, как известно, на сегодняшний день стремится к смене парадигмы в рамках перехода от жестких к гибким печатным платам, функциональным и конструкционным элементам, а также к их миниатюризации. Формирование гибких планарных суперконденсаторов сложной геометрии требует применения современных высокотехнологичных методов и подходов. Для решения данной задачи используются методы фотолитографии, вакуумного напыления и лазерной гравировки [26-31], однако сложность, высокая стоимость и ограниченные возможности масштабирования этих подходов затрудняют их широкое применение. В последнее время при формировании различных устройств электроники, газовой сенсорики и альтернативной энергетики, в том числе суперконденсаторов, все более явно прослеживается тренд на использование аддитивных технологий (3D-печать [32], струйная [33], перьевая плоттерная [34, 35], микроплоттерная [36] и микроэкструзионная [37-39] печать, рулонная технология — "roll-to-roll printing" [40], трансферная [41] и трафаретная печать [42]), которые позволяют осуществлять автоматизированное формирование структур различной (в том числе сложной) геометрии с высокой степенью воспроизводимости, точностью дозирования и адресности нанесения материала, а также дают возможность эффективно масштабировать процесс при сохранении микроструктурных и функциональных характеристик изготавливаемых устройств. Из указанного перечня печатных технологий необходимо отдельно отметить микроплоттерную печать как одну из новых, еще недостаточно изученных разновидностей аддитивных технологий [43]. Данный метод позволяет создавать непрерывные линии и другие сплошные структуры, не нарушая заданной геометрии получаемого слоя, а также характеризуется высокой точностью дозирования используемых функциональных чернил, возможностью их быстрой смены без необходимости замены картриджа, отсутствием жестких требований к реологическим свойствам используемых чернил [44-46]. В настоящей работе рассмотрена возможность формирования планарных наноструктур состава NiCo₂O₄ с помощью микроплоттерной печати. С этой целью изучен процесс получения оксида указанного состава методом программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов в виде нанопорошка, подходящего по своим параметрам для использования в качестве дисперсной фазы в соответствующих функциональных чернилах. Кроме того, изучено влияние параметров синтеза и печати на микроструктурные особенности напечатанных планарных электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение оксида состава NiCo₂O₄ проводили методом программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов с использованием автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02, оснащенного встроенным рН-метром. В ходе синтеза с помощью титратора обеспечивали дискретную (длительность импульса подачи 3 с с паузой между импульсами 2 с) дозированную подачу 5%-го водного раствора гидрата аммиака со скоростью 1 мл/мин к раствору (0.15 моль/л) нитрата кобальта и хлорида никеля, смешанных в заданном стехиометрическом соотношении, до достижения рН 9.7 с целью обеспечения полноты осаждения соответствующих гидроксидов. Сформировавшуюся в процессе синтеза дисперсную фазу отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования. Далее проводили сушку (100°С, 3 ч) с целью удаления остаточного растворителя, а также дополнительную термическую обработку (400°С, 5 ч) для кристаллизации целевого оксида NiCo₂O₄.

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ проводили с помощью термоанализатора SDT Q-600 (ТА Instruments), контролируемый нагрев

осуществляли в Al_2O_3 -микротиглях в диапазоне температур 25—1000°С со скоростью 10 град/мин в токе аргона, скорость потока газа составляла 250 мл/мин. Масса навески исследуемого порош-ка — 50.1970 мг.

Регистрацию ИК-спектров пропускания порошков после сушки и дополнительной термообработки выполняли в интервале волновых чисел 350–4000 см⁻¹ (время накопления сигнала – 15 с, разрешение – 1 см⁻¹) с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08. С целью проведения спектрального анализа были приготовлены соответствующие суспензии в вазелиновом масле, которые далее в виде пленки помещали между стеклами из бромида калия.

Полученный после дополнительной термообработки (400°С, 5 ч) нанопорошок далее применяли для получения стабильной дисперсной системы, подходящей по своим реологическим характеристикам для использования в качестве функциональных чернил при формировании планарных наноструктур соответствующего состава с помощью микроплоттерной печати на поверхности специализированных Al₂O₃-подложек $(R_a = 400 \text{ нм})$ с предварительно нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами на одной стороне и микронагревателем – с другой. В качестве дисперсионной среды был использован α-терпинеол, в роли связующего – этилцеллюлоза (массовая доля 20%), массовая доля нанопорошка составляла 15%. Полученные таким образом функциональные чернила, представляющие собой достаточно вязкие пасты (динамическая вязкость ~400 сП) на основе оксидных наночастиц, далее использовали для формирования соответствующих электродных структур с помощью микроплоттера Sonoplot GIX Microplotter II. На первом этапе выполняли калибровку, которая заключалась в проверке пьезоэлектрического элемента, стеклянного капиллярного диспенсера, правильности внесенных в память прибора координат всех необходимых для печати элементов (расположение на предметном столике подложек, емкости с подготовленными чернилами и емкости с изопропанолом для промывания диспенсера), корректности работы системы поиска поверхности подложки диспенсером. На втором этапе в течение 10 с происходило заполнение капиллярного диспенсера соответствующими функциональными чернилами. Далее проводили настройку режима печати с целью формирования наиболее равномерных планарных структур с заданными геометрическими параметрами (латеральные размеры 5 × 3 мм) на поверхности специализированных Pt/Al₂O₃/Pt-подложек. Оптимальная скорость перемещения капилляра во время печати составляла 1 мм/с, а амплитуда управляющего сигнала на пьезоэлектрическом элементе -

1 В. Процесс формирования планарных структур контролировали также с помощью входящей в устройство микроплоттера видеокамеры. После нанесения каждого слоя чернил на поверхность подложки производили сушку при 50°С для удаления растворителя. Далее осуществляли печать следующего слоя для достижения нужной толщины покрытия (порядка 15 мкм). После завершения процесса печати подложку с нанесенным покрытием подвергали термообработке при 400°С в течение 1 ч на воздухе с целью удаления растворителя.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) полученных порошков и покрытия проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (излучение $CuK_{\alpha} = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, I = 40 мА, диапазон $2\theta = 5^{\circ} - 80^{\circ}$, разрешение $- 0.02^{\circ}$, время накопления сигнала в точке составляло 0.3-3 с).

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с помощью конфокального рамановского микроскопа Horiba LabRAM HR Evolution (horiba Ltd.)

Микроструктуру полученных образцов исследовали методами растровой (**РЭМ**; трехлучевая рабочая станция Carl Zeiss NVision 40, оснащенная энергодисперсионным микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80) и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**; JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характер термического разложения полученного методом химического осаждения смешанного гидроксида никеля и кобальта был изучен с помощью синхронного термического анализа (рис. 1). Так, при нагревании порошка в диапазоне температур 25-1000°С наблюдается трехступенчатая потеря массы, а каждой ступени соответствуют эндотермические эффекты. В низкотемпературной области (25-200°С) уменьшение массы на 5% объясняется удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов и паров воды. Минимум соответствующего теплового эффекта находится при 128°С. На следующем этапе (200-650°С) имеет место более существенное снижение массы ($\Delta m = 20\%$), связанное с разложением гидроксидов металлов. При этом основное изменение массы за счет протекания данного процесса наблюдается в более узком температурном интервале (200-300°С) и сопровождается тепловым эффектом с минимумом при 252°С. На третьей стадии (650-800°С) снижение массы на 2.5%, скорость которого является максимальной при 773°С, вероятно, связано с разложением образовавшегося оксида NiCo₂O₄, а именно с частичным удалением кислорода в свя-



Рис. 1. Кривые ТГА (*1*) и ДСК (*2*) полупродукта (смешанного гидроксида никеля и кобальта), полученного в результате программируемого совместного осаждения и последующей сушки при 100°С (3 ч).

зи с переходом Co^{3+} в Co^{2+} . Дальнейшее повышение температуры, как видно из термограмм, не приводит к заметному изменению массы порошка. Суммарное уменьшение массы во всем исследуемом интервале температур в итоге составило 27.5%. С учетом полученных результатов синхронного термического анализа смешанного гидроксида никеля и кобальта был определен оптимальный режим дополнительной термообработки порошка с целью полного разложения указанного полупродукта и формирования целевого оксида состава NiCo₂O₄ (400°C, 5 ч).

Спектральные характеристики порошков до и после проведения дополнительной термообработки исследовали с использованием ИК-спектроскопии. Так, в спектре полупродукта (рис. 2) в интервале волновых чисел 3650-3100 см⁻¹ наблюдается наложение выраженной узкой полосы с максимумом при 3630 см⁻¹ и более широких полос поглощения, обусловленных колебаниями свободных и связанных Н-связью гидроксильных групп соответственно. Характеристическая полоса с максимумом при 1630 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями ОН-групп. Наличие полос поглощения с максимумами при 650 и 510 см⁻¹ относится к колебаниям связей Со–ОН и Ni-OH [47]. После прокаливания при 400°С в течение 5 ч интенсивность полос, соответствующих колебаниям гидроксильных групп, существенно снижается, наблюдаются также характеристические полосы с максимумами при 655, 560 и 447 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями связей Co-O и Ni-O, что указывает на формирование оксида NiCo₂O₄ [48].

Результаты РФА хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Рентгенограмма полу-



Рис. 2. ИК-спектры нанопорошков, полученных до (1) и после (2) дополнительной термообработки при 400°С (5 ч).

продукта (рис. 3) содержит рефлексы, характерные для гидроксидов никеля (β -Ni(OH)₂, PDF #14-0117) и кобальта (β -Co(OH)₂, PDF #30-0443), и не содержит кристаллических примесей [49]. После проведения дополнительной термообработки результаты РФА свидетельствуют об образовании однофазной кубической кристаллической структуры типа шпинели (PDF #73-1702) со средним размером области когерентного рассеяния (**OKP**) порядка 14 нм.

Микроструктура нанопорошка, по данным РЭМ (рис. 4а), характеризуется иерархической организацией составляющих ее частиц, которые представляют собой плоские (толщиной ~20 нм) пористые (средний размер пор ~15 нм) пластины, стремящиеся к форме шестигранников со средним диаметром ~200 нм. Дополнительно микроструктура порошка была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4б), результаты которой свидетельствуют о том, что наблюдаемые частицы в форме шестигранников сформированы из более мелких наночастиц со средним размером ~16 нм.

На следующем этапе исследования полученный нанопорошок использовали для получения стабильной дисперсной системы, подходящей по своим реологическим свойствам для применения в качестве функциональных чернил при формировании планарных наноструктур соответствующего состава на поверхности Pt/Al₂O₃/Pt-чипов с помощью микроплоттерной печати. Кристаллическую структуру напечатанного таким образом покрытия контролировали методом рентгенофазового анализа (рис. 5а, 5б). Как видно из рентгенограмм, материал подложки не оказывает влия-



Рис. 3. Рентгенограммы порошков, полученных после сушки (1) и последующей дополнительной термообработки (2) при 400°С (5 ч).

ния на кристаллическую структуру покрытия — в результате печати получено электродное покрытие NiCo₂O₄ с кубической структурой типа шпинели (пр. гр. *Fd3m*), а средний размер OKP по сравнению с исходным нанопорошком после удаления органического связующего увеличивается на ~5%. При этом интенсивность рефлексов, относящихся к подложке, значительно превосходит интенсивность характеристических отражений целевого материала, что свидетельствует об

относительно небольшой толщине полученного оксидного покрытия. Привлечение рамановской спектроскопии позволило дополнительно подтвердить формирование покрытия целевого состава методом микроплоттерной печати. Согласно литературным данным, оксид кобальта(II,III), изоструктурный оксиду NiCo₂O₄, характеризуется наличием пяти характеристических активных колебательных полос, соответствующих модам A_{1g} (691 см⁻¹), E_g (483 см⁻¹) и трем модам F_{2g} (195, 522 и 619 см⁻¹), обусловленных фононными возбуждениями в кристаллической решетке [50]. Мода с максимумом при 691 см⁻¹ относится к колебаниям ионов кислорода, связанных с ионом Со³⁺ в октаэдрических положениях, а моды при 483 и 522 см⁻¹ обусловлены совместными колебаниями атомов кислорода в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Эти три колебательные полосы чувствительны к встраиванию ионов Ni²⁺ в решетку Co₃O₄ со структурой шпинели. В частности, полоса при 691 см⁻¹ становится менее интенсивной и смещается в сторону более низких частот по мере того, как Ni²⁺ замещает катионы кобальта. Аналогичная тенденция фиксируется и для мод с максимумами при 483 и 522 см⁻¹ [51, 52]. В спектре комбинационного рассеяния исследуемого покрытия (рис. 5в) присутствуют пять характеристических линий с максимумами при 190, 465, 510, 601 и 1078 см⁻¹, соответствующие колебаниям активных рамановских мод F_{2g} , E_g , F_{2g} , A_{1g} и 2LO, а их положение свидетельствует о формировании целевой структуры шпинели покрытия NiCo₂O₄ [53, 54].

По данным РЭМ (рис. 6), напечатанное покрытие является нанодисперсным, характеризуется однородной микроструктурой и не имеет суще-



Рис. 4. Микроструктура оксида состава NiCo₂O₄ по данным растровой (а) и просвечивающей (б) электронной микроскопии.



10 20 30 40 50 60 70 80 30 32 34 36 38 40 42 44 46 2θ, град 2θ, град 2θ, град 2θ, град 2θ, град 20, год 20, град 20, гр

Рис. 5. Рентгенограммы (а, б) и спектры комбинационного рассеяния (в) покрытия $NiCo_2O_4$, напечатанного на поверхности специализированного $Pt/Al_2O_3/Pt$ -чипа.



Рис. 6. Микроструктура покрытия, напечатанного на поверхности специализированного Pt/Al₂O₃/Pt-чипа (по данным PЭM).

ственных дефектов в виде разрывов или отслоений. Результаты анализа покрытия, проведенного в режиме контраста по среднему атомному номеру, свидетельствуют об отсутствии примесных включений, которые могли бы негативно влиять на его функциональные характеристики. Как видно из микрофотографий, форма и средний размер частиц покрытия после печати и последующей термообработки практически полностью совпадают с характеристиками соответствующего порошка.

(a)

♦ NiCo₂O₄

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенной работы изучен процесс получения нанопорошка состава NiCo₂O₄ с помощью метода программируемого совместного химического осаждения гидроксидов металлов. Исследован процесс трансформации промежуточного продукта в целевой оксид с помощью синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что выбранные условия синтеза и последующей дополнительной термической обработки позволяют получить нанокристаллический (средний размер ОКР ~14 нм, средний размер частиц ~16 нм) оксид, характеризующийся иерархической организацией составляющих его частиц. С использованием полученного нанопорошка сформирована устойчивая дисперсная система, подходящая по своим реологическим характеристикам в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати покрытия NiCo₂O₄ на поверхности специализированных Pt/Al₂O₃/Ptчипов. Установлено, что напечатанное покрытие не имеет существенных дефектов в виде разрывов, отслоений или примесных включений, материал подложки не оказывает влияния на химический состав покрытия, а размер и форма его частиц практически полностью соответствуют аналогичным характеристикам для нанопорошка.

По результатам проведенного исследования можно предположить, что технология программируемого синтеза и печати может быть эффективно использована при создании различных нанокристаллических компонентов суперконденсаторов планарного типа или газовых сенсоров. Преимущества рассмотренного подхода сочетают автоматизацию как процесса синтеза нанопорошков требуемого химического состава, так и этапа нанесения соответствующих покрытий с использованием чернил на основе полученных наночастиц, обеспечивая воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-1749.2022.1.3 (в части синтеза и анализа нанопорошков методами синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии), а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта "Разработка функциональных материалов с управляемыми электрическими, хеморезистивными и каталитическими свойствами для создания сенсорных микросистем с применением методов печатной электроники" (государственный контракт № 075-03-2022-107, идентификатор проекта 0714-2021-0007) (в части формирования покрытий с помощью микроплоттерной печати).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Изучение микроструктуры и фазового состава образцов методами РЭМ и РФА выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- González A., Goikolea E., Barrena J.A. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 58. P. 1189. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249
- Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // J. Power Sources. 2006. V. 157. № 1. P. 11. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065
- 3. *Li D., Gong Y., Wang M. et al.* // Nano-Micro Lett. 2017. V. 9. № 2. P. 16. https://doi.org/10.1007/s40820-016-0117-1

- 4. Wang H., Casalongue H.S., Liang Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 21. P. 7472. https://doi.org/10.1021/ja102267j
- Wu C., Lu X., Peng L. et al. // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 1. P. 2431. https://doi.org/10.1038/ncomms3431
- Santhosh G., Nayaka G.P., Bhatt A.S. // J. Alloys Compd. 2022. V. 899. P. 163312. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163312
- Liu Y., Ma Z., Xin N. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 601. P. 793. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.095
- Islam M., Ali G., Jeong M.G. et al. // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. № 10. P. 15036. https://doi.org/10.1002/er.6782
- Hassanpoor S., Aghely F. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 58. P. 35235. https://doi.org/10.1039/d0ra07620a
- Chen S., Huang D., Liu D. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 291. P. 120065. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120065
- Pang M.J., Jiang S., Long G.H. et al. // RSC Adv. 2016.
 V. 6. № 72. P. 67839. https://doi.org/10.1039/C6RA14099H
- Guo H., Liu L., Li T. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. № 10. P. 5491. https://doi.org/10.1039/C4NR00930D
- 13. *Zheng C., Cao C., Chang R. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 8. P. 6268. https://doi.org/10.1039/C5CP07997G
- Acharya J., Ko T.H., Seo M.-K. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 564. P. 65. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.098
- 15. *Ma X., Wang Z., Wang Z. et al.* // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 24. P. 245604. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac5ca3
- 16. He S., Chai J., Lu S. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 10. P. 6195. https://doi.org/10.1039/C9NR10899H
- Khan A.S., Pan L., Farid A. et al. // Nanoscale. 2021. V. 13. № 27. P. 11943. https://doi.org/10.1039/D1NR00949D
- Nazim M., Kim J.H., Lee H.-Y. et al. // Langmuir. 2021. V. 37. № 44. P. 12929. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01999
- Cui Z., He S.-A., Liu Q. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 20. P. 6876. https://doi.org/10.1039/C9DT04936C
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1475. https://doi.org/10.1134/S0036023619120167
- 21. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1753. https://doi.org/10.1134/S0036023619140080
- 22. Simonenko N.P., Simonenko T.L., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1758. https://doi.org/10.1134/S0036023619140092
- 23. Joshi R.K., Schneider J.J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 15. P. 5285. https://doi.org/10.1039/c2cs35089k

- 24. Yu Z., Tetard L., Zhai L. et al. // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. № 3. P. 702. https://doi.org/10.1039/C4EE03229B
- 25. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459. https://doi.org/10.1134/S003602362004018X
- 26. Liu W., Lu C., Wang X. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 2. P. 1528. https://doi.org/10.1021/nn5060442
- Wu Z., Parvez K., Feng X. et al. // Nat. Commun. 2013.
 V. 4. № 1. P. 2487. https://doi.org/10.1038/ncomms3487
- Beidaghi M., Wang C. // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. № 21. P. 4501. https://doi.org/10.1002/adfm.201201292
- 29. Cai J., Lv C., Watanabe A. // Nano Energy. 2016. V. 30. P. 790. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.017
- Wang Y.-F., Shi-Yi, Bian S.-W. // Mater. Today Proc. 2019. V. 16. P. 1448. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.322
- Li R.-Z., Peng R., Kihm K.D. et al. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. № 4. P. 1458. https://doi.org/10.1039/C5EE03637B
- *Zhu C., Liu T., Qian F. et al.* // Nano Lett. 2016. V. 16. № 6. P. 3448. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04965
- Sundriyal P., Bhattacharya S. // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 3. P. 1876. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02006
- 34. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1416. https://doi.org/10.1134/S0036023621090138
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 588. P. 209. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052
- Simonenko N.P., Kadyrov N.S., Simonenko T.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1283. https://doi.org/10.1134/S0036023621090126
- Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984
- 39. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 15. P. 22401. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.252

- 40. *Bae S., Kim H., Lee Y. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. № 8. P. 574. https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132
- 41. Zhang C.J., Kremer M.P., Seral-Ascaso A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 9. P. 1705506. https://doi.org/10.1002/adfm.201705506
- 42. *Jost K., Stenger D., Perez C.R. et al.* // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. № 9. P. 2698. https://doi.org/10.1039/c3ee40515j
- 43. Simonenko N.P., Fisenko N.A., Fedorov F.S. et al. // Sensors. 2022. V. 22. № 9. P. 3473. https://doi.org/10.3390/s22093473
- 44. Zang Z., Tang X., Liu X. et al. // Appl. Opt. 2014. V. 53. № 33. P. 7868. https://doi.org/10.1364/AO.53.007868
- 45. Sobolewski P., Goszczyńska A., Aleksandrzak M. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 1508. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.151
- 46. *Abargues R., Rodriguez-Canto P.J., Albert S. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 5. P. 908. https://doi.org/10.1039/C3TC31596G
- 47. Vidhya M.S., Ravi G., Yuvakkumar R. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 33. P. 19410. https://doi.org/10.1039/D0RA01890B
- 48. He G., Wang L., Chen H. et al. // Mater. Lett. 2013. V. 98. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.035
- 49. Su X., Gao C., Cheng M. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 99. P. 97172. https://doi.org/10.1039/C6RA20361B
- Hadjiev V.G., Iliev M.N., Vergilov I. V// J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. № 7. P. L199. https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007
- 51. Windisch C.F., Exarhos G.J., Owings R.R. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 10. P. 5435. https://doi.org/10.1063/1.1699505
- Umeshbabu E., Rajeshkhanna G., Justin P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 165. P. 235. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.023
- 53. Li D., Gong Y., Zhang Y. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 12903. https://doi.org/10.1038/srep12903
- 54. Li D., Gong Y., Wang M. et al. // Nano-Micro Lett. 2017. V. 9. № 2. P. 1. https://doi.org/10.1007/s40820-016-0117-1

_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ _ И НАНОМАТЕРИАЛЫ _

УДК 546.161

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭПР ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

© 2022 г. М. Н. Бреховских^{а,} *, С. Х. Батыгов^b, Л. В. Моисеева^b, П. Н. Васильев^a, В. В. Глушкова^a, Н. Н. Ефимов^a

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

> *e-mail: mbrekh@igic.ras.ru Поступила в редакцию 22.04.2022 г. После доработки 05.05.2022 г. Принята к публикации 10.05.2022 г.

Синтезированы фторцирконатные стекла, в том числе с частичным замещением фтора хлором в составе, легированные MnO_2 и K_2MnF_6 , и исследованы их оптическое поглощение и спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Анализ данных ЭПР показал отсутствие в исследованных образцах изолированных ионов Mn^{4+} . Показано, что спектры поглощения принадлежат ионам Mn^{2+} и Mn^{3+} , которые образуются в результате восстановления ионов Mn^{4+} , введенных с активаторами MnO_2 и K_2MnF_6 . Обнаружено, что при замещении фтора хлором увеличивается относительная концентрация Mn^{3+} в стекле.

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, ионы марганца, оптическое поглощение, ЭПР **DOI:** 10.31857/S0044457X2260061X

введение

Одной из актуальных проблем в области создания люминофоров является разработка эффективных и стабильных люминофоров красного цвета свечения для коррекции цвета излучения светодиодных источников белого света [1]. Известно, что ионы Mn⁴⁺ в октаэдрическом окружении лигандов испускают узкополосную люминесценцию в красной области спектра [2–13], и красные люминофоры, активированные ионами Mn⁴⁺, считаются одними из наиболее перспективных для применения в таких источниках. В качестве люминофоров предложены, например, некоторые фторидные матрицы (K_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , Na₂GeF₆), имеющие максимум спектра излучения ионов марганца в оптимальной для красного люминофора области спектра ~630 нм. Однако такие фторидные матрицы имеют ряд недостатков, а именно: чувствительность к повышенной температуре, высокой влажности и большой интенсивности возбужлающего излучения [3-10]. Можно ожидать, что фторцирконатные стекла, нашедшие широкое применение в радиационной лазерной технике в качестве матрицы для ионов РЗЭ, будут обладать более высокой стабильностью, чем такие кристаллические соединения. Кроме того, многокомпонентные стекла позволяют регулировать состав в широких пределах,

что дает возможность плавно изменять цвет излучения люминофора. Для переходных металлов характерны разные степени окисления, что отражается в различии оптических свойств материалов на их основе. Примесные ионы марганца могут встраиваться в матрицы в разных валентных состояниях, что обусловлено условиями синтеза, наличием соактиваторов и их концентрацией, а также другими причинами, при этом в одной и той же матрице могут сосуществовать ионы активатора в разных степенях окисления [11-13]. ЭПР-спектроскопия является наиболее чувствительным и точным методом, позволяющим однозначно определить степень окисления магнитоизолированных ионов в матрицах различной природы [14, 15]. Ранее было показано, что в спектре люминесценции фторцирконатного стекла наблюдается зеленая полоса излучения с максимумом при 545 нм, которая при введении хлора смещается в красную область вплоть до 620 нм в стекле, в котором BaF₂ полностью замещен на BaCl₂ [16-18].

Цель настоящей работы — исследование методами оптической и ЭПР-спектроскопии зарядового состояния ионов марганца во фторцирконатных и фторидхлоридных цирконатных стеклах, легированных MnO₂ и K₂MnF₆.

№ образца		Легирующий компонент, мол. %		
		MnO ₂	K_2MnF_6	
1	$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.01		
2	$55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$		0.01	
3	$55.8 ZrF_4 \cdot 14.4 BaCl_2 \cdot 6 LaF_3 \cdot 3.8 AlF_3 \cdot 20 NaF$		0.01	
4	$55.8 \text{ZrF}_4 \cdot 14.4 \text{BaCl}_2 \cdot 6 \text{LaF}_3 \cdot 3.8 \text{AlF}_3 \cdot 20 \text{NaF}$	0.01		
5	$55.8 ZrF_4 \cdot 14.4 BaCl_2 \cdot 6 LaF_3 \cdot 3.8 AlF_3 \cdot 20 NaF$	0.001		
6	$58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.3		
7	$58ZrF_4 \cdot 20 \text{ BaCl}_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$	0.3		

Таблица 1. Составы легированных образцов стекол

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Фторцирконатные стекла состава $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ и 55.8ZrF₄ · 14.4BaF₂ · 6LaF₃ · 3.8AlF₃ · 20NaF (ZBLAN) и фторидхлоридные цирконатные (ZBLAN(Cl)) стекла с полным замещением BaF₂ на BaCl₂ получали сплавлением исходных фторидов и хлоридов при 850-900°С в атмосфере аргона. Ионы марганца вводили в виде MnO₂ и К₂МnF₆. Для синтеза стекол использовали следующие исходные вещества: ZrF₄ (Sigma-Aldrich, 99.9%); BaF₂ (Lanhit Ltd., 99.998%); LaF₃ (Lanhit Ltd., 99.99%); AlF₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%); NaF (Merck, 99.99%); BaCl₂ (Sigma-Aldrich, 99.9%); MnO_2 (Lanhit Ltd., 99.9%); K_2MnF_6 . Соединение К₂МnF₆ получали по методике, описанной в [19]. Приготовленную смесь компонентов загружали в сухом боксе в тигли из стеклоуглерода, которые затем помещали в кварцевый реактор, заполненный осушенным аргоном. Реактор с шихтой выдерживали при 150°С для удаления сорбированной воды как из шихты, так и из тиглей, а затем при 500°С для спекания исходной смеси, далее образцы нагревали до температуры синтеза и выдерживали 30-40 мин, после чего охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Полученные образцы стекол отжигали при 260-270°С (3-5 ч) во избежание растрескивания. Составы синтезированных стекол приведены в табл. 1. Для оптических исследований были изготовлены образцы диаметром 5 мм и толшиной 3 мм.

Спектры пропускания стекол измеряли на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне 300–600 нм при комнатной температуре. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Elexsys E-680X фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре, амплитуда модуляции 1–5 Гс, мощность СВЧ-излучения 2 мВт. Построение теоретических спектров ЭПР проводили с использованием пакета программ EasySpin [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭПР-спектроскопия

Для определения степени окисления ионов марганца образцы исследовали методом ЭПРспектроскопии в Х-диапазоне при комнатной температуре. На рис. 1, 2 приведены спектры ЭПР соответственно фторидных и фторидхлоридных стекол, легированных соединениями, содержашими марганец в степени окисления 4+ (табл. 1). Спектры ЭПР образцов 1-4 имеют вид, характерный для ионов марганца(II). Из рис. 1 и 2 видно, что спектры образцов 1 и 2, а также 3 и 4 (табл. 1) имеют попарно схожий вид, причем практически полное совпадение вида спектров ЭПР фторидных образцов 1 и 2 указывает на отсутствие влияния различия мольного состава стекла и вида активатора на степень окисления ионов марганца и их распределение в объеме стекла. Стоит также отметить значительную разницу в интенсивности спектров ЭПР. С учетом равных концентраций вводимых активаторов (0.01 мол. %), идентичных электропроводящих свойств всех образцов и, следовательно, схожего влияния введения образца в резонатор спектрометра на его добротность и соотношение сигнал/шум наблюдается существенно большая интегральная интенсивность спектров ЭПР ионов марганца в образцах фторидных (образцы 1, 2) стекол по сравнению с фторидхлоридными (образцы 3, 4) (рис. 1 и 2).

Сигнал в спектрах ЭПР образцов 1 и 2 при комнатной температуре расположен при значении $g \sim 2$ и представляет собой суперпозицию сигналов парамагнитных центров различной природы (рис. 1). На широкой огибающей экспериментального спектра ЭПР образцов 1 и 2 наблюдаются уширенные сигналы сверхтонкой структуры от взаимодействия неспаренных электронов с ядром ⁵⁵Mn (ядерный спин $I_{Mn} = 5/2$). В связи с отсутствием в исследуемых образцах других парамагнитных центров можно предположить, что широкая огибающая в спектрах этих образцов обусловлена уширенными сигналами



Рис. 1. Спектры ЭПР фторидных образцов $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF-0.01$ мол. % MnO₂ (1) и $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF-0.01$ мол. % K₂MnF₆ (2) при комнатной температуре в X-диапазоне (частота ~9.8 ГГц).

взаимодействующих ионов Mn²⁺/Mn⁴⁺, которые образуют кластеры [21, 22]. Под ионами марганца, входящими в состав магнитных кластеров, в данном случае понимаются ионы, расположенные на расстоянии, обеспечивающем достаточно сильные магнитные (диполь-дипольные и/или обменные) взаимодействия.

Спектры ЭПР изолированных ионов Mn²⁺ и Mn⁴⁺ существенно различаются в силу того, что ионы Mn²⁺ находятся в S-состоянии (имеют наполовину заполненную электронную оболочку S = 5/2) и для них характерны сигналы с $g \sim 2$, в то время как для ионов Mn^{4+} (S = 3/2) в связи с большим расщеплением в нулевом поле, сопоставимым или превышающим величину кванта сверхвысокой частоты, характерными являются сигналы в половинном магнитном поле $(g \sim 4)$ [14, 23]. Однако при наличии магнитных взаимодействий спектры ЭПР ионов Mn²⁺ и Mn⁴⁺ различить не удается в силу обменного сужения и эффективного усреднения расщепления в нулевом поле. Повидимому, магнитные взаимодействия в кластерах образцов 1 и 2 (табл. 1) достаточно сильны, что приводит к уширению сигналов тонкой/сверхтонкой структуры в спектре и не позволяет сделать однозначный вывод об определении степени окисления ионов марганца, образующих кластеры.

Построение теоретических спектров образцов 1 и 2 проводили, используя суперпозицию сигналов взаимодействующих ионов Mn²⁺/Mn⁴⁺, образующих кластеры, и изолированных ионов Mn²⁺, спектр которых описывается спиновым гамильтонианом с ромбическим искажением с учетом сверхтонкого взаимодействия:



Рис. 2. Спектры ЭПР фторидхлоридных образцов 55.8ZгF₄ · 14.4BaCl₂ · 6LaF₃ · 3.8AlF₃ · 20NaF, легированных 0.01 мол. % K₂MnF₆ (1) и 0.01 мол. % MnO₂ (2) при комнатной температуре в Х-диапазоне (частота ~9.8 ГГц).

$$\hat{H} = g\beta(\hat{S}_{x}H_{x} + \hat{S}_{y}H_{y} + \hat{S}_{z}H_{z}) + + D(\hat{S}_{z} - 1/3S(S+1)) + \hat{S}A\hat{I},$$
(1)

где g - g-фактор; β – магнетон Бора; \hat{S}_z , \hat{S}_x , \hat{S}_y – проекции оператора спина \hat{S} на оси координат (S = 5/2); H_x , H_y , H_z – проекции магнитного поля на оси координат; D – параметр расщепления в нулевом поле, A – параметр сверхтонкого расщепления, \hat{I} – оператор ядерный спин (I = 5/2).

Параметры спинового гамильтониана наилучшего соответствия теоретических спектров с экспериментальными приведены в табл. 2. Полученные параметры спектров ЭПР хорошо согласуются со значениями, полученными ранее для ионов Mn²⁺ в матрицах различной природы [21, 22, 24-28]. Как видно из данных табл. 2, имеет место существенное увеличение параметров расщепления в нулевом поле для образцов 3 и 4, что может отражать наличие более сильных искажений локального окружения ионов марганца(II) во фторидхлоридных стеклах. Последнее может быть следствием более неоднородного состава окружения ионов марганца, состоящего как из ионов фтора, так и из ионов хлора, в то время как для образцов 1 и 2 такое окружение может быть сформировано только ионами фтора. Незначительным количеством остаточных ионов кислорода в случае легирования MnO₂ можно пренебречь в силу малой концентрации легирующего компонента, содержащего кислород (0.01 мол. %).

Для определения влияния концентрации вводимого марганца на вид спектров ЭПР был дополнительно синтезирован образец с концентрацией 0.001 мол. % MnO₂ (образец 5, табл. 1). Интегральная интенсивность спектра ЭПР образца 5

Параметр	Образец							
параметр	1		2		3	4	4	5
Ионы Mn ²⁺	Изол.	Класт.	Изол.	Класт.	Изол.	Изол.	Изол.	Класт.
g	2.006	1.99	2.008	1.98	1.985 1.985 2.030	1.992 1.992 2.003	2.002	2.054
А, МГц (мТл)	271 (9.67)	_	267 (9.5)	_	243 (8.7)	243 (8.7)	270 (9.6)	_
<i>D</i> , МГц (см ⁻¹)	188 (0.006)	_	197 (0.007)	_	614 (0.020)	414 (0.014)	50 (0.002)	_
Конц., %	11	89	13	87	100	100	35	65

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР образцов 1-5

уменьшилась по сравнению с образцом 2 более чем в 10 раз, при этом соотношение ионов, формирующих кластеры, и изолированных ионов марганца заметно изменилось в сторону уменьшения концентрации ионов марганца, входящих состав кластеров (табл. 2, рис. 3).

На основании анализа данных ЭПР-спектроскопии вследствие отсутствия в спектрах образцов 1-5 сигналов в половинном поле ($g \sim 4$) можно сделать вывод о том, что в составе этих образцов отсутствуют изолированные ионы Mn⁴⁺, что не исключает их наличия в составе магнитных кластеров. Очевидно, ионы марганца восстанавливаются от Mn⁴⁺ в исходных легирующих добавках до меньших степеней окисления (Mn³⁺ и Mn²⁺) в исследуемых образцах вследствие окислительно-восстановительных процессов, происходящих при синтезе стекла. Заметно меньшая интегральная интенсивность спектров ЭПР образцов 3 и 4 указывает на тот факт, что во фторидхлоридных стеклах концентрация ионов Mn²⁺ меньше, чем во фторидных, это может быть связано с меньшей степенью восстановления ионов Mn^{4+} во фторидхлоридных стеклах. Таким образом, можно сделать вывод, что во фторидхлоридных стеклах ионы марганца переходят в состояние Mn^{3+} в значительно большей мере, чем во фторидных стеклах (образцы 1 и 2).

Оптическое поглощение

На рис. 4 представлены спектры поглощения образцов стекол 6 и 7 (табл. 1). В спектре фторидного стекла с MnO_2 (спектр *I*) видны слабые полосы с максимумами при 332 и 396 нм, связанные с переходами ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E(D)$ и ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{1}, {}^{4}E(D)$ в ионах Mn^{2+} , и широкая полоса с максимумом при 430 нм, связанная с переходом ${}^{5}E \rightarrow {}^{5}T_{2}$ в ионах Mn^{3+} . Ионы Mn^{4+} , введенные с MnO_2 , в процессе синтеза стекла почти полностью восстанавливаются до Mn^{2+} и Mn^{3+} . В спектре фторидхлоридного стекла полосы поглощения смещены в длинноволновую сторону по сравнению с соответствующими полосами во фторидном стекле, что



Рис. 3. Спектр ЭПР образца 5 (55.8 $ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF-0.001$ мол. % MnO₂) (1) и теоретический спектр (2), а также составляющие спектра в случае со свободными ионами Mn²⁺ (3) и кластерами Mn²⁺/Mn⁴⁺ (4).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 11 2022

Таблица 3.	Полосы	поглощения	марганца	в стеклах
------------	--------	------------	----------	-----------

Ион	Переход	Длина волны, нм		
		ZBLAN	ZBLAN(Cl)	
Mn ²⁺	${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E(D)$	332	357	
	${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{1}, {}^{4}E(D)$	396	423	
Mn ³⁺	${}^{5}E \rightarrow {}^{5}T_{2}$	430	475	



Рис. 4. Спектры поглощения $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF-0.3$ мол. % $MnO_2(1)$ и $58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF-0.3$ мол. % $MnO_2(2)$.

объясняется уменьшением силы кристаллического поля при замене фтора на хлор в составе стекла. Положение полос поглощения приведено в табл. 3. Относительная интенсивность полосы Mn^{3+} во фторидхлоридном стекле значительно выше, чем во фторидном стекле, что согласуется с данными ЭПР-спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что мольное соотношение компонентов матрицы стекла и вид вводимого активатора не влияют на спектры ЭПР фторцирконатных стекол и, следовательно, на качественное и количественное распределение ионов марганца в их объеме. Увеличение параметра расщепления в нулевом поле для фторидхлоридных образцов указывает на более сильные искажения локального окружения ионов марганца(II) во фторидхлоридных стеклах, что может быть следствием более неоднородного состава окружения ионов марганца, состоящего как из ионов фтора, так и из ионов хлора, в то время как во фторидных образцах такое окружение сформировано только ионами фтора. Данные ЭПР-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии изолированных ионов Mn⁴⁺ в синтезированных стеклах, что не исключает их наличия в составе магнитных кластеров. Уменьшение концентрации вводимого марганца уменьшает отношение ионов, формирующих кластеры, к изолированным ионам. По результатам анализа спектров ЭПР и поглощения можно сделать вывод о том, что частичное замещение в стеклах фтора на хлор приводит к увеличению концентрации марганца в степени окисления 3+.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИОФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00407П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Li Y., Qi S., Li P. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 38318. https://doi.org/10.1039/C7RA06026B
- 2. *Zhou Z., Zhou N., Xia M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 39. P. 9143. https://doi.org/10.1039/C6TC02496C
- 3. *Xu Y.K., Adachi S.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 1. P. 013525. https://doi.org/10.1063/1.3056375
- 4. *Hoshino R., Nakamura T., Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. № 3. P. R37. https://doi.org/10.1149/2.0151603jss
- Chen D., Zhou Y., Zhong J. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 89. P. 86285. https://doi.org/10.1039/C6RA19584A
- *Zhu H.H., Lin C.C., Luo W.Q. et al.* // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4312. https://doi.org/10.1038/ncomms5312
- Wei L.L., Lin C.C., Fang M.H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 8. P. 1655. https://doi.org/10.1039/C4TC02551B

- Oh J.H., Kang H., Eo Y.J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 3. P. 607. https://doi.org/10.1039/C4TC02042A
- 9. *Jin Y., Fang M.H., Grinberg M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 18. P. 11194. https://doi.org/10.1021/acsami.6b01905
- 10. *Tang F, Su Z.C., Ye H.G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 40. P. 9561. https://doi.org/10.1039/C6TC02737G
- 11. *Rakhimov R.R., Wilkerson A.L., Loutts G.B. et al.* // Solid State Commun. 1998. V. 108. № 8. P. 549. https://doi.org/10.1016/S0038-1098[98]00403-7
- 12. Zhydachevskii Ya., Kamińska I., Fronc K. et al. // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 125. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.05.011
- Зыкин М.А., Аминов Т.Г, Минин В.В., Ефимов Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [*Zy-kin M.A., Aminov T.G., Minin V.V., Efimov N.N. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. Р. 113. https://doi.org/10.1134/S0036023621010137] https://doi.org/10.31857/S0044457X2101013X
- Abramov P.A., Akhmetova M.M., Romanova T.E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 473. P. 268. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.012
- 15. *Rogulis U., Fedotovs A., Antuzevics A. et al.* // Acta Phys. Pol., A. 2018. V. 133. № 4. P. 785. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.785
- Buñuel M.A., Alcalá R., Cases R. // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. № 41. P. 9343. https://doi.org/10.1063/1.476854
- 17. Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 11. Р. 1185. [Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1254.] https://doi.org/10.1134/S0020168519110025

- Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V. et al. // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. P. 1900457. https://doi.org/10.1002/pssb.201900457
- 19. Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V. et al.// Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 887. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.040
- Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42. https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013
- 21. Erdem E., Drahus M., Eichel R.A. et al. // Ferroelectr. 2008. V. 363. № 1. P. 39. https://doi.org/10.1080/00150190802014396
- 22. Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. Р. 1577. [Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1491.] https://doi.org/10.1134/S0036023621100028
- Dale B.W., Buckley J.M., Pope M.T. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 301. https://doi.org/10.1039/J19690000301
- 24. Ikushima H., Hayakawa S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 27. P. 414. https://doi.org/10.1143/JPSJ.27.414
- 25. *Hennings D., Pomplun H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 12. P. 527. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10802.x
- 26. Hennings D. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 5237.
- 27. *Klotzsche G., Windsch W., Wojcik K.* // Ferroelectrics Letters Section. 1993. V. 15. № 5. P. 115. https://doi.org/10.1080/07315179308204247
- Molak A., Wojcik K. // Ferroelectrics Letters Section. 1992. V. 125. № 1. P. 349. https://doi.org/10.1080/00150199208017092

____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.814-31+546.057

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ SiO₂-АЭРОГЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ Ві₄Ge₃O₁₂

© 2022 г. В. О. Веселова^{*a*, *</sub>, О. М. Гайтко^{*a*}, Н. А. Сипягина^{*b*}, В. Д. Володин^{*c*}, С. А. Лермонтов^{*b*}, А. В. Егорышева^{*a*}}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный проезд, 1,

Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^сИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ibvarvara@vandex.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022 г. После доработки 20.04.2022 г. Принята к публикации 27.04.2022 г.

Впервые показана возможность получения прозрачных сцинтилляционных композитных материалов на основе SiO₂-аэрогелей с наполнителем из Bi₄Ge₃O₁₂. Исследовано влияние катализаторов гелирования (HF, гидроксид аммония) и растворителей (метанол, изопропанол, ацетон, метилцеллозольв, метиллактат), а также условий сверхкритической сушки (CO₂, спирты) на прозрачность и текстурные свойства SiO₂-аэрогелей. Разработана методика диспергирования Bi₄Ge₃O₁₂ в прозрачных аэрогелях на основе SiO₂ и синтезированы композитные материалы, содержащие Bi₄Ge₃O₁₂ различной морфологии. Изучение сцинтилляционных свойств полученных образцов показало их полное соответствие свойствам монокристаллов Bi₄Ge₃O₁₂.

Ключевые слова: золь-гель метод, сверхкритические технологии, композитные материалы, сцинтилляция

DOI: 10.31857/S0044457X22100464

введение

Сцинтилляторы как детекторы ионизирующего излучения прочно вошли в повседневную жизнь человека. Широкий спектр выполняемых с их помощью задач определяет большое разнообразие существующих в настоящее время сцинтилляционных материалов [1], от антрацена, трансстильбена [2] до галогенидов лантана, активированных церием [3], и вольфрамата кадмия CdWO₄ [4]. Несомненными преимуществами, которые делают сцинтиллятор более универсальным, являются термическая, механическая и радиационная стойкость, высокий световыход, полоса излучения в видимой области спектра. Все эти свойства присущи ортогерманату висмута Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) [5–9]. Необходимо добавить, что в современных приборах используются позиционночувствительные детекторы на основе матриц фотоприемников, разрешающая способность которых ограничивается радиационной длиной сцинтиллятора (толщиной слоя, в которой излучение поглощается в e paз). ВGO имеет один из самых высоких $Z_{3\phi}$ среди известных сцинтилляторов, что обеспечивает эффективное поглощение излучения в тонком слое. Особое значение для создания высокочувствительных детекторов с высокой скоростью счета событий имеют малые времена высвечивания. Использование BGO в высокодисперсном состоянии позволяет более чем на порядок улучшить временные характеристики сцинтиллятора по сравнению с монокристаллическим и получить материал с постоянной времени высвечивания $\tau = 11-50$ нс [10]. Короткие времена затухания и отсутствие послесвечения в совокупности со всеми вышеперечисленными свойствами делают высокодисперсный ортогерманат висмута одним из наиболее перспективных материалов для создания на его основе миниатюрных детекторов рентгеновских и позитронноэмиссионных томографов.

Одной из возможных областей применения высокодисперсного BGO является детектирование слабых потоков ионизирующих излучений в задачах радиоэкологии и радиомедицины. Необходимость использования широкого входного окна детектирующей системы для увеличения телесного угла детектирования требует создания тонких сцинтилляционных слоев неограниченной площади. Материалом для подобных слоев могут служить композиты, содержащие высокодисперсный кристаллический сцинтиллятор. Подобные композитные материалы принимают форму и размер кюветы, в которой готовятся, но после отвердевания используются без нее.

Работы, посвященные разработке подобных материалов, немногочисленны из-за многоплановости такой задачи, однако подчеркивают перспективность обозначенного подхода. Например, в работе [11] исследованы свойства нанокомпозитов на основе квантовых точек СdTe, равномерно распределенных в полимерной матрице поливинилового спирта. Авторы подчеркивают, что частицы нанометрового размера, в том числе квантовые точки, в прозрачной полимерной матрице демонстрируют значительно более высокое пространственное разрешение, чем частицы люминофора микронного размера в керамических детекторах.

Особый интерес вызывает возможность создания композитных материалов, где в качестве матрицы выступает SiO₂-аэрогель. Низкий коэффициент оптического поглощения делает его идеальной матрицей для различных оптических применений. Поскольку во время процессов поликонденсации и сверхкритической сушки образуется трехмерная сетка аэрогеля, представляется логичным вводить нанокристаллический наполнитель на стадии гелеобразования. Однако это может усложнить процесс и сильно повлиять на свойства аэрогеля, в первую очередь на его микроструктуру [12]. Необходимо помнить, что высокие температура и давление сверхкритической сушки могут не только ускорить или инициировать определенные химические процессы, но и дезактивировать наночастицы. Однако на примере кремниевого аэрогеля, легированного наночастицами NaYF₄ [13], показано, что влияние может быть не только отрицательным, но и положительным. С одной стороны, присутствие наночастиц приводит к уменьшению площади внутренней поверхности и увеличению размера пор, с другой положение полос высвечивания фторида изменяется, но изолирование наночастиц приводит к увеличению световыхода за счет увеличения вклада отдельных частиц. Аналогичный эффект увеличения световыхода, а также повышения термо-, водо- и фотостабильности наблюдался для композита SiO₂аэрогель — наночастицы CsPbBr₃ и CsPbBrI₂, допированные кальцием [14].

Авторы [15] использовали в качестве наполнителя коммерческий порошок La_2O_2S : Eu. Показано, что SiO₂-матрица не влияет на спектральные и термические свойства люминофора. Несомненным преимуществом таких композитов является их биосовместимость и биостабильность, позволяющие их использовать *in vitro* и *in vivo*. В [16] показано, что такие композиты могут служить в качестве каркаса имплантатов, в который прорастают клетки. Это позволяет неинвазивно и оперативно визуализировать *in vivo* процессы их деградации, что особенно важно в случае биоразлагаемых имплантатов с контролируемым временем высвобождения.

Использование SiO₂-аэрогелей в качестве носителя наночастиц находит применение и в процессах фотокаталитической очистки воды или разложения красителей. С одной стороны, высокая пористость аэрогеля увеличивает площадь контакта с фотокатализатором, с другой — SiO₂-матрица удерживает наночастицы от вымывания, предотвращая загрязнение раствора и включение дополнительной стадии фильтрации в процесс [17].

Большая удельная поверхность и высокая пористость композитных материалов на основе аэрогеля также важны при создании эффективных детекторов низкоэнергетического В-излучения. Примером такого 3D-пористого сцинтиллятора может служить композит SiO₂-аэрогель-наночастицы Y₃Al₅O₁₂ : Се [18]. Исследуемая жидкость, содержащая источник ионизирующего излучения, пропитывает материал; эффективное улавливание β-частиц, пробег которых мал, происходит благодаря высокоразвитой площади поверхности композита. Это находит применение при исследовании радиационного фона морской воды [19] в акваториях, местах захоронения подводных потенциально опасных объектов и районах нефтегазодобычи на морском шельфе. Такие измерения в реальных условиях значительно эффективнее, чем взятие проб и их измерение в лабораторных условиях. Такой же принцип пропитки композита аэрогель-люминофор жидкостью или газом, содержащим β-источник, предлагается использовать для создания автономных радиолюминесцентных источников света для самолетов, подводных лодок и кораблей, космического применения и других случаев, когда подача электроэнергии затруднена или невозможна [20, Поскольку в таком композите излучение происходит не с поверхности, а из всего объема, он характеризуется большей светоотдачей по сравнению с классическими радиолюминесцентными источниками.

Данная работа посвящена созданию сцинтиллирующего композита SiO_2 -аэрогель—BGO. Приведены результаты исследования влияния условий синтеза на прозрачность и текстурные свойства SiO_2 -аэрогелей, установлены оптимальные параметры для диспергирования $Bi_4Ge_3O_{12}$ в аэрогелях, а также изучены сцинтилляционные свойства полученных образцов.

№ п/п	Рис.	Катализатор гелирования, мл (моль)	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
1	1a	HF 0.024 (5×10^{-4})	0.23	970
2	16	HF 0.012 (2.5×10^{-4})	0.30	910
3	1в	$NH_4OH 0.056 (5 \times 10^{-4})$	0.13	360
4	1г	$NH_4OH 0.028 (2.5 \times 10^{-4})$	0.18	500

Таблица 1. Аэрогели, синтезированные с использованием различных катализаторов гелирования, в качестве растворителя использован изопропанол

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовали изопропанол (99.5+%, Acros), метанол (99.9%, Acros), метилцеллозольв (99.5+%, Acros), ацетон (99.9%, Acros), (-)-L-метиллактат (98%, оптическая чистота 97%, Aldrich), тетраметоксисилан (99%, Acros), аммиак водный (ос. ч. 23-5, Сигма Тек), HF (40%-ный водный раствор, Acros), Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (ЛабТех, ч. д. а.), GeO₂ (Aldrich, 99.98%), мочевину (ХимМед, ч. д. а.).

Получение высокодисперсных порошков BGO. Порошки-наполнители получали с использованием трех различных методик: гидротермальномикроволнового синтеза (ГТМВ), синтеза в расплаве солей (СРС) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Подробное описание методик синтеза приведено в статьях [10, 22, 23].

Получение золей SiO₂. Навеску 0.7 г (4.7 × × 10⁻³ моль) тетраметоксисилана растворяли в 1.08 мл изопропанола или другого растворителя (метанол, метилцеллозольв, ацетон, метиллактат). В полученный раствор добавляли 0.34 мл воды с катализатором гидролиза. В качестве катализатора гидролиза использовали НF или гидроксид аммония. Концентрации катализатора гелирования приведены в табл. 1.

Получение композитных лиогелей. Для создания устойчивой суспензии BGO полученный ранее SiO₂-золь перемешивали в течение 13 мин на магнитной мешалке (до достижения оптимальной густоты) и затем вносили необходимую навеску (1 вес. %) BGO. Полученную суспензию помещали в полипропиленовые контейнеры и через 1 мин в них образовывался гель.

Полученные гели старили в течение 1 сут. Затем гели промывали изопропанолом 1 раз в день в течение 5 дней с целью удаления из пор остатков воды и непрореагировавших соединений. Аналогично получали гели без добавления BGO для предварительной оценки прозрачности получаемых аэрогелей.

Сверхкритическая сушка. Сушку проводили в сверхкритическом CO_2 на установке, состоящей из насоса высокого давления Supercritical 24 (SSI,

США), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, США). Образцы гелей промывали жидким CO_2 в течение 2 ч при температуре 20°С и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°С и промывали образец сверхкритическим CO_2 в течение 2–2.5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного. Автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Методы анализа. Фазовый состав синтезированных порошков BGO подтверждали методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр и детектор Lynxeye). Оценку удельной поверхности порошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 по модели Брунауэра-Эммета-Теллера по пяти точкам в интервале парциальных давлений азота 0.05-0.20. В качестве газа-носителя использовали гелий (марка А). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия (1 атм) при 200°С в течение 35 мин. Морфологию полученных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 (увеличение до 9×10^5 , ускоряющее напряжение 1 кВ).

Оценка спектрально-люминесцентных характеристик аэрогелей. Кинетику сцинтилляции композитов исследовали в камере с диффузно отражающими стенками диаметром 40 и высотой 15 мм, дном которой служил фотокатод ФЭУ. Образец помещали непосредственно на поверхность фотокатода. Облучение осуществляли γ-излучением источника ¹³⁷Cs (662 кэВ), расположенного снаружи камеры.

Спектры рентгенолюминесценции регистрировали при комнатной температуре на спектрометре FSD-10 (ООО "Optofiber") при возбуждении излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом (U = 35 kB, I = 30 мA).



Рис. 1. Аэрогели, полученные в условиях, описанных в табл. 1, 2. Сушку проводили в сверхкритическом CO₂ при температуре 50°С и давлении 15 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления оптимальных условий синтеза аэрогелей было исследовано влияние на их прозрачность и текстурные свойства таких параметров, как состав катализатора гелирования, растворителя и условия сверхкритической сушки. Для получения SiO₂-гелей были выбраны два катализатора: HF и гидроксид аммония. Основные текстурные характеристики аэрогелей, синтезированных с использованием различных катализаторов гелирования, приведены в табл. 1. На рис. 1 представлены фотографии полученных аэрогелей. Аэрогели, синтезированные с использованием HF, отличаются большей прозрачностью, высокими значениями плотности и удельной поверхности. Дополнительным параметром оценки выступает высокая вязкость исходного золя, являющаяся необходимым условием равномерного распределения частиц BGO в объеме композита. Наилучшими характеристиками обладает образец, приведенный на рис. 1а. Данный состав (табл. 1, № 1) выбран как стандарт для дальнейших исслелований.

Для установления влияния растворителя на свойства SiO₂-аэрогелей помимо изопропанола рассматривали метанол, метилцеллозольв (2-метоксиэтанол), ацетон и L-метиллактат. Как видно из табл. 2, растворитель существенным образом влияет на величину удельной поверхности аэрогелей, при этом плотность аэрогелей практически не меняется. Исключением является ацетон, при использовании которого плотность аэрогеля увеличивается в 1.5 раза. Наилучшей прозрачностью обладает образец, приведенный на рис. 1ж, полученный с использованием HF в качестве катализатора и ацетона в качестве растворителя.

Параметры высушивания полученных гелей также могут влиять на их текстурные характеристики. Ранее было показано, что сушка при температурах несколько ниже критической позволяет синтезировать монолитные материалы, обладающие улучшенными текстурными характеристиками (удельной поверхностью и пористостью) по сравнению с аэрогелями, получаемыми традиционным методом сверхкритической сушки [24]. Сверхкритическая температура для изопропанола рав-

Таблица 2. Аэрогели, синтезированные с использованием различных растворителей гелирования, катализатор гелирования – HF

№ п/п	Рис.	Растворитель	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
1	1a	Изопропанол	0.23	970
5	1д	Метанол	0.23	670
6	1e	Метилцеллозольв	0.22	630
7	1ж	Ацетон	0.31	860
8	13	Метиллактат	0.20	660



Рис. 2. Аэрогели, полученные в условиях сушки в изопропаноле при температуре ниже сверхкритической – 205°С (а), равной сверхкритической – 235°С (б) и выше сверхкритической – 265°С (в).

на 235°С. На рис. 2 показаны аэрогели, высушенные при температурах ниже, выше и равных сверхкритической. Оказалось, что при температурах 235 и 265°С можно получить монолитные образцы, но эти аэрогели мутные, что может затруднить дальнейшее исследование спектральными методами. Поэтому была выбрана сверхкритическая сушка в CO_2 , так как структура аэрогеля остается неизменной только после низкотемпературной сушки. Сушку проводили в сверхкритическом CO_2 при температуре 50°С и давлении 15 МПа.

В качестве наполнителя синтезированы порошки BGO с различной микроструктурой. Методом ГТМВ и СВС получены порошки BGO, состоящие из дендритов с размерами кристаллитов 100–200 нм (рис. 3а, 3б). В случае синтеза BGO из расплава эвтектической смеси NaCl/KCl получены квазисферические кристаллоподобные агрегаты размером 4–30 мкм, состоящие из отдельных кристаллитов размером 2–10 нм (рис. 3в).

Композиты — SiO_2 -аэрогели с наполнителем из BGO — синтезированы в присутствии ацетона (аналогично образцу на рис. 1ж). На рис. 4 приведены фотографии аэрогелей, содержащих частицы BGO, синтезированные различными методами. Наиболее прозрачными оказались композиты, содержащие частицы, полученные методами СРС и CBC.

Изучены сцинтилляционные свойства наиболее прозрачного композита, для которого в качестве порошка-наполнителя использовали BGO, синтезированный CBC-методом. Импульсы сцинтилляции BGO в аэрогеле характеризуются наличием быстрой (60 нс) и медленной (460 нс) компонент в соотношении (%) 98 : 2 (рис. 5а), т.е. не отличаются от характеристик порошка BGO, использованного в качестве наполнителя [23].

Полученный методом рентгенолюминесценции спектральный состав аэрогеля с наполнителем из BGO полностью соответствует спектру монокристального образца (рис. 56). Световыход можно оценить как ~1% от световыхода монокристалла, что совпадает с содержанием фазы BGO в аэрогеле. Полученные данные указывают на перспективность дальнейших исследований с







Рис. 3. Микрофотографии порошков BGO, синтезированных методами ГТМВ (а), СВС (б) и СРС (в).



Рис. 4. Аэрогели, содержащие порошки ВGO, синтезированные методами ГТМВ (а), СРС (б) и СВС (в).



Рис. 5. Сцинтилляционные свойства SiO₂-аэрогеля, содержащего 1 вес. % ВGO: а – кинетика высвечивания, б – спектр излучения.

целью синтеза композитов с увеличенным содержанием BGO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что по сравнению с керамикой и пленками композитные материалы BGO/SiO₂-аэрогели отличаются более сложной технологией изготовления, они имеют ряд бесспорных преимуществ, к которым можно отнести малый вес композитов и их прозрачность. Важной особенностью является способность работать в условиях высоких температур (вплоть до 600°С). Известно, что при этих температурах перекристаллизация SiO₂-аэрогелей еще не происходит, потеря величины удельной площади поверхности также не наблюдается. Таким образом, полученные материалы можно рассматривать как перспективный сцинтилляционный материал для экстремальных условий эксплуатации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (№ 1021071612848-9-1.4.3) и ИФАВ РАН (№ 0090-2019-0002). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Van Eijk C.W.E.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. A. 2003. V. 509. № 1–3. P. 17. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01542-0
- Yamato S., Yamaji A., Kurosawa S. et al. // Opt. Mater. (Amst.). 2019. V. 94. P. 58.
- https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.051
 3. McKigney E.A., Muenchausen R.E., Cooke D.W. et al. Hard X-Ray Gamma-Ray Detect. Phys. IX. 2007. P. 67061A.
 - https://doi.org/10.1117/12.737364
- Heemskerk J.W.T., Kreuger R., Goorden M.C. et al. // Phys. Med. Biol. 2012. V. 57. № 14. P. 4545. https://doi.org/10.1088/0031-9155/57/14/4545
- Weber M.J., Monchamp R.R. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 12. P. 5495. https://doi.org/10.1063/1.1662183
- Dieguez E., Arizmendi L., Cabrera J.M. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 4777. https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/24/021
- Peng K.C., Wang M.Z., Wang C.H. et al. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. A. 1999. V. 427. № 3. P. 524. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01446-6
- Gusev V.A., Kupriyanov I.N., Antsygin V.D. et al. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. A. 2001. V. 460. № 2-3. P. 457. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)01078-0
- 9. Santana G.C., De Mello A.C.S., Valerio M.E.G. et al. //
- J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 7. P. 2231. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1319-6
- 10. Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D. et al. // Adv. Powder Technol. 2021. V. 32. № 1. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.11.028
- Kang Z., Zhang Y., Menkara H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 18. P. 2011. https://doi.org/10.1063/1.3589366

- Carta D., Marras C., Loche D. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 5. P. 054702. https://doi.org/10.1063/1.4789479
- 13. Alattar A.M., Mohammed R.A., Alwazzan M.J. et al. // Opt. Mater. (Amst.). 2021. V. 118. № June. P. 111274. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111274
- 14. He Z., Liang X., Xiang W. // Chem. Eng. J. 2022. V. 427. P. 130964. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130964
- 15. *Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2017. V. 135. № February. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.01.045
- 16. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J. et al. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2015. V. 64. № 16. P. 823. https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1030652
- 17. *Du A., Zhou B., Zhang Z. et al.* // Materials (Basel). 2013. V. 6. № 3. P. 941. https://doi.org/10.3390/ma6030941
- Odziomek M., Chaput F., Dujardin C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 38. P. 32304. https://doi.org/10.1021/acsami.8b09229
- Eun S., Ryu J., Kim H. et al. // J. Environ. Manage. 2021. V. 297. № July. P. 113389. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113389
- 20. *Renschler C.L., Gill J.T., Walko R.J. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1993. V. 44. № 6. P. 629.
- 21. *Reed S.T., Ashley C.S., Brinker C.J. et al.* // Sol-Gel Opt. 1990. V. 1328. № 1990. P. 220. https://doi.org/10.1117/12.22561
- 22. Gaitko O.M., Veselova V.O., Volodin V.D. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 6. P. 648. https://doi.org/10.1134/S002016851806002X
- Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 12. P. 1250. https://doi.org/10.1134/S0020168519120148
- 24. Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461